

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.23.008

Mg²⁺、Ca²⁺对聚合氯化钛混凝去除天然有机物的影响

李 金¹, 张贤明¹, 聂煜东^{1,2,3}, 申 粤¹, 颜海燕¹, 耿媛媛¹

(1. 重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067; 2. 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; 3. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054)

摘 要: 制备了混凝剂聚合氯化钛(PTC),以含腐殖酸水样为处理对象,采用单因素实验研究 PTC投加量、pH、Mg²⁺和 Ca²⁺浓度等对 PTC 混凝去除天然有机物(NOM)的影响,并进一步通过响应面法分析以上4个因素对混凝效果的交互影响。在单因素实验中,最佳 PTC 投加量、pH、Mg²⁺和 Ca²⁺浓度分别为 20 mg/L、8、50 mg/L、50 mg/L;根据三维荧光光谱分析,Mg²⁺对 PTC 去除有机物的影响不大,而 Ca²⁺对其略有促进作用。通过响应面法计算得出,PTC 投加量、pH、Mg²⁺和 Ca²⁺浓度的最佳值分别为 40 mg/L、8.13、70 mg/L、30 mg/L,在此条件下进行实验,剩余浊度可达到 0.3 NTU 以下,UV₂₅₄和 TOC 去除率分别为 79.8%和 75.3%,与理论预测值无显著性差异;另外,有机物去除效果与无 Mg²⁺和 Ca²⁺存在时相比明显提高。进一步分析表明,在低 PTC 投加量下吸附电中和为主要混凝机理,在高 PTC 投加量下网捕卷扫为主要混凝机理。

关键词: 聚合氯化钛; 天然有机物; 水体硬度; 混凝; 响应面法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)23-0049-07

Effect of Mg²⁺ and Ca²⁺ on Removal of Natural Organic Matter by Coagulation with Polymeric Titanium Chloride

LI Jin¹, ZHANG Xian-ming¹, NIE Yu-dong^{1,2,3}, SHEN Yue¹, YAN Hai-yan¹,
GENG Yuan-yuan¹

(1. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment <Ministry of Education>, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Coagulant polymeric titanium chloride (PTC) was prepared. With the water containing humic acid as treatment object, the single factor experiment was used to study the effects of PTC dosage, pH, and concentrations of Mg²⁺ and Ca²⁺ on the removal of natural organic matter (NOM) by PTC coagulation, and the interaction effects of the above four factors on the coagulation performance were analyzed by response surface method. In the single factor experiment, the optimal parameters such as

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676037); 重庆市教委自然科学基金项目(KJ1600620); 重庆市科委基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0734); 教育部平台科技资助项目(fykf201905)

通信作者: 聂煜东 E-mail: nieyudong@126.com

dosage of PTC, pH and concentrations of Mg^{2+} and Ca^{2+} were 20 mg/L, 8, 50 mg/L and 50 mg/L, respectively. According to three-dimensional fluorescence spectrum analysis, Mg^{2+} had little effect on the removal of organic matter by PTC, while Ca^{2+} slightly improved it. Calculated by response surface analysis, the optimal dosage of PTC, pH and concentrations of Mg^{2+} and Ca^{2+} were 40 mg/L, 8.13, 70 mg/L and 30 mg/L, respectively. Under these conditions, the residual turbidity was no greater than 0.3 NTU, and the removal rates of UV_{254} and TOC were 79.8% and 75.3%, respectively, which were not significantly different from the theoretical predicted values. In addition, the removal efficiency of organic compounds was significantly improved compared with that without the presence of Mg^{2+} and Ca^{2+} . Further analysis showed that the main coagulation mechanism was adsorption and electric neutralization at low PTC dosage and sweeping at high PTC dosage.

Key words: polymeric titanium chloride; natural organic matter; water hardness; coagulation; response surface method

天然有机物(NOM)广泛存在于地表水体中,在水处理过程中,NOM的存在不仅会抑制铁、锰的去除,引起水体颜色、味道和气味的变化,而且NOM中的主要组分腐殖质等还是具有“三致”作用的消毒副产物的主要前驱物,严重影响用水安全^[1]。

混凝作为目前水处理中常用的方法之一,能够对水中有有机物和颗粒物进行有效的脱稳沉淀,但同时其混凝效率受多种因素影响。其中,混凝剂种类是决定混凝效率的第一要素,铝系、铁系及聚丙烯酰胺(PAM)等混凝剂由于较低的成本及良好的混凝效能而被广泛使用,但有研究证实,残留铝具有潜在神经毒性^[2],铁系混凝剂则会导致处理后的水样着色^[3],而PAM不仅具有神经毒性和致癌性,而且无法被微生物降解^[4]。钛系絮凝剂是一种来源广泛且具有良好生物适应性的新型絮凝剂,其对NOM的去除效果优于或相接近于传统混凝剂^[5],并具有更大的絮体粒径、强度和分形维数^[6],以及更短的水力停留时间,进而可以减少藻细胞破裂引起的胞内有机物和藻毒素的释放^[7]。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作为水体硬度的定量依据,广泛存在于各类水体中,其在混凝过程中能与生物絮凝剂形成架桥,起着不可忽视的作用^[8],但目前关于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对钛系混凝剂混凝过程的影响研究甚少。为此,笔者将以新型混凝剂聚合氯化钛(PTC)作为研究对象,以浊度、 UV_{254} 和TOC去除率作为评价指标,考察不同因素的变化对PTC混凝效能的影响,同时进一步通过三维荧光图谱分析 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度对PTC去除有机物的影响,并利用响应面法优化PTC

混凝沉淀工艺,以期为钛系混凝剂在实际水体处理中的应用提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂和仪器

四氯化钛(TiCl_4 , ≥99%)、氢氧化钠、盐酸、腐殖酸,以上试剂均为分析纯;高岭土。

混凝实验搅拌机;pH计;电子天平;数显恒温磁力搅拌器;便携式液体浊度仪;紫外可见分光光度计;总有机碳测定仪;荧光分光光度计;ZetaPALS电位分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 混凝剂的制备

采用微量滴定法制备PTC:在搅拌和冰浴条件下,取一定量 TiCl_4 逐滴加入到去离子水中,得到稀释后的 TiCl_4 溶液(20%),然后在剧烈的磁力搅拌下滴加5 mol/L的NaOH溶液,制成碱度为1.5的PTC,待溶液澄清透明后装入玻璃瓶,于4℃冰箱中保存。

1.2.2 水样的制备

腐殖酸-高岭土合成水样:称取定量的腐殖酸和NaOH溶于水中,磁力搅拌30 min,定容至1.0 L,得到1.0 g/L腐殖酸储备液;再称取5 g高岭土,加入800 mL去离子水,磁力搅拌30 min后添加去离子水至1 L,静沉30 min后,通过虹吸法吸取上清液500~600 mL,得到高岭土储备液;最后,通过加入腐殖酸和高岭土储备液,得到腐殖酸浓度为10 mg/L、浊度为 (10 ± 0.5) NTU的模拟水样。

1.2.3 混凝实验

在200 r/min下快搅30 s后投加一定量混凝剂,

快搅 1.5 min, 再在 40 r/min 下慢搅 15 min, 静置沉淀 30 min 后, 在水面下 1~2 cm 处取样检测。

浊度采用便携式浊度仪测定; UV₂₅₄ 采用紫外可见分光光度计测定, 测定前水样先过 0.45 μm 微孔滤膜; TOC 采用 TOC 分析仪测定; 有机物的三维荧光分布采用荧光分光光度计测定; Zeta 电位采用 ZetaPALS 电位分析仪测定。

1.2.4 单因素实验

单因素实验主要考察混凝剂投加量、原水初始 pH 及硬度对混凝效果的影响, 评价指标主要包括浊度、DOC、UV₂₅₄、pH 以及 Zeta 电位。

1.2.5 响应面优化设计建立

中心组合设计 (CCD) 由 Box 和 Wilson 首次提出, 是一种常用的过程分析和建模的实验设计技术。基于前期单因素实验结果和 CCD 实验设计的响应面分析方法, 以 PTC 投加量、初始 pH、Mg²⁺ 浓度、Ca²⁺ 浓度 4 个因素作为自变量 (分别以 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 表示), 优化得到最佳运行参数。考虑到 4 个独立因素, 设计了 30 组实验, 极值 α 为 2, 对于每个因素定义了 5 个水平。实验因素和水平如表 1 所示。

表 1 实验设计中的因素和水平

Tab.1 Factors and levels in experimental design

水平	因素			
	PTC 投加量/ (mg·L ⁻¹)	pH	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)
-2	10	6	10	10
-1	20	7	30	30
0	30	8	50	50
1	40	9	70	70
2	50	10	90	90

实验结果采用 Design Expert 8.0.6 软件进行处理, 通过二次多项式方程拟合得到响应值与自变量之间的相关关系。

2 结果与讨论

2.1 PTC 投加量对混凝效果的影响

混凝剂 PTC 在不同投加量下对腐殖酸-高岭土合成水样的混凝效果见图 1。随着混凝剂投加量的增加, UV₂₅₄ 去除率逐渐升高, TOC 和浊度去除率则呈现出先升后降的趋势。当 PTC 投加量为 20 和 30 mg/L (以 Ti 计, 下同) 时, 剩余浊度均在 0.6 NTU 以下; 当 PTC 投加量为 30 mg/L 时, TOC 和 UV₂₅₄ 去除率略高于投加量为 20 mg/L 时的, 但浊度去除率及混

凝沉淀出水 pH 低于投加量为 20 mg/L 时的。综合考虑处理效果和成本, 最终确定最佳 PTC 投加量为 20 mg/L。另外, Zeta 电位随着 PTC 投加量的增加而增大, 原水样的 Zeta 电位为 -15.2 mV, 当 PTC 投加量为 20 mg/L 时 Zeta 电位为 -6.12 mV, 等电点对应的 PTC 投加量大于 20 mg/L, 而投加量 > 20 mg/L 时剩余浊度开始上升, 表明当投加量 > 20 mg/L 时电中和作用并不是 PTC 混凝过程的主要作用机理, 网捕卷扫作用反而在 HA 去除过程中发挥着更重要的作用。当 PTC 投加量 ≤ 20 mg/L 时, 剩余浊度和有机物浓度均随 Zeta 电位绝对值的减小而减小, 此时电中和为主导混凝机制。

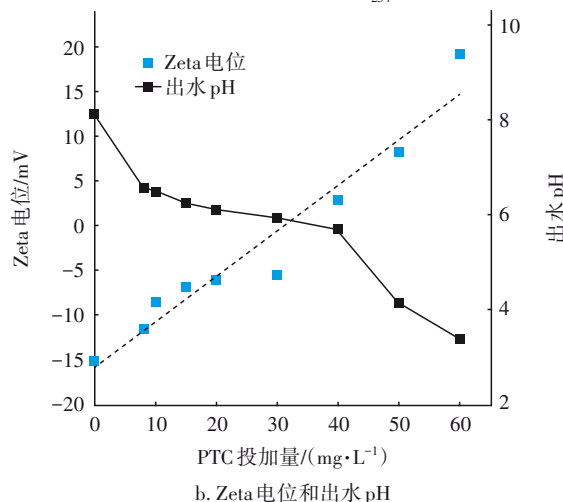
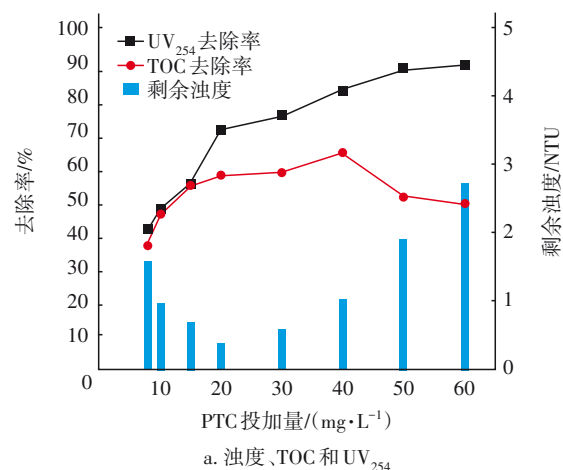


图 1 不同 PTC 投加量条件下的混凝效果

Fig.1 Coagulation effect at different PTC dosages

通过对比原水和最佳 PTC 投加量下混凝沉淀出水的三维荧光光谱, 对 PTC 混凝沉淀工艺去除有机物的效果进行深入分析, 结果见图 2。将三维荧光光谱划分为 5 个区域, 分别代表芳香蛋白 I (I)、芳香蛋白 II (II)、类富里酸 (III)、可溶性微生物代

谢产物(Ⅳ)、类腐殖酸(Ⅴ)^[7]。可以看出,原水中的有机物主要集中在Ⅱ、Ⅲ、Ⅴ区,特别是Ⅴ区的荧光强度最大,验证了水样中有机物的主要成分为腐殖酸;在最佳PTC投加量条件下,经混凝沉淀后,水样的荧光强度明显降低,说明PTC对有机物的去除效果良好,与图1(a)中TOC的去除效果吻合。

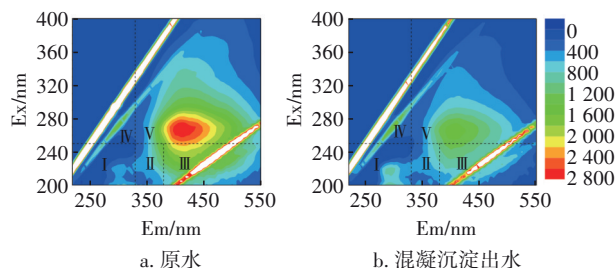


图2 原水和最佳PTC投加量下混凝沉淀出水的三维荧光光谱图

Fig.2 Three-dimensional fluorescence spectra of raw water and coagulation sedimentation effluent at optimal PTC dosage

2.2 初始pH对混凝效果的影响

在PTC投加量为30 mg/L的条件下,采用0.1 mol/L的HCl和0.5 mol/L的NaOH调节原水pH,考察不同初始pH对PTC混凝效果的影响,结果如图3所示。

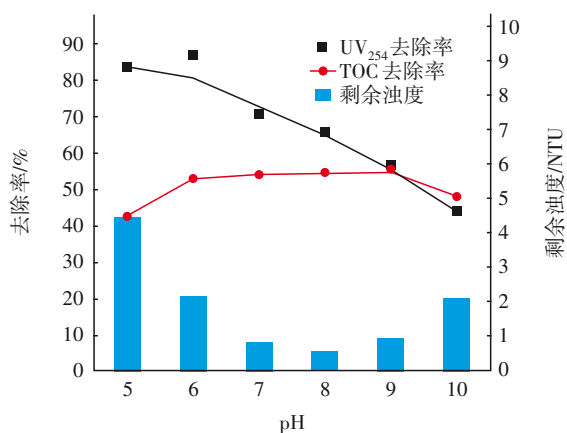


图3 初始pH对PTC混凝效果的影响

Fig.3 Effect of initial pH on coagulation effect of PTC

在低pH条件下,PTC的水解聚合行为受到抑制,导致剩余浊度较高;而在弱碱性条件下(特别是pH=8时),PTC混凝沉淀工艺对浊度的去除效果较好。相对于浊度而言,在pH为6~9时,TOC去除率趋于稳定状态,受pH影响较小。随着pH的升高,颗粒表面的Zeta电位会下降,导致颗粒之间的排斥力增大,电中和作用被削弱;另一方面,较高pH下PTC

水解形态会部分生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀,降低PTC的有效剂量,从而使 UV_{254} 去除率随pH的增加而降低,同时也使有机物去除率降低、剩余浊度增加。综上,确定最佳pH为8,在此条件下,混凝沉淀出水剩余浊度最小,且具有较高的有机物去除率,电中和及网捕卷扫为主要作用机理。

2.3 水体硬度对混凝效果的影响

在最佳PTC投加量和初始pH条件下,研究水体硬度(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})对PTC混凝效果的影响,结果见图4。可以看出, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对PTC混凝效果的影响趋势相似,随着两者浓度的逐渐增大,有机物去除率先升后降,浊度去除率先保持稳定后逐渐下降,这表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的增大使水样离子强度增加,且与有机物的羧酸官能团进行反应形成架桥,降低有机污染物的电荷密度,从而使有机物失稳。另外可以看出,当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为50 mg/L时,混凝效果达到最佳,且 Ca^{2+} 存在时的混凝效果高于同浓度条件下的 Mg^{2+} 。进一步分析三维荧光图谱(见图5)可知,当水样中有 Mg^{2+} 存在时,对PTC混凝去除有机物的影响不明显,而当有 Ca^{2+} 存在时,对有机物去除率具有一定的提升作用,因此在具有不同硬度特征的水体中,PTC的实际使用效果将有差异。

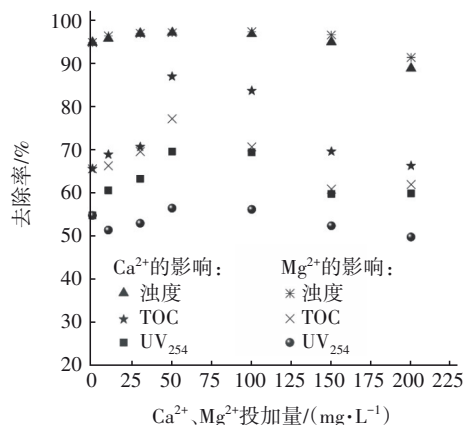
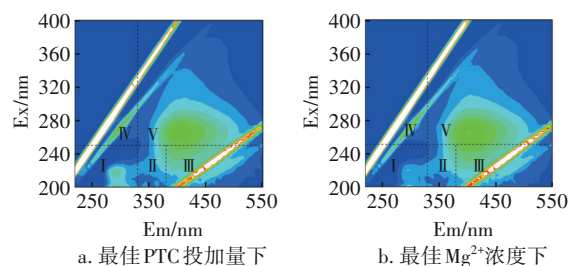


图4 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度对混凝效果的影响

Fig.4 Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations on coagulation effect



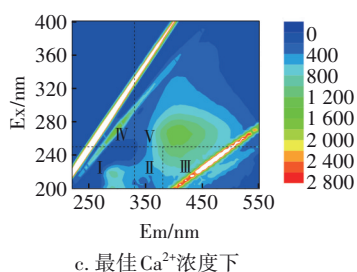


图5 不同条件下PTC混凝沉淀出水的三维荧光光谱

Fig.5 Three-dimensional fluorescence spectra of effluent from PTC coagulation sedimentation under different conditions

2.4 响应面优化设计结果与讨论

2.4.1 以浊度去除率为响应值的数据分析

根据响应面实验设计,共有30组实验按照任意组合被执行以获得拟合方程,由此得到浊度去除率(Y_1)基于实验编码的最终回归方程如下: $Y_1 = 94.2 - 8.06X_1 + 14.42X_2 + 0.99X_3 - 3.45X_4 + 10.66X_1X_2 - 0.84X_1X_3 - 8.30X_1X_4 - 2.34X_2X_3 + 4.75X_2X_4 - 2.43X_3X_4 - 0.87X_1^2 - 8.38X_2^2 - 4.32X_3^2 + 0.93X_4^2$ 。

模型方差分析及显著性检验是衡量模型设计合理性及预测能力的重要方法。根据方差分析及显著性检验结果,回归方程的 F 值为8.25, $P < 0.01$,表明模型预测项极显著,模型设计合理,可以用于预测与分析浊度去除率。方程校正系数 $\text{adj}R^2 = 0.7783$, $R^2 = 0.8853$,能够解释77.83%响应值的变化,表明响应值浊度去除率的实际值与预测值之间具有良好一致性,有较好的回归性,可以用于实验设计。

图6为PTC投加量、初始pH、Mg²⁺浓度、Ca²⁺浓度的交互作用对浊度去除率的影响。可以看出,PTC投加量与水样初始pH对浊度去除率的交互作用最为显著($P=0.0010$)。图6(a)显示,当pH在8.00~9.00之间时,浊度去除率随PTC投加量的增加而升高,并最终达到峰值,而当pH在7.00~7.99之间时,浊度去除率随PTC投加量的增加呈现急剧降低趋势。图6(b)表明,过高或过低的PTC投加量和Mg²⁺浓度都会对混凝效果产生不利影响。图6(c)表明,当PTC投加量在30~40 mg/L时,混凝效果随Ca²⁺浓度的增加而降低,较高的PTC投加量和Ca²⁺浓度有利于提高浊度去除率。图6(d)和(e)表明,初始pH对浊度去除率影响很大,在低pH条件下,混凝效果不理想;在pH增大的情况下,混凝效果随Mg²⁺浓度的增加而升高,随Ca²⁺浓度的增加而降低。

图6(f)显示,高Mg²⁺浓度、低Ca²⁺浓度条件有利于去除浊度。

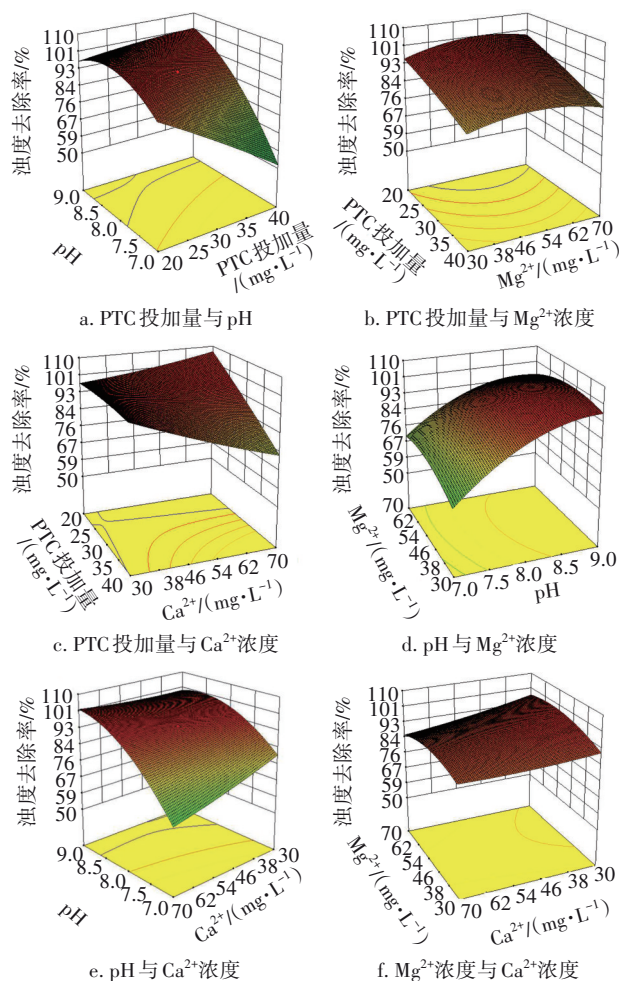


图6 各交互因素对浊度去除率影响的三维响应面图

Fig.6 Three-dimensional response surface diagram of the influence of each interaction factor on turbidity removal rate

2.4.2 以UV₂₅₄去除率为响应值的数据分析

UV₂₅₄去除率(Y_2)与其他4个因子($X_1 \sim X_4$)之间的回归方程式如下: $Y_2 = 66.70 + 5.61X_1 - 3.39X_2 + 0.59X_3 + 2.46X_4 + 0.49X_1X_2 + 2.15X_1X_3 + 0.63X_1X_4 - 0.49X_2X_3 + 1.59X_2X_4 - 0.35X_3X_4 + 0.073X_1^2 + 3.96X_2^2 + 2.15X_3^2 + 3.40X_4^2$ 。

根据方差分析及显著性检验结果,回归方程的 F 值为3.45, $P=0.0116 < 0.05$, R^2 为0.7630,表明模型具有较好的可靠性,能够进行实验设计,用于预测和分析UV₂₅₄去除率。

图7为各交互因素对UV₂₅₄去除率影响的三维响应面图。图7(a)显示,UV₂₅₄去除率随PTC投加量的增加及pH的降低而升高。图7(b)和(c)显示,较

高的混凝剂投加量及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度对混凝效果具有提升作用。由图7(d)~(f)可知,随着pH的下降及 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度的增加, UV_{254} 去除率先降后升。

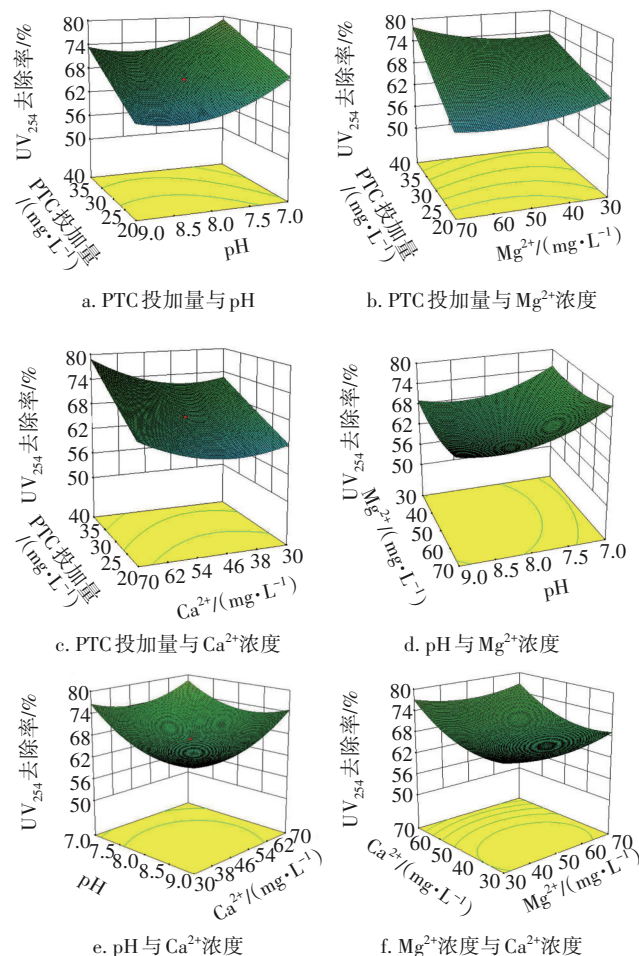


图7 各交互因素对 UV_{254} 去除率影响的三维响应面图

Fig.7 Three-dimensional response surface diagram of the influence of each interaction factor on UV_{254} removal rate

2.4.3 以TOC去除率为响应值的数据分析

TOC去除率(Y_3)与其他4个因子($X_1 \sim X_4$)之间的回归方程式如下: $Y_3 = 78.00 + 5.68X_1 - 1.97X_2 + 0.50X_3 + 0.43X_4 + 4.42X_1X_2 + 0.94X_1X_3 - 4.76X_1X_4 - 1.37X_2X_3 + 2.16X_2X_4 + 0.41X_3X_4 - 6.91X_1^2 - 4.50X_2^2 - 0.69X_3^2 - 2.67X_4^2$ 。

方差分析及显著性检验结果显示, Y_3 模型的 F 值为 6.20, P 值为 0.000 6, 说明在实验参数范围内该模型显著, 可信度很高, 模拟准确, 可以用来预测与分析 TOC 去除率。模型的 $R^2=0.852 7$, $adjR^2=0.715 2$, 表明二阶方程拟合良好。

图8为各交互因素对 TOC 去除率影响的三维响应面图。由图8(a)~(c)可知, 响应面坡度比较陡

峭, 说明其对 TOC 去除率的影响显著。随着 PTC 投加量的增加, TOC 去除率先升后降, 这与 pH 以及 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度对 TOC 去除率的影响趋势相似。从图8(d)和(e)可以看出, pH 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度的交互作用相似, 随着初始 pH 的增加, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度的升高使混凝效果呈现先升高后降低的趋势。图8(f)的响应面坡度相对平缓, 说明 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度的交互作用对 TOC 去除率的影响较小。

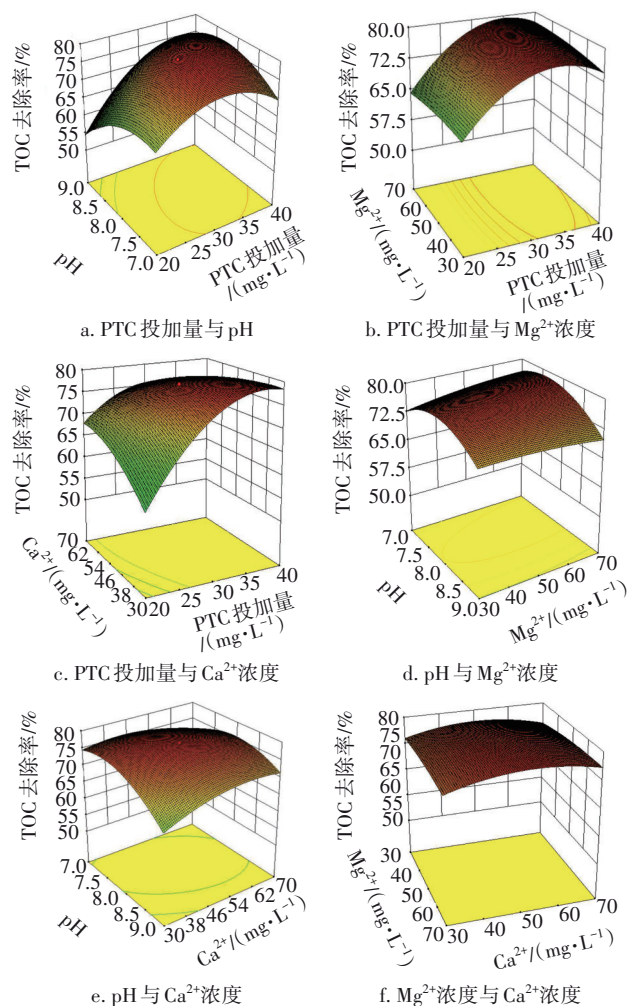


图8 各交互因素对 TOC 去除率影响的三维响应面图

Fig.8 Three-dimensional response surface diagram of the influence of each interaction factor on TOC removal rate

2.4.4 模型有效性验证

为了验证预测模型的准确性, 对预测的最佳混凝参数值进行烧杯混凝实验验证。预测模型得到的最佳混凝工艺参数如下: PTC 投加量为 40 mg/L、初始 pH 为 8.13、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度分别为 70 和 30 mg/L, 在此条件下, 浊度、 UV_{254} 和 TOC 去除率的理论预测

值分别为98%、77.4%、78.6%。在该理论最佳工艺参数下进行实验,得到浊度、UV₂₅₄和TOC的实际去除率分别为97.45%、79.8%、75.3%,浊度降至0.3 NTU以下,与理论预测值无显著性差异,表明预测模型可靠。在此最佳工艺参数条件下,混凝沉淀出水的三维荧光光谱如图9所示。结合图5可知,在此条件下,有机物的去除效果得到最大加强,同时也表明水体硬度对PTC去除有机物具有不可忽视的促进作用。

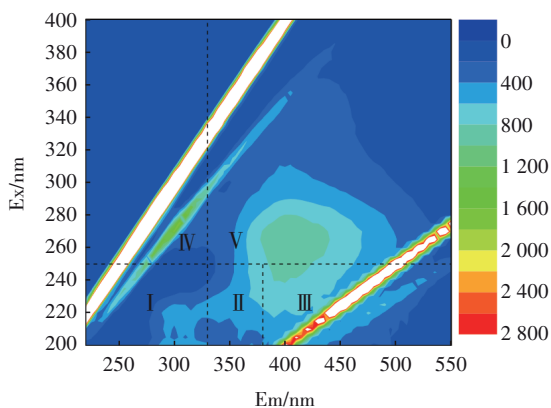


图9 理论最佳混凝工艺条件下出水的三维荧光光谱

Fig.9 Three-dimensional fluorescence spectrum of effluent under theoretical optimal coagulation process

3 结论

① 结合PTC混凝效果及出水Zeta电位可知,在PTC投加量较低时絮凝机理以吸附电中和作用为主,在PTC投加量较高时则以网捕卷扫作用为主。

② 单因素实验结果表明,PTC最佳投加量为20 mg/L;低pH条件下,PTC的水解聚合行为受到抑制导致剩余浊度较高,弱碱性条件特别是pH为8时混凝效果最佳;Ca²⁺、Mg²⁺单独存在时最佳浓度均为50 mg/L,且Ca²⁺存在时的混凝效果优于同浓度条件下的Mg²⁺,三维荧光光谱分析得到了类似结果,即Ca²⁺的存在对PTC去除有机物效果的提升作用要明显高于Mg²⁺。

③ 通过响应面法计算得出理论最佳混凝工艺条件如下:PTC投加量为40 mg/L、初始pH为8.13、Mg²⁺浓度为70 mg/L、Ca²⁺浓度为30 mg/L,在此条件下进行实验,混凝沉淀出水浊度可降至0.3 NTU以下,UV₂₅₄和TOC去除率分别为79.8%、

75.3%,与预测值无显著性差异,且有机物去除效果显著,证明水体硬度(Ca²⁺、Mg²⁺)对PTC混凝效果有一定的提升作用。

参考文献:

- [1] SLAVIK I, MÜLLER S, MOKOSCH R, *et al.* Impact of shear stress and pH changes on floc size and removal of dissolved organic matter (DOM) [J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6543–6553.
- [2] BONDY S C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue [J]. *NeuroToxicology*, 2010, 31(5): 575–581.
- [3] YAO M, NAN J, CHEN T, *et al.* Influence of flocs breakage process on membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process—effect of additional coagulant of poly-aluminum chloride and polyacrylamide [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 491: 63–72.
- [4] RUDÉN C. Acrylamide and cancer risk—expert risk assessments and the public debate [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42(3): 335–349.
- [5] ZHAO Y X, GAO B Y, SHON H K, *et al.* Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1536–1542.
- [6] HUANG X, GAO B Y, YUE Q Y, *et al.* Effects of polytitanium chloride and polyaluminum chloride pre-treatment on ultrafiltration process: floc properties and membrane fouling [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 88: 193–200.
- [7] XU J, ZHAO Y X, GAO B Y, *et al.* Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 13147–13158.
- [8] ZHANG Z Q, XIA S Q, ZHANG J. Enhanced dewatering of waste sludge with microbial flocculant TJ-F1 as a novel conditioner [J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 3087–3092.

作者简介:李金(1996–),女,重庆人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

E-mail:281021049@qq.com

收稿日期:2020-10-28

修回日期:2020-12-30

(编辑:刘贵春)