

高分子絮凝剂对泥沙絮体分形结构的影响

李冬梅¹, 谭万春², 梅 胜¹, 金同轨³

(1.广东工业大学建设学院, 广东 广州 510643; 2.长沙理工大学化学与环境工程系, 湖南 长沙 410076;

3.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:黄河泥沙架桥絮凝沉降实验与电镜实验研究表明,絮体结构具有分形特性。文章讨论了高分子絮凝剂的架桥絮凝机理以及高分子所带电荷种类、高分子的分子量、投加剂量与浓度对絮体分形结构的影响,并用表征絮体结构分形特性的参数“分维 D ”定量分析了这种影响规律。同时,对比了相同含沙量下无机混凝剂絮体与高分子架桥絮体结构达最佳时的分形特征及所需的混凝控制指标 Gl 值。

关键词:黄河泥沙; 高分子絮凝剂; 架桥絮凝机理; 分形结构; 分形维数; 混凝控制指标 Gl

中图分类号: TQ314.253

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2006)10-0013-04

通过高分子絮凝剂的架桥絮凝作用实现悬浮液中颗粒的絮凝并使之与水分离,在固-液分离和水处理技术方面已有广泛的应用。目前,对形成于架桥絮凝过程中的絮体结构的研究报道很少。笔者对以黄河高浊度水为代表的高浓度悬浊液分别投加阴、阳、非离子型高分子聚合物后形成的架桥絮体进行电镜扫描与显微摄像,采用沉降技术及计算机技术的图像分析并结合分形数学理论,探讨了高分子絮凝剂所带电荷种类、高分子的分子量、投加剂量及其浓度等因素对絮体结构分形特性的影响规律,寻求获取结构密实、沉降性能与脱水性能良好的絮体。并对相同含沙量下无机混凝剂絮体与高分子架桥絮体结构的分形特性进行了对比研究。

1 实验

1.1 原水的配制

泥沙取自黄河青铜峡,用市政管网水浸泡1周并间歇搅拌至泥沙颗粒均匀分散在水溶液中形成浓悬浊液。贮备的 85kg/m^3 含沙高浊水(含沙量测定采用比重瓶(100mL)置换法)是通过高速混合与稀释该浓悬浊液制备而成。实验用泥沙由英国马尔文公司产 MS2000 激光衍射粒度分析仪进行湿法样品粒度分布测定。

1.2 高分子絮凝剂

试验采用阳离子型、非离子型与阴离子型三种水溶性高分子絮凝剂,以下分别简称为 CP、NP、AP,分别为: $\text{CP}_1=\text{FO4240SHNP}$, $\text{NP}_1=\text{FA920SHAP}$, $\text{AP}_1=\text{AN995SH}$, 分子量均为 600~800 万,投药量为 10mg/L,药剂配制浓度为 0.1%。CP 还有两种: $\text{CP}_2=\text{FO4240SSH}$, $\text{CP}_3=\text{FO4240VHM}$, 分子量分别为: 800~1100 万、1100~1400 万。另外,CP 配制浓度有三种: 0.01%、0.10%、1%。

1.3 实验方法

以高分子絮凝剂对含沙量为 85kg/m^3 的悬浊液进行架桥絮凝沉降实验。絮凝器皿为有机玻璃方罐,尺寸为 $10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 20\text{cm}$,水样体积为 1L,内径为 5mm 的取样管安装在液面下 7cm 处,取样速度约为 20 mL/min。高分子溶液在快速搅拌速率下迅速加入水样中,持续 10s 后转入慢速搅拌,用脉冲光散射分析仪 (Photometric Dispersion Analyzer 简称 PDA) 对整个絮凝过程进行动态监测。

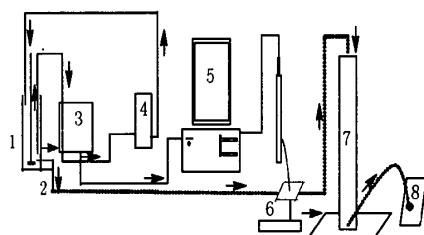
沉降实验在直径为 $\Phi 3.12\text{cm}$ 的沉降柱(全部沉降距离为 25cm)中进行。方罐实验装置中产生的絮体通过取样管进入玻璃载物皿,经稀释后放在显微镜下观察并求出当量粒径 d_e ,然后将絮体轻轻移入沉降柱,测出絮体在柱内的沉速 v 。絮体到达沉降筒

收稿日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50078043); 广东工业大学博士基金项目(053024)

作者简介: 李冬梅(1972-),女,博士,讲师,主要研究方向为水处理理论与技术; E-mail: ldm108@163.com。

底座后,慢慢将沉降柱推向侧边,取出沉降底座井内的絮体,经临界点干燥仪干燥后再经喷金处理用于电镜观察与摄像。实验装置系统图见图1。



1—搅拌机;2—取样管;3—PDA2000;4—蠕动泵;
5—计算机;6—显微摄像仪;7—沉降柱;8—絮体

图1 沉降实验装置

Fig.1 Experimental device

1.4 分维的确定

根据不同絮凝时间(10s、50s、180s、600s)拍摄的絮体照片及沉降实验数据分别计算絮体的二维分维 D_2 与质量分维 D_3 [1]。

2 结果与讨论

2.1 不同类型高分子絮凝剂下架桥絮体分形结构的差异

分子量相同的 AP_1 、 NP_1 、 CP_1 在相同絮凝条件下形成的絮体形态存在差异(见图2),这主要是各自的絮凝机理不同引起。 AP_1 、 NP_1 絮体以粒间架桥为主要絮凝机理,结构相对较开放,分维值较低。它们的絮凝能力与分子量大小及分子构型有关。由于 AP_1 带有负电荷,投入悬浊液中后,与带有负电荷的泥沙颗粒有排斥能障存在,形成的絮体构型带有更多分枝,结构更加开放,分维值最小。而 CP_1 的絮凝作

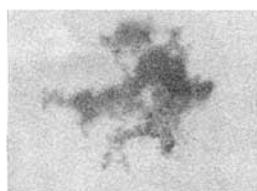


图2(a) AP_1 絮体, $D_2=1.71$

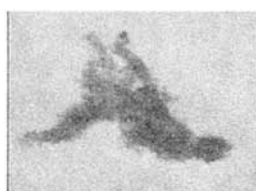


图2(b) NP_1 絮体, $D_2=1.73$



图2(c) CP_1 絮体, $D_2=1.77$

图2 不同类型高分子絮体分形结构的显微图片(放大倍数150X)

Fig.2 Microscopic micrograph of fractal structure of sediments aggregates with different polymers (magnification times 150X)

用是由架桥和静电中和两种机理产生,絮凝能力与其分子量和正电荷密度有关。絮体结构密实,分维值较高,架桥絮凝效果比 AP_1 、 NP_1 好。

2.2 高分子分子量对絮体结构分形特性的影响

分子量越高,形成的絮体分枝越多,粒径大,孔隙率明显提高,分维值相对较低(见图3)。且分子量越大,絮体形成和生长速度越快,絮凝作用的吸附架桥能力愈强,絮凝效率愈高。沉降过程中表现出较快的沉速。这是因为决定絮凝速度的主要因素是颗粒碰撞的速率和吸附概率,分子量越大,高分子在水中的回转半径越大,在相同的搅拌条件下,颗粒与高分子就会以更快的速度吸附在一起,絮凝速度自然加快,另外,分子量越大,高分子对应的链长也要长,结合键能强,形成絮体的骨架比分子量低的高分子大,絮体粒径大,孔隙率高,分维值相对较低。大粒径絮团的主要生长机理为絮体-絮体相结合,高孔隙率导致絮团内部渗透率增加,絮团在沉降过程中经受的流体阻力降低了,沉降速率加快。但是分子量不能无限大,过高的分子量不仅溶解困难,大分子运动迟缓,而且吸附的悬浮胶体粒子空间距离太远,不易聚集,达不到满意的絮凝效果。



图3(a) CP_1 絮体, $D_2=1.75$



图3(b) CP_2 絮体, $D_2=1.72$



图3(c) CP_3 絮体, $D_2=1.68$

图3 不同分子量高分子絮体分形结构显微摄像图片(放大倍数270×)

Fig.3 Microscopic micrograph of fractal structure of sediments aggregates with different molecular weight (magnification times 270X)

2.3 高分子浓度对泥沙架桥絮体分形构造的影响规律

高分子浓度不同时,高分子链在悬浊液中吸附速率与伸展速率明显不同,直接影响着链对颗粒的吸附架桥性能。实验发现,0.1%高分子浓度下形成的泥沙絮体粒径较大,粒度分布集中,絮体构造孔隙率低,表征絮体结构分形特性的分维值($D_{3,0.1\%}=2.07$)最高,架桥絮凝效果最好。当高分子浓度较高(1%)

时, 悬浊液中存在大量原始泥沙粒子, 絮体粒径随絮凝时间几乎不变, 絮体形态改变不明显。因为短暂的快速絮凝时间, 大量高分子链由于高浓度下粘度较大而使架桥絮凝发生在局部却不能深入到整个悬浊液中, 一部分高分子链发生“空”架桥作用。在慢速絮凝阶段, 絮团内部没有形成长程交联网而使连接较差^[2], 絮体致密度低, 沉速下降, 上清液余浊高, 分维值较小($D_{3,1\%}=1.98$)。当高分子浓度较高时(1%), 由于高分子链高粘度导致吸附速率与伸展速率明显降低, 短暂搅拌不能使高分子链完全伸展到泥沙颗粒表面, 絮凝时间需延长。而浓度较低(0.01%)时, 高分子链的吸附速率与伸展速率均增加。链在溶液中会占据较大体积, 一条链可能不仅仅与一个泥沙颗粒发生架桥絮凝作用^[2-3], 泥沙颗粒与链充分接触, 原始泥沙粒子几乎全部消失, 形成的絮体大且沉降速度快, 上清液余浊低, 架桥絮凝有效。但高分子浓度较低(0.01%)时, 形成的架桥絮体孔隙率较高, 整个絮团的生长机理是聚集体—聚集体架桥, 泥沙絮团密度下降, 分维值较低($D_{3,001\%}=1.93$)。此外, 高分子浓度较低时, 要达到相同絮凝效果, 需要稀释许多倍, 严重浪费水资源, 因此选择合适的高分子浓度很重要。

2.4 不同高分子投加量下絮体结构的形态学特征

高分子投加量对絮体结构的形态学特征影响显著。当投加量高(50mg/L)时, 高分子链数目多, 大量带有电荷的高分子链可能会互相排斥, 拥挤而向空间伸展, 因而链会变得僵硬、曲率小, 呈线性状态, 在颗粒互相碰撞及高分子链的架桥作用下, 大量高分子链与其周围的泥沙颗粒充分接触, 大量泥沙颗粒几乎覆盖了所有的链, 形成了粒径较大的 DLCA (Diffusion-Limited Cluster Aggregation 有限扩散集团凝聚)构型的絮体, 分维值较低($D_2=1.67$)。较长时间的剪切动力使这种絮体逐步变得密实, 大多数成为 RLCA (Reaction-Limited Cluster Aggregation 反应控制集团凝聚)结构, 分维值提高($D_2=1.71$)。因此, 较长时间周期过后, 系统似乎“冻住”了, 剩余的自由粒子数很少, 但还有少量裸露链(图4中不可见)与 DLCA 型絮体以及绝大多数为 RLCA 型的絮体, 这些絮体大小各不相同, 粒径相差悬殊(图4c), 孔隙率与沉速也存在很大差别。当投加量较低(5mg/L)时, 聚合物与粒子很快达到饱和。系统到达相对稳定态时, 悬浊液中绝大多数是 RLCA 型絮体与自由粒子(图4a)。饱和速率取决于初始粒子浓度。高初始粒子浓度导致仅有单个覆盖链的形成, 当投加量

合适(15mg/L)时, 架桥絮凝达到最优条件(图4b)。合适链浓度导致聚合物交联网形成, 在这种结构上颗粒分布规则, 有一些颗粒甚至充当了连接纽带或“网”点^[2]。泥沙絮体强度最大, 结构最密实。此时高分子链团孔隙率合适, 在进入悬浊液瞬间能捕捉大量的泥沙颗粒且结合紧密, 絮凝引起单个密实的大簇团形成, 在其它条件相同时, 分维值最高($D_2=1.78$)。

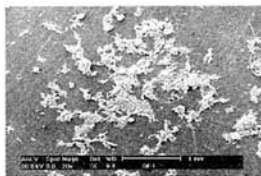


图 4(a) 5mg/L, $D_2=1.74$

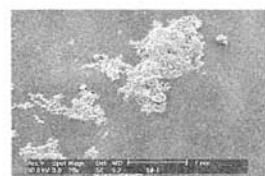


图 4(b) 15mg/L, $D_2=1.78$



图 4(c) 50mg/L, $D_2=1.71$

图 4 泥沙絮体分形结构的扫描电镜照片(放大倍数 20×)

Fig.4 Microscopic micrograph of fractal structure of sediments aggregates with different polymers (magnification times 20×)

3 泥沙高分子架桥絮体与无机混凝剂絮体分形结构的差异

在相同含沙量原水(0.5 kg/m^3)中分别投加 CP_1 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 药剂, 表 3 数据表明, 当絮体的分形结构达到最佳时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮体对应的混凝控制强度 Gt 值大, 但速度梯度 G 值需降低, 絮凝时间 t 应延长, 测得的絮体平均质量分维 D_3 值也大。这是由两者的混凝机理、药剂对颗粒的作用能、药剂在悬浊液中的键能不同而引起。当絮体的分形结构达最佳时, CP_1 链与泥沙粒子形成的架桥絮体粒径大, CP_1 链成为颗粒与颗粒或颗粒与小絮体间的连接“骨架”。整个絮团主要以絮体-絮体结合形成网状构型为主, 絮团内部孔隙率大但结合键很牢固(见图 5a), 絮团分维值低些。较高的 G 值与较短的 t 值不仅使 CP_1 链能充分与泥沙粒子接触, 颗粒或小絮体能深入絮团内部形成结构相对较密实的大絮团而不破碎。而无机混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与泥沙颗粒发生电性中和作用后, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解产物较低的结合键能使整个絮团粒径小, 且絮团内部颗粒与颗粒、颗粒与小絮体或小絮体之间疏松地“挨”在一起, 絮团结构脆弱、孔隙率低(见图 5b), 但分维值相应要高。这较高的分维值仅

表 3 含沙量为 0.5 kg/m³ 的泥沙絮体分形结构达最佳时的混凝控制指标对比

Table 3 comparison of coagulation controlling indexes when fractal structures of aggregates reached the optimum states with 0.5 kg/m³ slit content

药剂种类	投药量 D (mg/L)	快搅速度梯度 G_1 (s)	快速絮凝时间 t_1 (s)	快速絮凝阶段 最佳 $G_1 t_1$ 值	慢搅速度梯度 G_2 (s)	慢速絮凝时间 t_2 (s)	快速絮凝阶段 最佳 $G_2 t_2$ 值	分维 D_2
CP ₁	0.35	93	25	2325	40	320	12800	1.79
Al ₂ (SO ₄) ₃	65	69	50	3450	15	900	13500	1.83

仅是因为絮团内部孔隙率低引起。由于无机混凝剂键能与作用能低，为使颗粒与 / 或絮体在合适的剪切流场下进一步紧密结合而不破碎，须降低 G 值与延长 t 值。

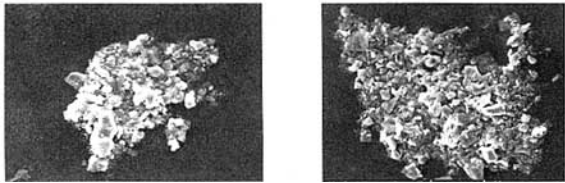


图 5(a) Al₂(SO₄)₃ 絮体, $D_2=1.83$ 图 5(b) CP₁ 絮体, $D_2=1.79$
图 5 泥沙絮体分形结构扫描照片(放大倍数 800x)

Fig.5 Scanning electron micrograph of fractal structure of sediments aggregates at steady state (magnification times 800x)

4 结 论

絮凝机理不同引起分子量相同的阴、阳、非离子型高分子絮凝剂在相同絮凝条件下形成的絮体形态存在差异。阳型絮体结构密实，分维较高，其架桥絮凝效果均比阴、非离子型好。

过高过低的高分子浓度絮凝效果不理想。浓度过高时，泥沙颗粒与高分子链间保持较差的连接，絮体致密度低，且高分子浓度较高时，絮凝时间需延长。浓度过低时，絮体孔隙率高，沉速快，但需稀释许多倍，严重浪费水资源。

分子量越高，絮体形成和生长速度越快，形成的絮体分枝越多，沉速快，分维值较低。絮团的主要生长机理为絮体 - 絮体相结合。但分子量过高时溶解困难，大分子运动迟缓，吸附的粒子空间距离远而不易聚集。

高分子投加量存在一个最佳值。合适剂量导致聚合物交联网形成，部分颗粒成为连接纽带或“网”点，絮凝引起单个密实大簇团形成，强度大，分维值最高。

含沙量相同的高分子絮体与无机混凝剂絮体，不同的絮凝机理、吸附作用能与键能导致絮体结构的分形特性存在明显差异。无机混凝剂絮体所需的絮凝控制条件 Gt 值大， G 值低，但 t 值需增加，测得的絮体质量分维 D_2 值也大，但絮体结构脆弱。

参考文献:

[1] 李冬梅,金同轨,梅胜,等.含沙高浊水架桥絮体的质量分形[J].中国给水排水,2004,20(11):52-54.
[2] Serge Stoll, Jacques Buffle. Computer simulation of flocculation progresses:The roles of chain conformation and chain /colloid concentration ratio in the aggregate structures [J].Journal of Colloid and Interface Science1998, 205:290-304.
[3] M Elimelich, J Gregory, X Jia,et al. Particle ceposition and aggregation: measurement, modelling and simulation[M].Oxford: Butterworth-Heinemann,1995.

EFFECT OF HIGH POLYMER FLOCCULANT ON FRACTAL STRUCTURES OF SEDIMENT AGGREGATES

LI Dong-mei¹, TAN Wan-chun², MEI Sheng¹, JIN Tong-gui³

(1.School of Construction, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China;

3. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055 ,China)

Abstract: Bridging flocculated settling experiment and SEM for Yellow-River water sediments indicates fractal properties of aggregates structure. Bridging flocculated mechanisms and the effects of high molecular weight flocculant (such as charge types, molecular weight, dosage and concentration) on fractal structure of aggregates are discussed. Furthermore, the parameter "fractal dimension D " which can characterize the fractal properties of aggregates structures quantitatively is used to analyze above effects regularities. Meanwhile, under the same sand content was compared the fractal characteristics and coagulation control index Gt needed when inorganic flocculant floc and high polymer bridging floc structure reached the optimization.

Key words: Yellow River water sediments; high polymer flocculant; bridging flocculation mechanism; fractal structure;fractal dimension; coagulation controlling index Gt