

# 改性天然高分子絮凝剂和聚合氯化铝复合沉降与絮体分形

马伟<sup>1</sup>, 郭丽燕<sup>1</sup>, 萧锦<sup>2</sup> (1. 大连理工大学化工学院, 大连 116024, E-mail: mawei@dlut.edu.cn; 2. 华南理工大学, 广州 510641)

**摘要:**在改性天然高分子絮凝剂(CMS)和聚合氯化铝(PAC)复合处理有机废水絮体沉降速度的实验中,用显微镜和电镜观察到絮凝物是有自相似特征的不规则形状,具有分形特征.在 pH 值为 6.86,聚合氯化铝(PAC)加入量为 80 mg/L 条件下,天然改性高分子药剂加入量为 1.5 mg/L 时沉降效果最好,与单独加入 PAC 相比 20 min 时平均沉降速度分别为 2.6 mm/min 和 1.7 mm/min,并计算出此时复合处理形成絮凝体的分维数为 1.70.

**关键词:**天然高分子;聚合铝;絮凝;分形;水处理

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)01-03-0114

## The Sedimentation Rate and Fractional Dimension During Flocculation with Modified Natural Polymer and Polymeric Aluminum Chloride

Ma Wei<sup>1</sup>, Guo Liyan<sup>1</sup>, Xiao Jin<sup>2</sup> (1. Dalian Univ. of Tech., Dalian 116024, China E-mail: mawei@dlut.edu.cn; 2. South China Univ. of Tech., Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** The sedimentation rate and fractional dimension of the floc was studied during the process of the organic waste water treatment with modified natural polymer (CMS) and polymeric aluminum chloride (PAC). Irregular garulous form of the floc was observed with microscope and electron-scanning microscope. The results showed that the sedimentation rate was 2.6 mm/min with the modified natural polymer (CMS) and 1.7 mm/min without CMS in condition of keeping the pH value to 6.86 and added quantity of PAC to 80 mg/L. The fractional dimension of the floc  $D_f$  was calculated to be 1.70 in the best sedimentation rate.

**Key words:** water treatment; flocculation; modified polymer; polymeric aluminum chloride; fractional

混凝在水处理和湿法冶金过程中的应用极为广泛,由于研究方法的限制主要是从混凝的整体行为的角度去研究,一般是假定絮体是均匀的,或是球形的.这与实际实验所观察到的现象有较大的差别.尽管有的研究者在理论推导和形成最终的数学表达式时引入了颗粒系数加以修正<sup>[1]</sup>,但理论与实验结果仍难以一致.絮体是分散颗粒聚集而成的,受混凝条件的影响,长大形成复杂而不规则的形状结构,难以用传统的几何学加以适当的描述. Witten<sup>[2]</sup>提出受限扩散凝聚(DLA)模型后,分形问题受到人们重视. Li Dahong<sup>[3]</sup>研究指出水处理过程中的微颗粒的聚集体具有分形特征,分维数在 1.4~2.8 之间.本文以有机废水加入无机高分子混凝剂和有机高分子絮凝剂共同处理时形成的絮体为研究对象,从絮凝物的沉降速度和形貌分析探讨了絮体的分形特征.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料

废水为用十二烷基苯磺酸(LAS)等模拟的某洗涤剂制品厂生产废水, pH5~6, COD>1000, SS=3000 mg/L;无机混凝剂为 10%的碱式氯化铝(PAC),佛山电化总厂;絮凝剂为植物改性高分子絮凝剂 CMS,自制, pH 为 7.3, 相对分子质量  $9 \times 10^6$  以上<sup>[4]</sup>.

#### 1.2 实验仪器

GDS-3 光电式浊度仪, 9401 A 电位-pH 计, 六联定时搅拌机, L-2000 显微镜, 扫描电镜(S-510), MMX166 计算机.

#### 1.3 实验过程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29777011)  
作者简介: 马伟(1966 年~), 男, 博士, 副教授.  
收稿日期: 2000-04-02

根据前期实验确定的混凝条件<sup>[4,5]</sup>,利用沉降量筒装入一定量的废水,用石灰水调碱度至 pH 值为 6.8 后加入聚合氯化铝 80 mg/L ( $Al^{3+}$ ) 快速(150~180r/min) 搅拌 1 min,分别加入高分子絮凝剂 1.5 mg/L、4.0 mg/L 和 0 mg/L,进行由快到慢(80~40r/min) 搅拌 10 min,静置 30 min 的絮凝实验,测定絮体的沉降速度.在絮体形成过程用显微镜观察絮体的形状和大小,用引流管将沉降的底泥引入玻璃片上,用电子扫描显微镜进行观测.利用计算机进行图象处理,根据函数相关密度测分维数.

1.4 分维数的测量方法<sup>[6]</sup>

用密度-密度相关函数来计算絮体的分维.分形的密度-密度相关函数  $C(r)$  定义为:

$$C(r) = 1/N \sum \rho(r_i) \rho(r_i + r) \propto r^{(D_f - d)} \quad (1)$$

这里  $\rho(r_i)$  代表图形密度函数,  $r$  和  $r_i$  皆为矢量,规定在该点处有微粒,则  $\rho(r_i) = 1$ ,如无微粒  $\rho(r_i) = 0$ .  $r$  是图形相对原始位置的平移矢量,  $d$  为絮体所在空间的欧氏维(此处为 2),  $D_f$  为絮体的分维数.

$$\ln C(r) \propto (D_f - d) \ln r \quad (2)$$

由此可知测定不同  $r$  时的  $C(r)$ ,根据  $\ln C(r)$  与  $\ln r$  的直线关系作图,求出直线的斜率,可得知分维数  $D_f$ .

2 结果和讨论

利用量筒测试固定聚合氯化铝加入量,天然有机高分子加入量由 1 mg/L ~ 4.0 mg/L 不同量条件下的沉降速度.加入 1.5 mg/L 时沉降速度最快,加入量为 4.0 mg/L 时效果最差.以上 2 种条件的结果和单独使用聚合铝的结果见图 1.

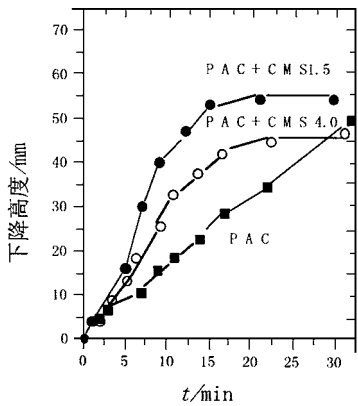


图 1 天然高分子与聚合铝不同加入量时沉降速度  
实验结果表明,在其他条件相同时单独加入聚合氯化铝的沉降速度基本是均匀的,而加入高分子絮凝

剂在 20 min 后絮体沉降过程趋于平缓.当加入高分子药剂分别为 1.5 mg/L、4.0 mg/L、0 mg/L 条件下,20 min 平均沉降速度分别为 2.6 mm/min、2.2 mm/min 和 1.8 mm/min.而加入 4.0 mg/L 时在 30 min 内平均沉降速度依次为 1.8 mm/min、1.5 mm/min 和 1.6 mm/min.此时加入有机高分子药剂过量时的效果还不如单独加入聚合铝的絮体沉降速度.

图 2 是一组加入天然高分子 CMS(1.5 mg/L) 药剂条件下絮凝过程中絮体电镜照片,其中 D 是 C 的一部分, C 是 B 的一部分, B 是 A 的一部分.在这些图中可以看出一个有广义的几何相似性,这意味着在很大的范围内具有自相似结构.照片中也可看到,在高分子加入后絮体物中有枝状的链,这种桥链将细小的颗粒连接在一起,逐渐形成大的颗粒.絮体加入高分子絮凝剂后絮体的尺寸要比只加聚铝的聚合物的平均尺寸要大,因此沉降速度明显加快.进一步观察加入高分子絮凝剂絮体的颗粒发现,在絮凝过程中小颗粒也不断聚合,颗粒的尺寸和质量不断的变化,絮体变得比较密实.但当加入过多的有机高分子时也会影响絮体的体积.

将照片输入到计算机中,利用网格法计算了它的絮体物密度——密度相关函数.用  $C(r)$  和标尺  $r$  的双对数关系,利用照片 A 的数据作图(见图 3) 求出斜率为 -0.30,分维数  $D_f = 1.70$ .

同样计算加入天然有机高分子药剂 4.0 mg/L 时求得分维数为 1.52,单独加入聚合铝时,求得分维数 2.01.当固定聚合铝的加入量后,天然高分子加入量在 2 mg/L ~ 4 mg/L 时,求得分维数在 1.54 ~ 1.68 之间,在天然有机高分子加入量为 1 mg/L ~ 2 mg/L 絮体的分维数在 1.65 ~ 1.85,20 min 内絮凝物的沉降速度提高 1.4 倍以上.

新兴的混凝形态学着重研究胶体颗粒和絮凝剂的形态特征对混凝的作用<sup>[7]</sup>.在一般的混凝剂加入水体中水解生成低聚物沉降的同时在颗粒表面发生吸附过程.而在聚合铝投入水中后,聚集物将在一定时间内保持其原有形态,附在颗粒的表面.由于其分子量较大,吸附力量较强,在其表面络合及发生表面沉淀,或表面吸附<sup>[8]</sup>.对于加入高分子絮凝剂时在强化混凝过程中的行为是高分子首先在颗粒的表面吸附,利用其特有的分子链架桥或在沉降过程中的网捕作用.这一过程应是高分子末端首先固定在颗粒的表面上,其次是伸入溶液中的链节在相邻颗粒上吸附,而无论是末端的固定还是链节的吸附,都有一个部位的选择和有效接触碰撞的几率提高问题.实验过程中观察到在有机高

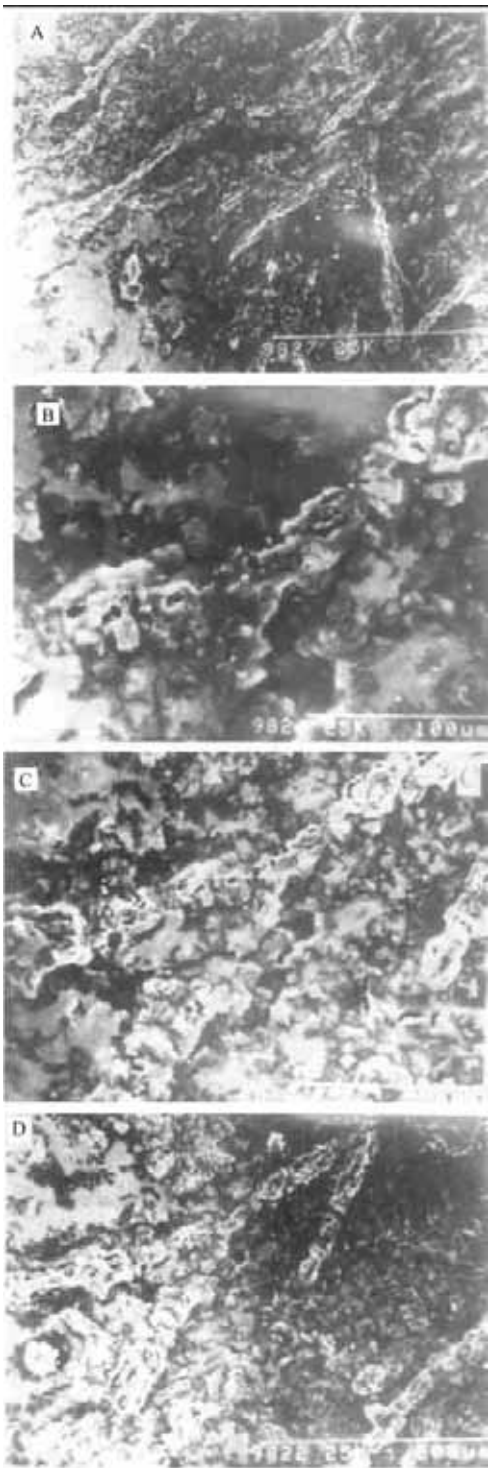


图 2 絮凝过程絮凝物的电镜相片  
分子絮凝剂存在时,所形成的絮体是比表面很大的复杂形体,从而强化了颗粒的吸附和架桥作用.尤其是絮体的网状结构,不仅增加了絮体的表面积,也有利于颗粒间的架桥增加絮凝物的密度.

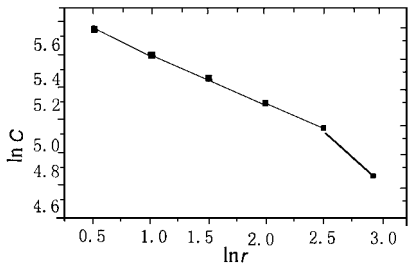


图 3  $C(r)$  与  $r$  的双对数曲线

3 小结

在聚合氯化铝和改性高分子絮凝剂共同使用时,絮体具有网状结构,比表面积大,吸附“架桥”能力强,从而使小颗粒聚集成体形大,沉速快的絮体.形成形状复杂的絮体具有自相似性的分形特征,确定絮体的分维数,能够很好地描述和分析絮体的形成和“生长”.实验中控制 pH 值为 6.86,聚合氯化铝(PAC) 80 mg/L,加入天然有机高分子药剂为 1.5 mg/L 条件下,20 min 时沉降速度分别为 2.6 mm/min 和 1.7 mm/min.在改性高分子 CMS 加入量 1 mg/L ~ 2 mg/L 时与聚合氯化铝复合絮体的分维数为 1.65 ~ 1.8,20 min 时絮凝物的沉速与单独使用 PAC 相比提高 1.4 倍以上,加入量为 1.5 mg/L 时具有最佳沉降速度 1.5 倍的絮体分维数为 1.70.随着各种高分子药剂在去除有机污染物和细菌中的广泛应用,进一步研究絮体的结构和性质将具有重要意义.

参考文献:

- 1 [苏]巴宾克夫著,郭连起译.论水的混凝.北京:中国建筑出版社,1986.56.
- 2 Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited, aggregation a kinetic critical phenomenon. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400.
- 3 Li Dahong, Ganczarczyk, Jerzy. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment process. Environmental Science and Technology, 1989, 11: 1385.
- 4 马伟,郭丽燕,萧锦等.天然高分子改性絮凝剂性能及磁场协同混凝效能研究.环境科学,1999,20(1):59~61.
- 5 马伟,萧锦.植物改性水处理剂絮凝-抑泡性能研究.中山大学学报论丛,1997,5:179.
- 6 辛厚文主编.分形理论及其应用.合肥:中国科技大学出版社,1993.169.
- 7 蒋展鹏.混凝形态学研究进展.给水排水,1998,10:71.
- 8 汤鸿霄,栾兆坤.聚合氯化铝与传统混凝剂凝聚——絮凝行为差异.环境化学,1997,11:497.