

腐殖酸铝盐絮凝体的动态特性

王晓昌, 金鹏康(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 通过显微摄影分析研究了腐殖酸铝盐絮凝体成长的动态过程以及在混凝过程中絮凝体构造(分形维数)的变化规律。结果表明, 在腐殖酸混凝过程中, 随搅拌历时延长, 絮凝体粒径不断成长变大, 最终达到平衡状态。随着絮凝体的成长, 其构造呈现由密实逐渐向疏松过渡的过程, 空隙率变大, 二维分形维数由初期的 1.8 左右下降到 1.4 左右。絮凝体分形维数 D_f 和粒径 d_f 之间具有 $D_f = Ad_f^{-n}$ 的幂函数关系。理论分析结果说明了 D_f 随 d_f 增大而减小是随机碰撞结合的必然结果。铝盐混凝剂投量直接影响了腐殖酸絮凝体的成长速度和平衡粒径。过量投药会导致絮凝体分形维数明显降低。

关键词: 腐殖酸; 铝盐絮凝体; 分形维数; 动态特性

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-05-0071

Dynamic Properties of Al-humic Flocs

Wang Xiaochang, Jin Pengkang (School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Using a microscopic technique, the dynamic properties of Al-humic flocs were studied and the regularity of the variation of floc structure, i.e. fractal dimension, was discussed. The results show that during coagulation floc size increased with agitation time and finally reached an equilibrium state. As flocs grow their structure gradually become looser with an increase of void ratio, and results in a substantial decrease of their fractal dimension from the initial value of 1.8 to about 1.4. There exist an exponential relation between the fractal dimension D_f and the floc size d_f as $D_f = Ad_f^{-n}$. It was explained by theoretical analysis that the decrease of D_f with increase of d_f as was the result of random collision and agglomeration of primary particles. The alum dosage directly affected the rate of floc growth and its equilibrium size. Overdosing may bring about an apparent decrease of the fractal dimension of the flocs.

Keywords: humic acids; Al-humic flocs; fractal dimension; dynamic properties

絮凝体的分形构造特征已通过大量的理论研究和实验研究得以证实, 这些研究大都是以水中浊度物质为混凝对象^[1,2,3]。针对以腐殖酸为代表的水中天然有机物, 笔者运用显微观测和图像解析的方法, 也证实了腐殖酸铝盐絮凝体具有分形特征^[4]。分形构造反映了絮凝过程的随机性, 对絮凝体的这种构造及其在混凝过程中的变化规律进行深入研究有助于从微观的角度进一步认识混凝的本质和动力学原理, 找出改变絮凝体构造、提高其密度和沉降性能的操作控制方法。为此, 本文仍以腐殖酸这种较难混凝去除的杂质为对象, 在不同混凝剂投药量的条件下, 逐时连续取样, 分析了在混凝的全过程中絮凝体粒径和构造的变化, 考察了絮凝体分形维数随时间变化的基本规律。

1 实验

1.1 水样

原水用从西安附近湖泊底泥中提取的腐殖酸配制。将提取的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤保证水中有有机物成分为溶解性有机物。腐殖酸浓度按 TOC 计为 10mg/L 左右, 并加入 10mg/L 的 NaHCO_3 以调节水中碱度。水样体积为 800mL , 混凝剂采用硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 。

1.2 絮凝体的观测方法

用大口管(内径 3.5mm) 从混凝杯罐中取样, 放置于有一定量蒸馏水的观察皿中(大口管

须放置在液面以下,以防止由于管口处表面张力打碎絮凝体),通过显微摄影仪进行絮凝体观察和图像采集,输入计算机进行图像解析.取样过程须缓慢操作,控制管内流速在 10 m m/s 以

内,以有效防止絮凝体在取样过程中破碎^[5].由于水样中的絮凝体在空间范围内密集程度很高,在布朗运动、人为振动等影响下,絮凝体有可能继续成长成为更大的颗粒.为保证水样中

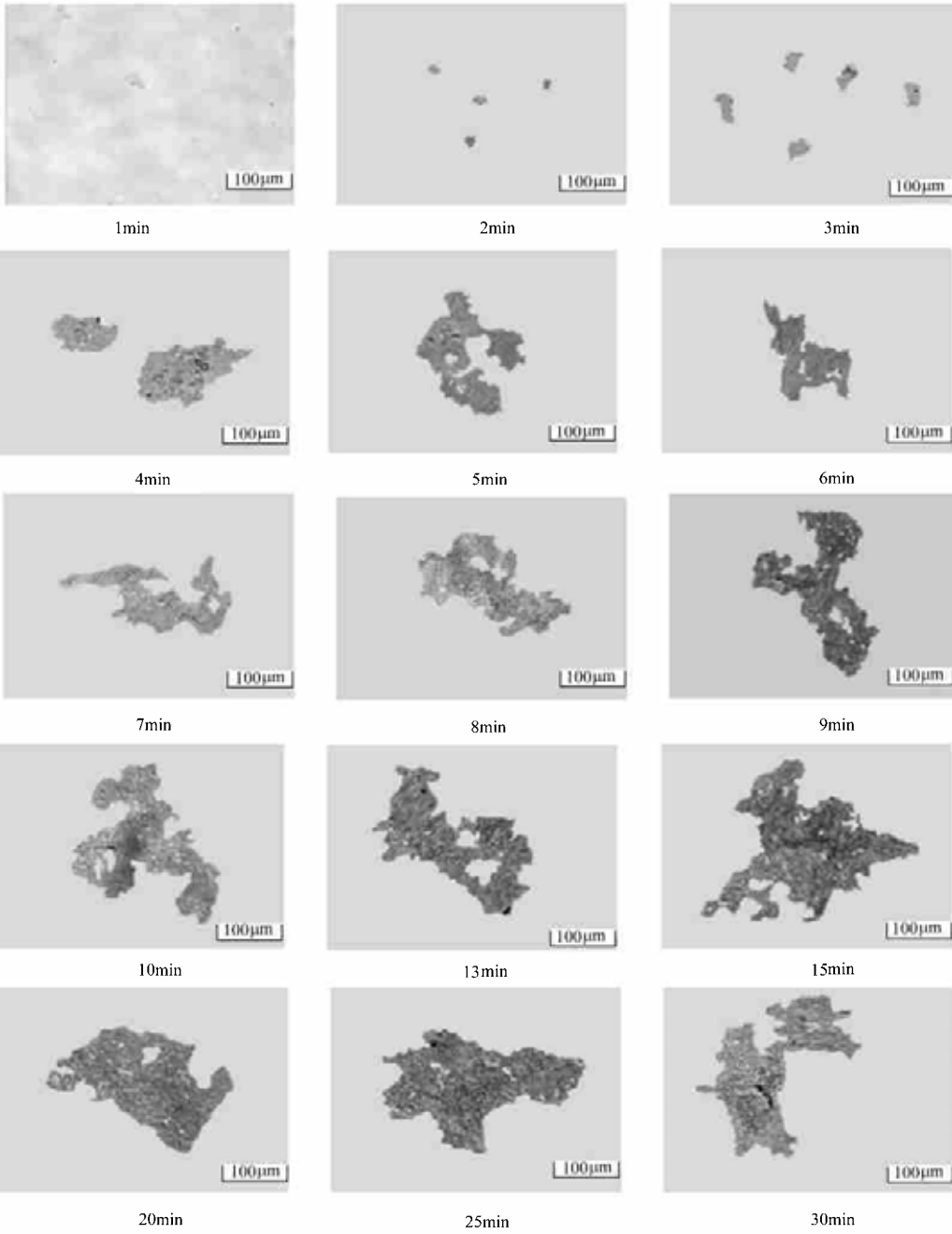


图 1 腐殖酸铝盐絮凝体图像

Fig.1 Images of Al-humic flocs at alum dosage

絮凝体的原始性及真实性,取样必须用蒸馏水稀释^[3,6],以防止絮凝体继续成长,本实验的稀释倍数约为 1:10.

1.3 混凝操作条件

混凝操作条件为:快速搅拌(200r/min) 1 min;慢速搅拌(20r/min) 30 min;静沉 60 min,混凝温度 $25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH 值设定在 5.0 ± 0.05 .投加混凝剂开始搅拌后,用蠕动泵定量抽吸水样通过 PDA2000 型光散射颗粒分析仪(英国 Rank Brother 公司)进行混凝过程的在线监测.

1.4 絮凝体粒径和分形维数的计算

絮凝体粒径按等面积圆当量直径计算,絮凝体的分形维数则根据絮凝体投影面积与最大长度在双对数坐标上的关系,由相关直线的斜率推算絮凝体的二维分形维数 D_f ^[4].

2 实验结果

2.1 絮凝体成长过程中的形态变化

对于 1.1 所述的腐殖酸原水,在不同投药量条件下进行混凝搅拌实验,按一定的时间间隔取样采集图像.图 1 为投药量(Al/TOC) $0.14\text{ mg}/\text{mg}$ 时从慢速搅拌 1 min 到搅拌结束 30 min 采集的一组图像.1 min 时水中几乎没有絮凝体,2 min 时絮凝体开始出现,之后其大小随时间的增加已很明显.随着搅拌历时继续延长,絮凝体不断成长变大,同时构造越来越显得疏松,内部出现较明显的空隙.大约 15 min 后,絮凝体尺寸达到相对稳定,粒径可达 0.43 mm 左右.

2.2 平均粒径和分形维数随时间的变化

图 2 为上述投药量条件下絮凝体平均粒径 d_f 和分形维数 D_f 随时间的变化情况.很明显,在 10 min 以内, d_f 几乎以直线关系由 0 成长至 0.3 mm 左右,相应的 D_f 则几乎以直线关系下降,由初始的 1.8 变到 1.6 左右.10 min 以后 d_f 的成长速度明显减慢,但 D_f 继续降低.到 15 ~ 20 min 之后, d_f 已基本上不发生变化,稳定在 0.43 mm 左右,此时 D_f 的降低也不明显,稳定在 1.4 左右. d_f 和 D_f 从数值上定量表明了 2.1 所述的絮凝体形态变化过程.

2.3 混凝剂投药量对 d_f 和 D_f 的影响

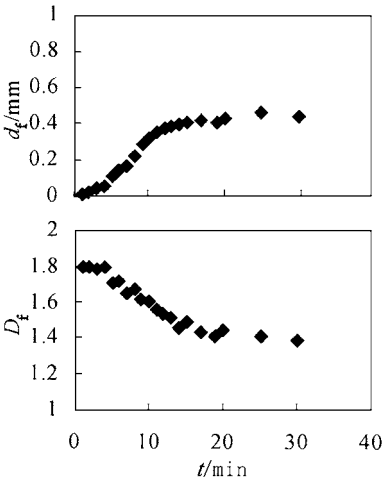


图 2 平均粒径和分形维数随时间的变化

Fig.2 Variation of average diameter and fractal dimension with time

图 3 为投药量从(Al/TOC)从 $0.07\text{ mg}/\text{mg}$ 增加到 $1.09\text{ mg}/\text{mg}$ 时 d_f 和 D_f 随搅拌历时的变化情况,对应于不同投药量的颗粒 ζ 电位如图 4 所示.很明显,从絮凝体的成长情况(d_f 的变化)看,最佳投药量范围是在 $\zeta = 0$ 附近(或 $|\zeta| < 5\text{ mV}$).过大的投药量导致 ζ 电位逆转,此时 d_f 平衡值显著降低.当投药量增加导致 $\zeta > +10\text{ mV}$ 时,絮凝体已不能成长($0.41\text{ mg}/\text{mg}$ 的情况).继续增加投药量, ζ 电位稳定在 $+15\text{ mV}$ 左右,但絮凝体又开始成长,这种条件已不再是通常的吸附-电中和机理起作用,混凝过程已转为网扫絮凝的模式,30 min 的慢速搅拌时间内, d_f 的成长尚未达到平衡条件.除此之外, d_f 和 D_f 随时间的变化规律均呈现相同的模式,即随着搅拌历时的延长, d_f 增大而 D_f 减小,最终均达到相对平衡的数值.

3 讨论

从图 1 和图 3 中看出,随搅拌时间延长,絮凝体的形状、粒径和分形维数均发生变化.在絮凝体形成的初期阶段,其成长速度相对较快,但随搅拌时间延长,形成的絮凝体比较松散,内部空隙呈增加趋势.

对于粒径为 d_f 的絮凝体,设絮凝体的空隙率为 ε ,构成絮凝体的初始颗粒粒径为 d_0 ,个数

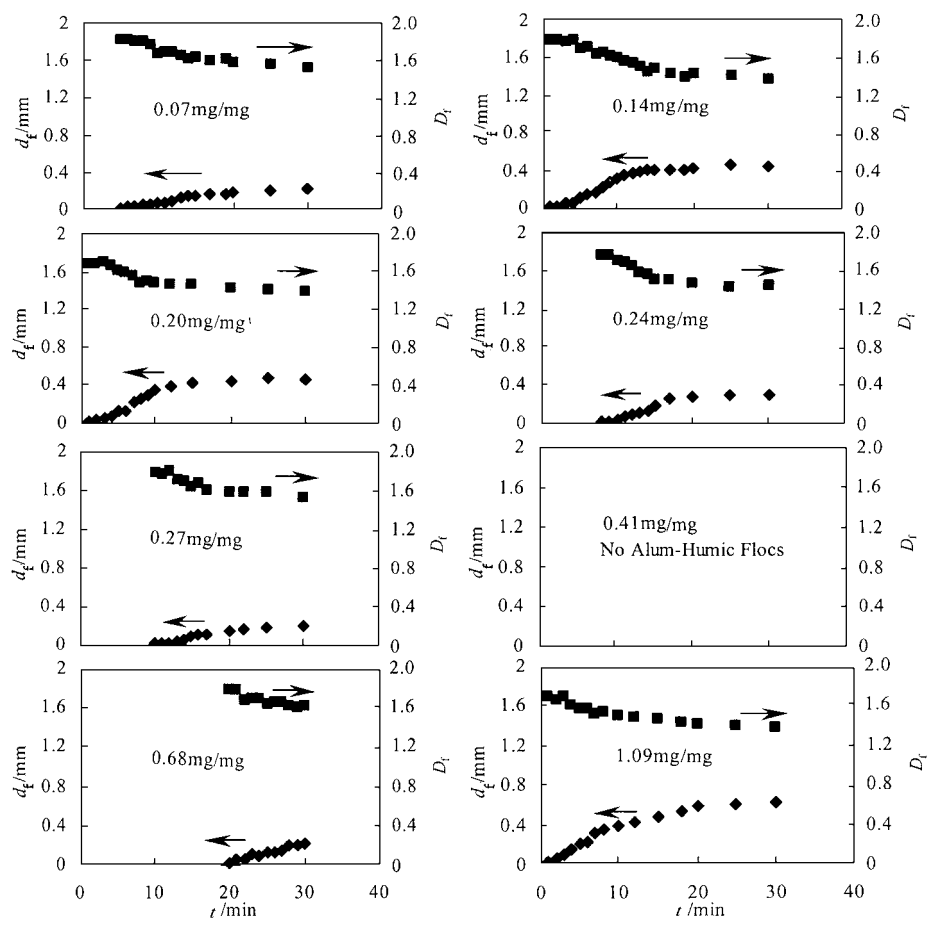


图 3 不同投药量下絮凝体随时间的变化

Fig.3 Variation of alum-humic flocs at different coagulant dosage

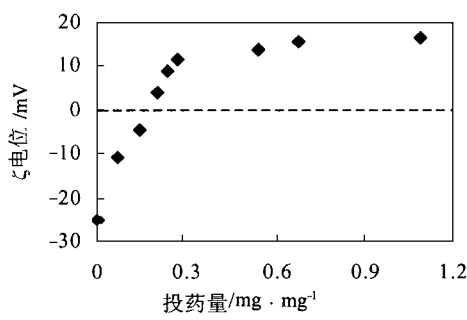


图 4 ζ 电位与投药量之间的关系

Fig.4 Relation between ζ potential and Alum dose

为 N , 则该絮凝体的体积为 $V = a d_f^3$ (式中 a 为絮凝体的形状系数, 对于球状颗粒 $a = \pi/6$), 而构成絮凝体的初始颗粒的体积为 $V_0 = a N d_0^3$.

根据空隙率的定义:

$$\varepsilon = \frac{V - V_0}{V} = \frac{a d_f^3 - a N d_0^3}{a d_f^3} = 1 - N \left| \frac{d_0}{d_f} \right|^3 \quad (1)$$

如果初始颗粒的密度为 ρ , 则絮凝体的密度 ρ' 为:

$$\rho' = (1 - \varepsilon) \rho = N \left| \frac{d_0}{d_f} \right|^3 \rho \quad (2)$$

另一方面, 如果絮凝体是分形构造, 其质量 m 与粒径的关系又可以写为:

$$m = \rho' V = b d_f^{D_f'} \quad (3)$$

式中 b 为常数, D_f' 为三维分形维数, 它与二维分形维数的关系可近似地写为 $D_f' =$

$\frac{3}{2} D_f$, 因此(3)式可以改写为:

$$\rho V = b d_f^{\frac{3}{2} D_f} \tag{4}$$

比较(2)式和(4)式,并考虑 $V = a d_f^3$,则得到: $D_f = 2 \frac{\lg(KN)}{\lg(d_f^3)}$ \tag{5}

式中, $K = \frac{a}{b} \rho d_0^3$.如果絮凝体不是分形构造,则其平面维数应该为整数 2,即 $D_f = 2$,这时满足(5)式的条件为 $\lg(KN) = \lg(d_f^3)$,结合(2)式可知,该条件下参数 a 和 b 之间的关系为:

$$b = a \rho \tag{6}$$

因为 a 和 b 均为常数,所以(6)式证明了一个公认的结论:在欧几里德系统中,物质的密度与其大小无关,为一个常数.

然而对于絮凝体,大量的研究表明其密度随絮凝体粒径 d_f 而减小,原因在于絮凝体成长过程中初始颗粒间的空隙率 ε 呈增大趋势^[7,8].由(2)式可知,在这种情况下 d_f^3 的增加速度必然大于初始颗粒个数 N 的增加速度,从而在(5)式中 $\lg(KN) > \lg(d_f^3)$,且随着 N 的增大,不等式左侧和右侧的差距越来越大.其结果(5)式中的分形维数 D_f 必然呈减小趋势,这与图 3 所示结果一致.

将实验测定的絮凝体粒径 d_f 和分形维数 D_f 的数据绘制于直角坐标系中,可得图 5 所示的关系.当 d_f 很小时, D_f 在 1.8 附近,随着 d_f

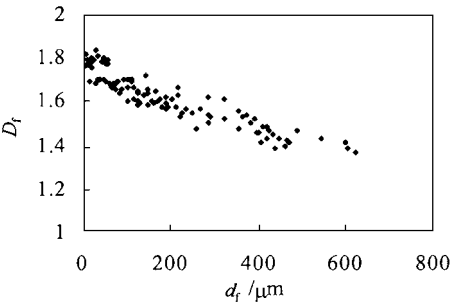


图 5 絮凝体粒径 d_f 和分形维数 D_f 的关系

Fig. 5 Relation between floc diameter(d_f) and fractal dimension(D_f)

增大, D_f 逐渐减小,在本实验的条件下,最终平衡值约在 1.4 左右.对图示的关系按幂函数回

归,得到 $D_f = A d_f^{-n}$ (其中 $A \approx 2.0$, $n = 0.055$, 相关系数 $r = 0.9028$),说明当 $d_f \rightarrow 0$ 时, $D_f \rightarrow 2.0$,即初始颗粒的平面维数接近于 2,符合欧几里德系统的特征.

对于高龄土悬浊液体系,可认为在混凝剂作用下脱稳的初始颗粒的大小接近于原来的颗粒,但本实验采用的腐殖酸用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,为溶解性有机物,原水中不存在颗粒物,其初始颗粒是腐殖酸与铝盐混凝剂发生络合反应生成的不溶物.絮凝过程从本质上来说是这些不溶颗粒随机碰撞结合的过程.在一定的搅拌条件下,絮凝体的成长速度和最终达到成长平衡的粒径取决于初始颗粒的脱稳状态和颗粒间的结合强度,这些都与铝盐混凝剂的投量有关.在等电点附近,絮凝体成长速度快,且很快达到成长平衡;过量投加铝盐使初始颗粒发生电位逆转,影响了絮凝体的成长速度和平衡粒径,甚至不能生成絮凝体;更大投药量的条件下,铝盐氢氧化物的网扫作用成为絮凝体成长的主要机理,这时生成的絮凝体粒径虽大,但结构松散,分形维数降低,属于另一种絮凝模式.

参考文献:

- 1 王晓昌,丹保宪仁.絮凝体形态学和密度的探讨——I.从絮凝体分形构造谈起[J].环境科学学报,2000,20(3): 257~262.
- 2 Li D et al. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes[J]. Environmental science and technology, 1989, 23(11): 1385~1389.
- 3 Jiang Q, Logan B E. Fractal dimensions of aggregates from shear devices[J]. J A W W A, 1996, 88(2): 100~113.
- 4 金鹏康,王晓昌.腐植酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件[J].环境科学学报,2001,(增刊):23~29.
- 5 Gregory J. Flocculation in laminar tube flow[J]. Chem. Eng. Sci., 1981, (36):1789~1794.
- 6 Chakraborti R K et al. Characterization of alum floc by image analysis[J]. Environmental science and technology, 2000, 34(18): 3969~3976.
- 7 Tambo N et al. Physical aspect of flocculation process I. The floc density function and aluminum floc. Water research, 1979, 13(5): 409~419.
- 8 Wang X C, Tambo N. Kinetic study of fluidized pellet bed process I. Characteristics of particle motions. Journal Water SRT- Aqua, 1993, 42(3): 146~154.