

聚合氯化铝-腐殖酸(PACl-HA)絮体的物理与分形特征研究

王毅力, 刘杰, 杜白雨

(北京林业大学资源与环境学院, 省部共建森林培育与保护教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用低温急速冷冻-真空干燥技术制备了 PACl-HA 絮体的粉末样品, 研究了这些样品的物理与分形特征. 结果表明, PACl-HA 絮体具有无定形结构, 主要组成元素为 C、O、Al, 所含特征官能团保留了絮体组成原料的一些特征; 絮体的 BET 比表面积为 $130 \sim 161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH 累积吸附孔体积为 $0.38 \sim 0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH 脱附平均孔径为 $7.7 \sim 9.6 \text{ nm}$, PSD 峰值对应孔径 $8.4 \sim 11.2 \text{ nm}$. PACl-HA 絮体具有自相似性的粗糙表面, 呈现多尺度分形特征; 图象法和 N_2 吸附/脱附等温线法确定的表面分形维数 D_s 分别为 $2.03 \sim 2.26$ 和 $2.24 \sim 2.37$, 前者的分形尺度大约处于 $23 \sim 390 \text{ nm}$ 之间, 主要属于絮体外表面尺度, 而后者分形特征尺度区间的下限大约为 0.2 nm , 属于孔表面尺度; 另外, 对同一絮体, N_2 吸附法和脱附法确定的孔表面分形维数不同. 热力学模型计算出的 D_s 远大于 3, 与 Sahouli 等的研究不符.

关键词: 聚合氯化铝-腐殖酸(PACl-HA) 絮体; 元素组成; 特征官能团; 无定形态; 表面分形特征; 尺度范围

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2239-08

Physical and Fractal Properties of Polyaluminum Chloride-Humic Acid(PACl-HA) Flocs

WANG Yi-li, LIU Jie, DU Bai-yu

(College of Nature Resource and Environment, The Key Laboratory for Silviculture and Conservation of Ministry of Education and Beijing, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The powder of polyaluminum chloride-humic acid(PACl-HA) flocs was prepared by cryo-freezing-vacuum-drying method. These flocs were characterized by X-ray diffractometry, FTIR spectroscopy, elementary analysis and surface area determination. The results show that these flocs are amorphous, mainly composed by elements of C, O, Al, and reserve some characteristic functional groups from PACl, HA or Kaolin. The N_2 absorption-desorption data determined the microstructure of PACl-HA flocs: $130 \sim 161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ of BET specific surface area, $0.38 \sim 0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ of BJH cumulative absorbed volume and $7.7 \sim 9.6 \text{ nm}$ of BJH desorption average pore diameter. The peak values of pore size distribution(PSD) curves were found at $8.4 \sim 11.2 \text{ nm}$ of pore diameter. The self-similar and rough surface was observed in SEM images of PACl-HA flocs. The surface fractal dimensions D_s of the flocs determined from both SEM images method and N_2 absorption-desorption one were $2.03 \sim 2.26$ and $2.24 \sim 2.37$, respectively. The correspondent fractal scale for the former method was $23 \sim 390 \text{ nm}$, mainly belonging to exterior surface scales, and the lowest limit of the fractal scale for the latter method was 0.2 nm and fell in pore surface scales. This demonstrated that the flocs surface had multi-scale fractal properties. Furthermore, some difference was given between the pore surface fractal dimensions D_s calculated from N_2 absorption data and desorption data. The calculated pore surface D_s values of much more than three through thermodynamic model had discrepancy from Sahouli et al's results.

Key words: polyaluminum chloride-humic acid(PACl-HA) flocs; composition; characteristic functional groups; amorphous; surface fractal properties; range scale

腐殖酸(humic acid, HA)作为对水体水质有着重要影响的大分子天然有机物(NOM),在预氯化或加氯消毒剂过程中形成有机氯代的消毒副产物(DPBs: THMs、HAAs)很多已经被认定为致癌物质^[1];大量的研究证明,强化混凝技术(enhanced coagulation technology, ECT)是去除水体中 NOM 的最佳技术^[2,3],其中絮凝剂与腐殖酸形成的絮体特征对 ECT 的效果起着关键的作用.

聚合氯化铝(PACl)是目前饮用水处理的主流絮凝剂,在 ECT 单元操作中,它会与 HA 形成一定

特征的絮体,从而影响着 ECT 的处理效果.这些絮体具有很脆弱的结构,探讨它们的特征除了在线研究外,很多情况下应该从水中采集絮体后干燥再进行相关研究,但采样和干燥过程很可能对絮体的结构和形貌带来破坏.近年来,絮体采样技术已具有统

收稿日期: 2005-12-14; 修订日期: 2006-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20407004, 50178012); 霍英东青年教师基金项目(91078); 北京林业大学研究生基金项目(05j006)

作者简介: 王毅力(1972~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境水质学与微界面分形, E-mail: wangyilinet@sina.com

一的操作程序和方法^[4,5],但干燥技术大多采用真空干燥法^[6].然而,根据 Nègre 等^[7]的研究,真空干燥法依然会对水中类似颗粒物的结构和形貌产生影响,因此他们采用了一种超低温急速冷冻-真空干燥技术研究土壤模拟胶体的结构和形貌,认为这种超低温固定技术可以保持这些颗粒物的微观原始形貌.研究表明^[7],冷冻干燥过程中颗粒物破碎量会比空气干燥过程低,而且快速冷冻过程也会极大地降低因水的结晶而引起水中悬浮颗粒的结构扭曲,这种快速冷冻-冷冻干燥技术(quick freezing-freeze-drying)曾经被用于腐殖酸-富里酸和腐殖酸-粘土配合物的冷冻干燥和形貌研究中.如果通过超低温急速固定技术(cryofixation),颗粒物中的间隙水转化成尺寸为几 nm 至数十 nm 的冰晶体,这些冰晶体依然处于仪器所能探测的界限以下,因此在目前的仪器探测尺度上不会改变样品形貌,样品的微观结构被保留了下来.

另外,分形理论在表征絮体的物理结构和特征中得到了广泛的应用,但上述分形的研究大多集中于絮体的三维分形维数 D_3 (相当于质量分维 D_f) 方面^[8~10],未见有关絮体的表面分形维数 D_s 的文章;而且絮体的二维分形维数 D_2 也不能全部体现絮体的表面形貌特征.而絮体的表面形貌在其微界面反应过程中将会发挥重要的作用,因此用 D_s 来描述絮体的表面形貌也会具有重要的科学意义.

本研究拟采用超低温急速固定-真空冷冻干燥技术对絮凝反应器中的 PAC-HA 絮体进行处理,获得粉末样品.然后通过 SEM、EDS、比表面分析仪、FTIR、XRD 对这些絮体进行表征,探讨它们的表面分形、微区组成、孔隙分布、比表面、化学组成信息和晶相结构等特征,从而可以更加深入的认识 PAC-HA 絮体的物理特性.

1 表面分形维数 D_s 的计算理论

1.1 图象法确定颗粒物粗糙表面分形维数 D_s

在粗糙表面形貌的分形几何描述中,不可能用具有某一尺度的二维欧氏几何体如圆、正方形及三角形等来直接覆盖粗糙表面,因此不得不采用间接覆盖的方法.目前在所有用于估算粗糙表面真实分维的计算方法中,最具代表性的方法是三角形棱柱表面积法(TPSAM)和投影覆盖法(PCM)^[11],但这2种方法在估算表面分维时都存在面积的近似计算问题,从而导致计算结果的偏差.为了克服上述2种方法在估算分维中的近似计算问题,周宏伟提出了

的立方体覆盖法(CCM),是一种计算表面分维的直接盒维数法^[12].

针对上述表面分形维数 D_s 的算法,编制了相应的计算机程序 Newscan 计算 D_s 值^[13].如果颗粒表面采用 SEM 获取的图象,在图象中选取特征区域,将其灰度矩阵经过算法转换为高度矩阵,然后据此高度矩阵计算表面分形维数.

1.2 N_2 吸附-脱附法确定颗粒物孔表面分形维数 D_s

在通过 N_2 吸附-脱附等温线确定颗粒物表面分形维数 D_s 的过程中,Avnir 和 Jaroniec、Neimark 和 Jaroniec 提出著名的分形 FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 理论能够通过 N_2 吸附等温线确定颗粒物的孔表面分形维数^[14~16].文献[14,17,18]认为 FHH 理论分别适用于 cryptopores (小于数 10nm) 中的吸附-脱附过程,此时毛细凝结(capillary condensation)作用为吸附的主要机理,吸附时相对压力范围为 $0.7320 < x < 0.9826$,脱附时相对压力范围为 $x > 0.35$.

Neimark、Neimark 和 Unger 通过热力学模型(thermodynamic model)计算孔表面分形维数 D_s ^[19],它们将开尔文公式中的毛细管曲率半径 R 作为码尺代入表面积 S 和特征尺度 R 的关系式(1)中而进行计算的.

$$S \propto R^{2-D_s} \quad (1)$$

2 材料与方法

2.1 试验试剂与水样

腐殖酸:北京市延庆腐殖酸厂生产的粉末状腐殖酸.高岭土:北京朝阳化工厂.

絮凝剂:聚合氯化铝(PACl),北京万水公司产品,浅棕色液体, Al_2O_3 含量为 10% (质量百分比),碱化度 B 为 55%,使用时用蒸馏水稀释 10 倍.

本试验中配置的原水样有 4 种:水样 1 是浓度为 $5mg \cdot L^{-1}$ 的腐殖酸溶液,水样 2 是浓度为 $10mg \cdot L^{-1}$ 的腐殖酸溶液,水样 3 是浓度为 $5mg \cdot L^{-1}$ 的腐殖酸与 $5mg \cdot L^{-1}$ 高岭土的混合溶液,水样 4 是浓度为 $10mg \cdot L^{-1}$ 的腐殖酸与 $5mg \cdot L^{-1}$ 高岭土的混合溶液.

2.2 试验装置

管式混合-Jet 混合分离器(JMS)微涡旋絮凝单元^[20].其中 JMS 装置是带有垂直于水流方向的多孔板间隔的长方形池形结构,当混合后水进入其中,在多孔板的作用下形成的脉动(Jet)对水流产生温

和的扰动,很快形成可沉淀的大絮体,水流在其中的停留时间为 10~13min. 小心将絮体采集到离心管中,快速包装后,立即放入液氮罐急速冷冻,1h 后取出快速放在 FD-1A 型真空冷冻干燥器(北京博医康)中进行 24h 干燥. 样品 1: PACl ($0.6049 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+}) + $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA; 样品 2: PACl ($0.6049 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+}) + $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA; 样品 3: PACl ($0.6896 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+}) + $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA + $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Kaolin; 样品 4: PACl ($0.6896 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al^{3+}) + $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA + $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Kaolin.

2.3 絮体的 SEM 图像

采用 FEI 公司 Quanta200 型扫描电镜(样品 SCD005 型离子溅射仪喷金预处理)观察絮体的电镜照片. 另外采用 JSM-6301F 型场发射扫描电镜(样品喷碳预处理)和能谱仪(EDS)进行絮体微区成分分析.

2.4 絮体的对 N_2 的吸附-脱附实验

按照 ASAP 2000 型比表面仪(USA, Micromeritics 公司)进行比表面测定的程序,分别进行 4 种絮体的对 N_2 的吸附-脱附实验,获取系列数据.

2.5 絮体的红外扫描

红外扫描仪为 AVATAR330 型 FTIR (Nicolet, USA),扫描范围为 4000 nm 到 400 nm .

2.6 絮体的 X-射线衍射(XRD)

采用 D/max-RB (Japan, Rigaku, D/max-RB) 仪,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,电流 100 mA ,电压 40 kV , $\text{DS/SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3$,连续扫描方式,速度为 $6^\circ/\text{min}$,计数模式为 CPS.

3 结果与分析

3.1 PAC-HA 絮体的 SEM 图象分析

3.1.1 SEM 图象与表面分形特征

图 1 是 4 种 PAC-HA 絮体的 SEM 图象. 如 3a 所示,4 种 PAC-HA 絮体在 2000 倍下均可以看到不规则的块、条和片状形貌,当上述不规则形体放大到 $8000 \sim 10000$ 倍时,它们的表面具有凹凸不平的皱折,但 2b SEM 图象表面比别的样品表面皱折少些. 另外,1 号样品和 2 号样品中具有团簇形状,而且后者也出现了细条组成的丛状结构.

采用 1.1 中计算机程序 Newscan 程序对上述每一种样品的 b SEM 图象进行了处理,并计算了相应的表面分形维数,结果见表 1.

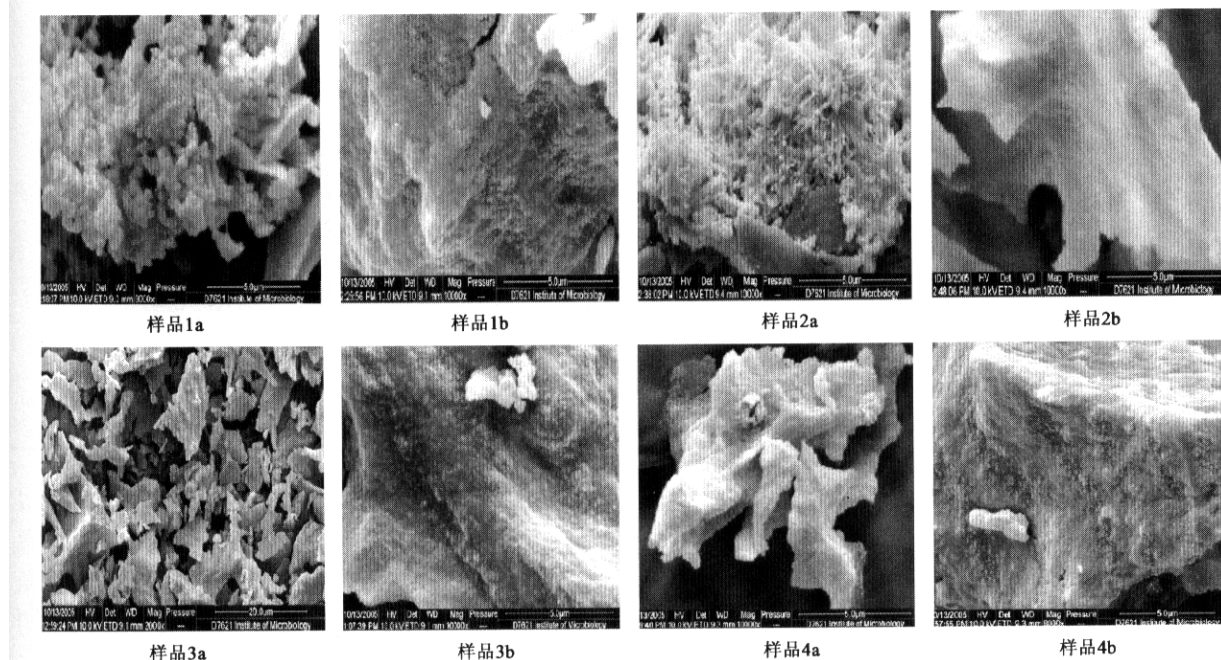


图 1 PAC-HA 絮体的 SEM 图象

Fig. 1 SEM images of PAC-HA flocs

根据表 1 的结果,可以看到 3 种算法计算的表面分形维数 D_s 有一定的差异;除 2 号样品外,在相同的分形尺度范围内,TPSAM 计算的结果最小(直

线拟合时 $R^2 > 95\%$),与之较为接近的为 PCM 法的结果(直线拟合时 $R^2 > 95\%$),但 CCM 法的结果最大(直线拟合时 $R^2 > 999\%$). 根据周宏伟的研究,立

方体覆盖法(CCM)是一种计算表面分维的直接盒维数法,其计算结果更接近真实表面的分形特征,因此1号3号4号样品的表面分形维数 D_s 为2.20以上.另外,依据表1中各种算法的线性存在区间,

确定上述3种样品的分形尺度大约处于23~390nm之间.对于2号样品,其分形尺度区间和表面分形维数均比其它3个样品的小,这与图1所示的情况较为符合.

表1 絮体的表面分形维数 D_s (拟合直线时 $R^2>95\%$)

Table 1 Surface fractal dimensions D_s of PACFHA flocs($R^2>95\%$)

絮体样品	TPSAM 的 D_s (尺度)/nm	PCM 的 D_s (尺度)/nm	CCM 的 D_s (尺度)/nm	CCM 的 D_s (尺度)/nm
样品1	2.13 (23.6~307.1)	2.14 (23.6~307.1)	2.20 (23.6~307.1)	2.15 (23.6~519.7)
样品2	2.07 (23.6~118.1)	2.08 (23.6~118.1)	2.04 (23.6~118.1)	2.01 (23.6~519.7)
样品3	2.13 (23.6~307.1)	2.13 (23.6~307.1)	2.20 (23.6~307.1)	2.18 (23.6~354.4)
样品4	2.16 (29.7~386.5)	2.17 (29.7~386.5)	2.26 (29.7~386.5)	2.16 (29.7~802.7)

如果扩大CCM法的计算区间,相应的表面分形维数均要降低,但其相关系数 R^2 也降低了.

3.1.2 场发射SEM图象与微区成分分析(EDS面分析)

从PACFHA絮体的场发射SEM图象可以看到不规则的块、条和片状形貌,而且此图象立体感较强,出现了柱状结构,有些形体的边缘具有毛刺(图2).另外,从低倍FESEM图象上进行的EDS面分

析给出了絮体微区元素成分,结果见表2,元素种类基本符合絮体形成时的成分,含量也与实验设计具有相同的规律,C、O、Al为主要元素,只是H、N等元素未测出.随着原水中腐殖酸含量的增加,絮体中C、O的百分比含量也随之增加,Al则下降.高岭土的加入增加了O的含量,Al、Ca却未呈现类似的规律,C含量下降了.

3.2 N_2 吸附-脱附等温线和孔隙分布

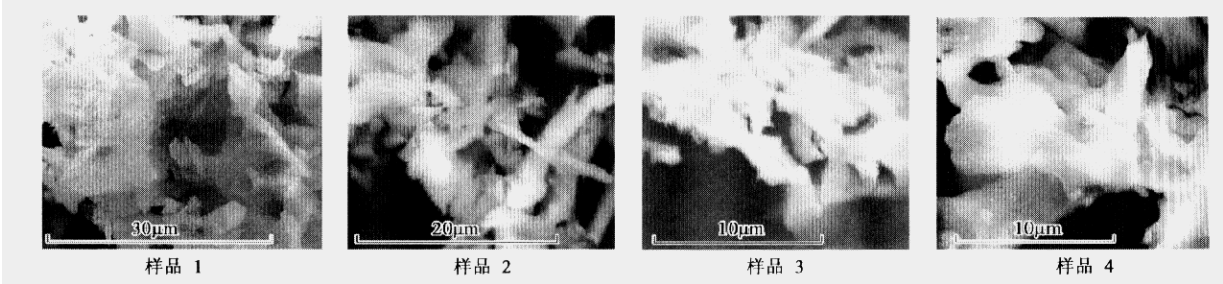


图2 PACFHA絮体的场发射SEM图象

Fig. 2 Field emission SEM (FESEM) images of PACFHA flocs

N_2 在PACFHA絮体样品上的吸附-脱附等温线如图3所示.基于Brunauer's的分类,4条曲线属于II型,是多孔介质多层吸附的典型情况.在接近饱和压力时吸附体积快速升高^[21].而且这些PACFHA絮体样品的吸附等温线的滞后圈(hysteresis loop)可视为A型,表明孔隙结构为两端开口的毛细孔或不规则筒形、棱柱形的孔,这些孔半径均匀,当平衡压力上升到与孔半径相应要求的压力值时发生毛细管凝结,并使所有的孔迅速充满,吸附量急剧增加;脱附时也由于半径均匀很快使孔中吸附质排出.

各种PACFHA絮体样品的微分孔隙分布(pore

size distribution, PSD)曲线见图4, a为对于吸附过程应用BJH法计算出的微分孔隙分布, b为对于脱附过程应用BJH法计算出的微分孔隙分布:通常通过脱附曲线确定孔隙分布更加接近实际情况.它们表明,1号3号4号样品的PSD峰值对应孔径接近(图4a:约为17.5nm,图4b:约为11.2nm),而2号样品的PSD峰值对应的孔径(图4a:约为14.1nm,图4b:8.4nm)比它们小;表3所列的絮体的平均孔径也表明类似的规律,这些絮体的BET比表面积为130~161 $m^2 \cdot g^{-1}$, BJH累积吸附孔体积为0.38~0.52 $cm^3 \cdot g^{-1}$, BJH脱附平均孔径为7.7~9.6nm.

表 2 PACF-HA 絮体的微区化学成分表
Table 2 Elementary composition of micro-domain
in PACF-HA flocs

元素	百分比/%	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
C	元素重量	19.20	40.33	16.75	36.54
	原子数目	28.77	51.47	24.92	47.50
O	元素重量	42.13	39.70	47.98	42.02
	原子数目	47.41	38.04	53.60	41.01
Al	元素重量	24.63	11.31	21.35	13.78
	原子数目	16.43	6.42	14.14	7.97
Ca	元素重量	5.17	2.04	4.25	2.40
	原子数目	2.32	0.78	1.90	0.94
Cl	元素重量	5.06	3.48	5.81	3.25
	原子数目	2.57	1.50	2.93	1.43
S	元素重量	2.02	0.79	2.05	1.02
	原子数目	1.13	0.38	1.14	0.50
Si	元素重量		1.12		
	原子数目		0.61		
Na	元素重量	0.90	0.46	0.97	0.49
	原子数目	0.71	0.30	0.75	0.33
Mg	元素重量	0.89	0.77	0.85	0.50
	原子数目	0.66	0.49	0.62	0.32

而且表 3 也表明,1 号、4 号样品的比表面积较为接近,2 号样品的比表面积比 3 号样品的稍微大一些,但它们都远小于前面两个样品.同样 1 号样品与 4 号样品的累积孔体积较为接近,而 3 号样品的累积孔体积比 2 号样品的稍微大一些,且它们都小于前面 2 个样品.

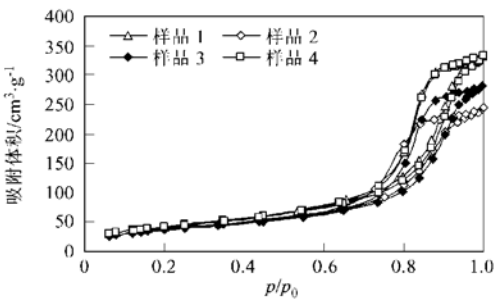


图 3 PACF-HA 絮体对 N₂ 的吸附-脱附等温线
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms
of PACF-HA flocs

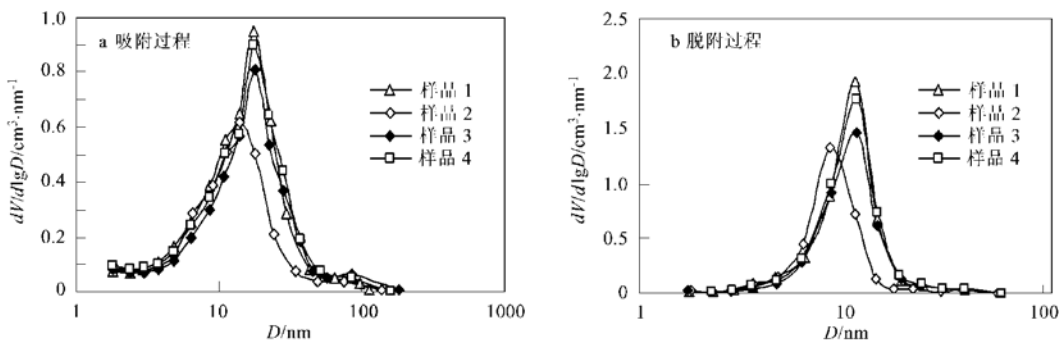


图 4 PACF-HA 絮体的孔分布曲线
Fig. 4 Pore size distribution curve of PACF-HA flocs

表 3 PACF-HA 絮体的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 3 Specific surface areas, specific pore volumes, average pore diameters for PACF-HA flocs

样品	BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	BJH 累积吸 附孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	BJH 累积脱 附孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	BET 平均孔径 /nm	BJH 吸附 平均孔径 /nm	BJH 脱附 平均孔径 /nm
样品 1	160.733 7	0.518 707	0.508 190	12.529 11	10.589 36	9.310 95
样品 2	142.047 9	0.383 677	0.371 278	10.243 50	9.141 64	7.757 46
样品 3	137.435 0	0.440 277	0.431 478	12.371 83	10.770 02	9.315 19
样品 4	160.944 1	0.505 960	0.505 841	12.395 25	10.472 22	9.599 33

3.3 N₂ 吸附-脱附法确定 PACF-HA 絮体孔表面分形维数 D_s
通过不同模型计算出了 PACF-HA 絮体孔表面分形维数,应用 FHH 理论计算出的 D_s 值在 2~ 3,该值符合表面分形维数的定义;而且采用吸附等温

线计算出的孔表面分形维数在 2.27~ 2.37 之间,脱附等温线计算出的孔表面分形维数在 2.24~ 2.26 之间,且相关系数 R^2 较低.根据 Sahouli 等的研究,热力学模型与 FHH 理论计算出的结果接近^[13, 14].但在本研究中,这 2 种模型计算出的结果相差太远,

且热力学模型计算出的 D_s 值均超过 3, 已经失去了维数的实际意义(表 4).

表 4 PACFHA 絮体孔表面分形维数

Table 4 Pore surface fractal dimensions of PACFHA flocs

样品	FHH 吸附方程 ($0.73 < x < 0.95$)	FHH 脱附方程 n ($x > 0.53$)	热力学模型($0.73 < x < 0.99$)
样品 1	2.316 7 ($R^2=0.971\ 7$)	2.254 9 ($R^2=0.909\ 0$)	4.169 6 ($R^2=0.972\ 5$)
样品 2	2.362 5 ($R^2=0.961\ 8$)	2.276 8 ($R^2=0.883\ 7$)	3.955 0 ($R^2=0.976\ 3$)
样品 3	2.271 0 ($R^2=0.988\ 5$)	2.246 5 ($R^2=0.911\ 4$)	3.878 4 ($R^2=0.950\ 4$)
样品 4	2.284 7 ($R^2=0.991\ 4$)	2.242 1 ($R^2=0.913\ 9$)	3.856 6 ($R^2=0.972\ 8$)

3.4 PACFHA 絮体的红外图谱

图 5 是 PACFHA 絮体的 4 种样品分别与 KBr 压片的红外光谱图. $3\ 500\sim\ 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ (样品 1: $3\ 433\text{cm}^{-1}$ 、样品 2: $3\ 438\text{cm}^{-1}$ 、样品 3: $3\ 461\text{cm}^{-1}$ 、样品 4: $3\ 463\text{cm}^{-1}$) 处的强宽吸收峰是样品中与 Al^{3+} 相连的 $-\text{OH}$ 基团 JHA 中与 H 缔合的 $-\text{OH}$ 基团及样品内所吸附的水分子和配位水分子中 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动所产生的吸收峰^[6, 22]. 水分子在 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ (样品 1: $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ 、样品 2: $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 、样品 3: $1\ 625\text{cm}^{-1}$ 、样品 4: $1\ 625\text{cm}^{-1}$) 区域内有角度变形频率^[6]. $1\ 450\sim\ 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ (样品 1: $1\ 434\text{cm}^{-1}$ 、样品 2: $1\ 423\text{cm}^{-1}$ 、样品 3: $1\ 421\text{cm}^{-1}$ 、样品 4: $1\ 402\text{cm}^{-1}$) 处的吸收峰是由 CH_3 、 CH_2 中 C—H 振动、羧基上不对称伸缩振动或 C—OH 变形振动所形成的^[23]. $1\ 000\sim\ 900\ \text{cm}^{-1}$ (样品 1: 983cm^{-1} 、样品 2: 974cm^{-1} 、样品 3: 974cm^{-1} 、样品 4: 974cm^{-1}) 范围内的吸收峰归属于羧酸、醇及酚羟基中 C—O 伸缩振动. 样品 1 与样品 2 中不存在高岭土, $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处(样品 1: $1\ 103\text{cm}^{-1}$ 、样品 2: $1\ 116\text{cm}^{-1}$) 的吸收峰是 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 伸缩振动的结果, $613\ \text{cm}^{-1}$ 区域(样品 1: 600cm^{-1} 、样品 2: 604cm^{-1}) 的吸收峰是 $\text{Al}-\text{OH}$ 变形振动的结果^[6, 22]. 而且这 2 种样品在 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰可归属为 C—H 的对称变形振动. 样品 1 与样品 2 中有高岭土, 硅氧四面体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 振动形成了 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰. 另外, 4 种样品在 $600\sim\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 区域内的吸收峰可能与 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 等有关^[24].

3.5 PACFHA 絮体的 XRD 图谱

图 6 为超低温急速冷冻-真空干燥条件下制备的 PACFHA 絮体样品的 X-射线衍射图, 同时以 HA 和高岭土的 XRD 图做对比. HA 呈无定形结构, 但高岭土具有晶体结构, 通过数据库查询, 确定其中的物相参考分子式为 $\text{Al}(\text{Al}_{0.69}\text{Si}_{1.22}\text{O}_{4.85})$ (卡片号为 89-2644), $\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$ (卡片号为 79-1276),

$\text{Al}_{4.984}\text{Si}_{1.016}\text{O}_{9.508}$ (卡片号为 79-1451), $\text{Al}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{1.5})\text{O}_{9.75}$ (卡片号为 82-0037), 有尖锐的特征衍射峰. 另外, 本研究采用的 PACI 也呈无定形态. PACFHA 絮体样品的 XRD 图谱只有很少的弱强度衍射峰, 表明其趋于无定形结构; 样品 1 和样品 2 中没有高岭土, 而样品 3 和样品 4 中存在高岭土, 但它们的结构形态没有太大的区别.

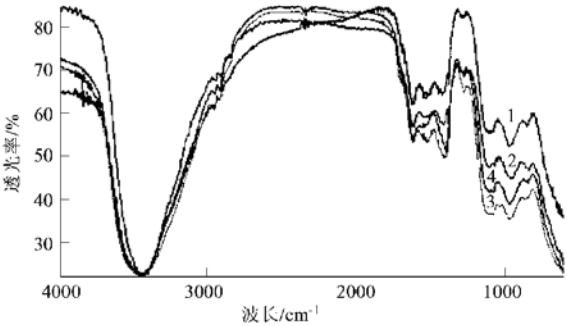


图 5 PACFHA 絮体样品的红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectra of PACFHA flocs

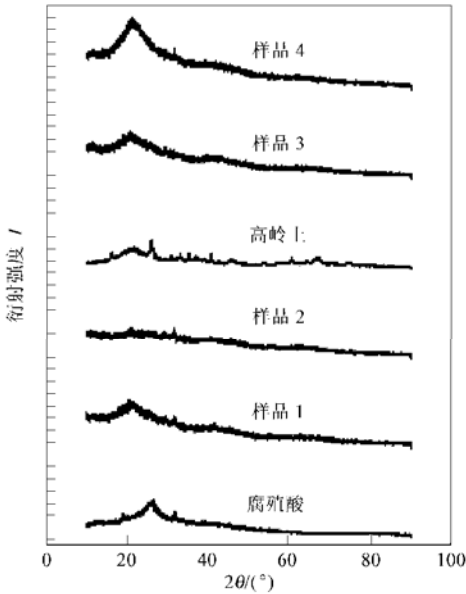


图 6 PACFHA 絮体样品的 X-射线衍射图
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of PACFHA flocs

4 讨论

表面分形特征作为颗粒物表面反应过程的重要因素,它表征了颗粒物表面的不规则的粗糙特征,在化学催化、吸附等过程得到了广泛的应用.在水处理絮凝过程的研究中,一方面,絮体的生长过程中,小絮体之间的碰撞和结合实际上是在微界面上的结合过程,因此絮体的表面结构特征(表面分形、官能团、比表面等)将扮演着重要的角色;另一方面,在强化混凝过程和卷扫絮凝机理中,Al(OH)₃ 凝胶的吸附、络合等界面作用是去除水中溶解性有机物的关键作用,同样,表面分形特征将是描述和解析这些界面作用过程的重要因素之一.因此,絮体表面分形特征规律的探讨是有着重要的科学意义的.

Nègre 等^[7]的研究发现,超低温急速冷冻,即将颗粒物样品迅速放入液氮中,颗粒物中的间隙水(interstitial water)转化成尺寸为几 nm 至数 10nm 的冰晶体,这些冰晶体依然处于仪器所能探测的界限以下,因此在目前的仪器探测尺度上不会改变样品形貌,样品的微观结构被保留了下来.本研究采用类似的方法将水中采集的 PACfHA 絮体进行了处理,获得该絮体的干燥的粉末样品.根据 N₂ 吸附/脱附等温线法确定的这些絮体的 BJH 脱附平均孔径为 7.7 ~ 9.6nm, PSD 峰值对应孔径 8.4 ~ 11.2nm,与急速冷冻时形成的冰晶体处于同一尺度.从絮体的孔径尺寸来看这些冰晶体形成过程中未能破坏絮体的孔结构.

EDS 面分析结果证实了 PACfHA 絮体组成元素主要为 C、O、Al,含量也与实验设计具有相同的规律. PACfHA 絮体趋于无定形结构也表明在絮凝过程中,没有发生晶体形成的反应.红外光谱解析结果也证明了 PACfHA 絮体具有的特征官能团种类,保留了 PACl-HA 或高岭土 3 种絮体组成原料的一些特征.

表面分形维数 D_s 的取值范围为 2~3,当 D_s 为 2 时,表明孔表面为光滑的平面,当 D_s 为 3 时,说明孔表面粗糙度很大,空间填充能力最高.采用 N₂ 吸附/脱附等温线法确定这些絮体的孔表面分形维数 D_s 在 2.24~2.37 之间,这说明了 PACfHA 絮体的孔表面在该尺度下的具有空间填充能力,但不是很高.孔表面分形特征的存在,一方面会影响水中絮体在有水流过孔隙时产生的对小絮体的捕集效果,另一方面,会孔隙流动的水体产生扰流等水力学效应.另外,如表 4 所示,对同一样品,吸附法和脱附法确

定的孔表面分形维数不同,这可能与这些方法所表示的吸附或脱附过程有关.一般而言,当相对压力 $x > 0.35$ 时, N₂ 的表面单层吸附已完成,而开始毛细管凝结过程;当 $0.73 < x < 0.95$ 时, N₂ 主要以毛细管凝结机理而在絮体的微孔(cryptopores, 1 至数 10nm 尺度)中吸附;在 N₂ 脱附过程中,当 $x = 0.53$ 时大部分通过毛细管凝结的 N₂ 从毛细管中脱附,此后滞后圈基本消失. N₂ 吸附/脱附法中 N₂ 分子半径为 0.2nm 左右,即该方法确定的分形特征尺度区间的下限,因此 N₂ 能接触更小的微孔,描述复杂的表面细节,而且表 4 所列分形维数是发生了毛细管凝聚现象絮体孔的表面分形特征的体现.

不同放大尺度下絮体均表示出不规则的几何外形和自相似性的表面粗糙形貌,图象法确定的 PACfHA 絮体的表面分形维数 D_s 在 2.03~2.26 之间,从数值上看比 N₂ 吸附/脱附等温线法计算的结果小.图象法确定的分形尺度大约处于 23~390nm 之间,这与 SEM 图象的分辨率有关,而且这一尺度主要处于絮体的外表面.其分形区间的下限约为 N₂ 分子半径的 110 倍,因此基于 SEM 图象确定的表面分形维数 D_s 只是絮体外表面的粗糙度的描述,是无法描述 23nm 以下孔的表面粗糙度,而且用于图象法的 SEM 图象上未发现明显的通透孔,只是有凹坑和突起.因此,这 2 种方法确定的分形维数为不同尺度区间内表征的絮体表面,这也说明了絮体表面在不同的尺度范围内可能存在着不同的分形维数值,从而具有多重分形特征.

表 4 中热力学模型与 FHH 理论计算出的结果相差很大,且热力学模型计算出的 D_s 值都超过 3. Neimark 等的研究表明^[19],低温 N₂ 吸附-脱附等温线属于 II 型的中孔材料(mesoporous materials)具有单一频率(monomodal)的孔尺寸分布,采用热力学模型模拟该等温线计算 D_s 时可能不存在线性区间,而本文研究的 PACfHA 絮体的低温 N₂ 吸附-脱附等温线就属于 II 型,且具有单一频率的尺寸分布中孔.

5 结论

(1) PACfHA 絮体的主要组成元素为 C、O、Al,所含的特征官能团保留了絮体组成原料的一些特征; PACl 与 HA 或高岭土的絮凝过程中,未产生晶体物质,从而趋于无定形结构形态.

(2) PACfHA 絮体的 N₂ 吸附/脱附等温线属于 II 型.组成不同的絮体其表面参数和孔径参数均

不同, 它们的 BET 比表面积为 $130 \sim 161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH 累积吸附孔体积为 $0.38 \sim 0.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH 脱附平均孔径为 $7.7 \sim 9.6 \text{ nm}$, PSD 峰值对应孔径 $8.4 \sim 11.2 \text{ nm}$, 为中孔范围。

(3) PACI-HA 絮体具有不规则、自相似性的表面粗糙形貌, 图象法确定它们的表面分形维数 D_s 为 $2.03 \sim 2.26$, 分形尺度大约处于 $23 \sim 390 \text{ nm}$ 之间, 主要属于絮体外表面尺度。N₂ 吸附/脱附等温线法确定这些絮体的孔表面分形维数 D_s 为 $2.24 \sim 2.37$, 分形特征尺度区间的下限大约为 0.2 nm , 属于孔表面尺度。但对同一絮体, 吸附法和脱附法确定的孔表面分形维数不同。图象法与 N₂ 吸附/脱附等温线法的对比表明: 絮体表面的分形特征具有尺度范围, 可能具有多重分形特征。

参考文献:

- [1] 张绍园, 姜兆春, 王菊思. 饮用水消毒副产物控制技术研究现状与发展[J]. 水处理技术, 1998, **24**(1): 7~13.
- [2] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced Coagulation: US Requirements and a Broader View [J]. Wat. Sci. Tech., 1999, **40**(9): 63~70.
- [3] 黄廷林. 强化絮凝法去除水中 DBP 前质研究[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(4): 399~404.
- [4] Serra T, Logan B E. Collision frequencies of fractal bacterial aggregates with small particles in a sheared fluid[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**(13): 2247~2251.
- [5] Li X Y, Logan B E. Permeability of fractal aggregates[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, **35**(14): 3373~3380.
- [6] 高宝玉, 王占生, 汤鸿霄. 聚硅氯化铝混凝剂中 Al(III) 水解-聚合历程及铝硅作用特性研究[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(2): 151~155.
- [7] Nègre M, Leone P, Trichet J, *et al.* Characterization of model soil colloids by cryo-scanning electron microscopy [J]. Geoderma, 2004, **121**(1-2): 1~16.
- [8] Gregory J. The density of particle aggregates[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, **36**(4): 1~13.
- [9] Chakraborti Rajat K, Gardner Kevin H, Atkinson Joseph F, *et al.* Changes in fractal dimension during aggregation[J]. Water Research, 2003, **37**: 873~883.
- [10] Zhao Y Q. Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, **92**: 227~235.
- [11] Zhou H W, Xie H P. Direct estimation of the fractal dimensions of a fracture surface of rock[J]. Surface Review and Letters, 2003, **10**(5): 751~762.
- [12] Xie H P, Wang J A, Stein E. Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surface[J]. Phys. Lett. A, 1998, **A242**: 41~50.
- [13] 王毅力, 芦家娟, 周岩梅, 等. 沉积物颗粒表面分形特征的研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(4): 457~463.
- [14] Meczislaw Hajnos, Ludmila Korsunskaja, Yakov Pachepsky. Soil pore surface properties in managed grasslands[J]. Soil & Tillage Research, 2000, **55**: 63~70.
- [15] Jozefaciuk G, Muranyi A, Szatanik-Klo A, *et al.* Changes of surface, fine pore and variable charge properties of a brown forest soil under various tillage practices[J]. Soil & Tillage Research, 2001, **59**: 127~135.
- [16] 王毅力, 芦家娟, 周岩梅, 等. 沉积物颗粒表面分形特征的研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(4): 457~463.
- [17] Sokolowska Z, Sokolowski S. Influence of humic acid on surface fractal dimension of kaolin: analysis of mercury porosimetry and water vapour adsorption data[J]. Geoderma, 1999, **88**: 233~249.
- [18] Sokolowska Z, Borówko M, Reszko-Zygmunt J, *et al.* Adsorption of nitrogen and water vapor by alluvial soils[J]. Geoderma, 2002, **107**: 33~54.
- [19] Neimark Alexander V, Unger Klaus K. Method of discrimination of surface fractality[J]. Journal of colloid and interface science, 1993, **158**: 412~419.
- [20] Watanabe Y, Kasahara S, Iwasaki Y. Enhanced flocculation/sedimentation process by a jet mixed separator[J]. Water Sci. & Tech., 1998, **37**(10): 55~67.
- [21] El Shafei G M S, Philip C A, Moussa N A. Fractal analysis of hydroxyapatite from nitrogen isotherms[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **277**: 410~416.
- [22] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究[J]. 环境化学, 1990, **9**(3): 1~12.
- [23] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较[J]. 土壤, 2004, **36**(1): 46~50.
- [24] 周凤山, 王世虎, 苏金柱, 等. 多核无机高分子絮凝剂 PMC 红外结构及其性能[J]. 精细化工, 2003, **20**(1): 615~618, 627.