

余剑锋,王东升,叶长青,等. 2007. 利用小角度激光光散射研究阳离子有机高分子絮凝剂的絮体粒径和絮体结构[J]. 环境科学学报, 27(5): 770 - 774

Yu J F, Wang D S, Ye C Q, et al. 2007. Study on the floc size and structure of cationic organic polymers by using small-angle laser light scattering[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(5): 770 - 774

利用小角度激光光散射研究阳离子有机高分子絮凝剂的絮体粒径和絮体结构

余剑锋,王东升*,叶长青,杨敏,葛小鹏,汤鸿霄

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

收稿日期:2006-07-05 录用日期:2007-03-14

摘要:利用小角度激光光散射在线监测技术研究了不同阳离子有机高分子絮凝剂对带负电荷的高岭土颗粒体系的絮凝动力学和絮体结构. 对于高电荷密度的聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC),由于分子量低其初始絮凝反应速度较慢,最终形成的絮体也较小. 絮凝过程中,其絮体结构发生重组和排列,分形维数从 1.83 升高到 2.09,所形成的絮体密实. 对于低电荷密度的 2 种阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),因其分子量大投药量高,絮凝反应速度较快;但其絮体的分形维数较小且在絮凝反应中基本保持不变,形成的絮体结构开放和松散. 基于有机高分子对高岭土体系浊度和 zeta 电位的影响,结合絮凝动力学和絮体结构分析,结果表明,PDADMAC 絮凝机理是电中和作用,而随着分子量的增加和电荷密度的降低,CPAM 则主要通过吸附架桥作用产生絮凝.

关键词:絮凝粒径;絮体结构;分形维数;阳离子有机高分子

文章编号:0253-2468(2007)05-0770-05

中图分类号:X131.2

文献标识码:A

Study on the floc size and structure of cationic organic polymers by using small-angle laser light scattering

YU Jianfeng, WANG Dongsheng*, YE Changqing, YANG Min, GE Xiaopeng, TANG Hongxiao

State Key Lab of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 5 July 2006;

accepted 14 March 2007

Abstract: The flocculation kinetics and floc structure of kaolin particles induced by cationic polymers were studied by small-angle laser light scattering (SALLS). For the high charge density flocculant polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC), the initial flocculation rates are slow due to its low molecular weight. Restructuring of the flocs occurs in the flocculation process, forming smaller and more compact flocs while the fractal dimension increases from 1.83 to 2.09. For the low charge density cationic polyacrylamides (PAM), which are high molecular weight polymers, the initial flocculation rates are much higher due to their high dosage and molecular weights. High adsorption potentials prevent the particles from entering the interior of the floc structure, which results in a more open floc structure and a lower fractal dimension. Together with the residual turbidity and zeta potential induced by these two types of cationic polymers, the results show that the flocculation mechanism is mainly charge neutralization for the low molecular weight and high charge density polymer PDADMAC, while polymer bridging is suggested to be the dominant mechanism for the high molecular weight polyelectrolyte PAM.

Keywords: floc size; floc structure; fractal dimension; cationic polymer

1 引言(Introduction)

阳离子有机高分子絮凝剂被广泛用于包括采矿、造纸和水处理等在内的工业固液分离中. 有关高分子在絮凝过程中的絮凝效果,如对浊度去除、

有机物去除和沉降性等的研究已有很多. 近年来,对阳离子絮凝剂改性、表征及絮凝机理研究成为阳离子絮凝剂的研究热点(Tian *et al.*, 2005). 在絮凝过程中,絮体特征不仅会直接影响絮凝效果而且与后续工艺也密切相关(王东升等, 2001; 王毅力等,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50578155, No. 50678167)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50578155, No. 50678167)

作者简介:余剑锋(1978—),男,博士,E-mail: mailjyf@163.com; *通讯作者(责任作者), E-mail: wgds@rcees.ac.cn

Biography: YU Jianfeng(1978—), male, ph. D., E-mail: mailjyf@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: wgds@rcees.ac.cn

2003; 常颖等, 2005)。

自从 Mandelbrot(1967)在 20 世纪 70 年代提出分形理论(fractal theory)后,运用分形理论研究复杂絮体结构体,如絮体粒径分布、强度和密度等已成为絮凝研究中的重要手段之一(王晓昌等, 2000a; 2000b)。基于絮体具有典型的质量分形物体的特征,结合 Smoluchowski 公式,人们提出了许多修正絮体成长的模型(Lee *et al.*, 2000; 2002; Li *et al.*, 2004)。物体的质量分形可以用物体的质量(M)、特征长度(L)和质量分形维数(D_f)表示为:

$$M \propto L^{D_f} \quad (1)$$

对于欧几几何,当 $D_f = 1, 2, 3$ 时,分别表示一维线性、二维面积和三维体积的关系。而对于具有分形特征的物体, D 是非整数,因而是非欧几几何体。基于分形理论对模拟颗粒物体体系、天然湖水、活性污泥及溶解性有机物的絮体粒径和絮体结构研究比较多(Li *et al.*, 1989; Spicer *et al.*, 1998; Chakraborti *et al.*, 2003)。目前的研究方法大多数采用显微摄像技术,辅以图像分析软件(Li *et al.*, 1989; 王晓昌等, 2000a; Chakraborti *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2001),这种操作方法缺点是取样易造成絮体破碎,分析过程中絮体会发生重新聚集,从而影响最终的分析结果。另外,图像分析方法比较繁琐而且耗时较长。

最近,小角度激光光散射(small-angle laser light scatter, SALLS)测试技术在国内外得到了不断发展和广泛运用,如对不同水体体系中的标准聚苯乙烯球、乳胶颗粒、污水污泥及富含天然有机物的河水中絮体;该技术被用来研究絮体粒径成长和分形维数变化(Guan *et al.*, 1998; Waite, 1999; Biggs *et al.*, 2000; Bushell *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2002; Jarvis *et al.*, 2005)。然而,对于阳离子絮凝剂在絮凝过程中,产生的絮体粒径和絮体结构研究却少有报道。对此,本文研究水处理常用的 2 种典型阳离子高分子有机絮凝剂(聚丙烯酰胺和聚二甲基二烯丙基氯化铵)对高岭土颗粒物体体系的絮凝行为。首先通过剩余浊度和 zeta 电位确定不同絮凝剂的最佳投药量;运用 SALLS 在线监测絮凝过程中不同投药量的絮体粒径成长变化;同时对絮凝剂在最佳投药量时的絮体质量分形维数进行研究;最后探讨基于阳离子絮凝剂的特征所产生的不同絮凝机理对絮体粒径和絮体分形维数的影响。

2 质量分形原理(Theory)

在小角度光散射中,激光束通过样品池,样品池中的颗粒粒度与散射光呈比例关系,散射强度(I)与散射矢量(Q)存在一定的函数关系。散射矢量(Q)是介质中入射光和散射光的差值,可以表示为(Guan *et al.*, 1998; Bushell *et al.*, 2002):

$$Q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2)$$

式中, n 为介质的折射指数, θ 为散射角, λ 为入射光在真空中的波长。

对于相互独立的颗粒粒径散射体系,散射强度(I)与散射矢量(Q)、质量分形维数(D_f)有如下关系:

$$I \propto Q^{D_f} \quad (3)$$

分形维数可通过散射强度与散射矢量对数间的直线关系计算得到,而粒径大小和分布基于米氏定理(Mie theory)而得。

3 材料和方法(Materials and methods)

3.1 高岭土储备液

高岭土用于模拟颗粒物体体系。称取 200g 高岭土置于 1000mL 纯水中,高速搅拌 15min,其间用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠调节 pH 至 7.5 ± 0.1 ;静止沉淀 24h 后,取上层悬浮液,重量法标定浓度为 $68.75\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所得高岭土用激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern CO., UK)测平均颗粒粒径约为 $1.0\mu\text{m}$, zeta 电位为 -60mV (Zetasizer 2000, Malvern CO., UK)。

3.2 阳离子有机高分子絮凝剂

实验中所用 2 种阳离子絮凝剂,分别为聚丙烯酰胺(PAM)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)。所选用的絮凝剂具有代表性分子量和电荷密度,PDADMAC(太仓复洛克公司)是典型低分子量絮凝剂,但电荷密度为 100%;C498 和 C492(Cytec industries Inc., USA)是高分子量的聚丙烯酰胺,它们的电荷密度分别为 55% 和 15%。

3.3 絮凝实验

实验用人工配水由 1.45mL 高岭土储备悬浊液稀释到 1L 的纯净水中,其中 NaNO_3 和 NaHCO_3 的浓度均为 $1 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。絮凝实验中,高岭土的浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于最佳投药量的确定试验,试验条件为 $200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速搅拌 2min, $40\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 20min。再沉淀 10min 后测剩余浊度。快速搅拌结

束时,取 25mL 测 zeta 电位。

3.4 絮体粒径分布和结构

用 Mastersizer 2000 激光粒度在线测定絮体粒径和絮体结构. 为了更好地了解絮体特征, 絮凝过程中慢速搅拌 30min. 投加絮凝剂后, 通过蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司) 定量抽吸水样进入激光粒度仪样品池进行絮凝在线监测, 并由计算机记录结果. 试验装置见图 1.

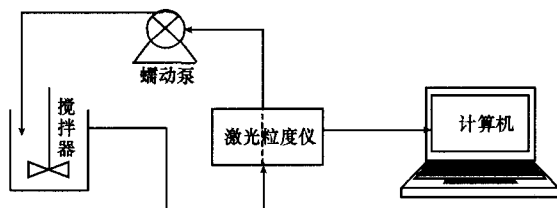


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Flocculation experimental setup

4 结果 (Results)

4.1 阳离子絮凝剂的絮凝效果比较

阳离子有机高分子絮凝剂的投加量对高岭土的剩余浊度和电位的影响见图 2. 从图 2 中可知, 不同阳离子高分子絮凝剂对高岭土体系的絮凝行为较为相似. 在高岭土体系中加入絮凝剂后, zeta 电位逐渐升高; 当高岭土 zeta 电位表面电位大于 10mV 后, 电位变化相对缓慢. 同时, 3 种絮凝剂对余浊的影响也相似. 在絮凝开始阶段, 随着投药量增加余浊迅速下降至最小; 进一步增加投药量, 颗粒物表面电荷出现逆转, 余浊又升高, 高岭土体系重新稳定. 3 种阳离子絮凝剂絮凝的明显差别在于投药量不同. 对于低分子量、高电荷密度的 PDADMAC 来说, 最佳投药量为 $0.15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而产生絮凝的投药量范围, 只是在 $0.10\sim0.20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 间. 随着分子量增加和电荷密度降低, C498 和 C492 絮凝最佳投药量分别为 $0.40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的絮凝范围分别为 $0.20\sim0.80\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.50\sim2.50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可见, 阳离子高分子的分子量和电荷密度对其絮凝特征产生重要影响, 进而对高分子的絮凝机理产生影响.

4.2 絮体粒径成长变化

图 3 表示不同絮凝剂在絮凝过程中絮体粒径大小随时间的变化. 所用的絮凝反应时间采用 30min, 以便更好地研究絮凝动力学过程. 3 种絮凝剂都显示了絮凝从脱稳到复稳过程的变化时絮凝动力学

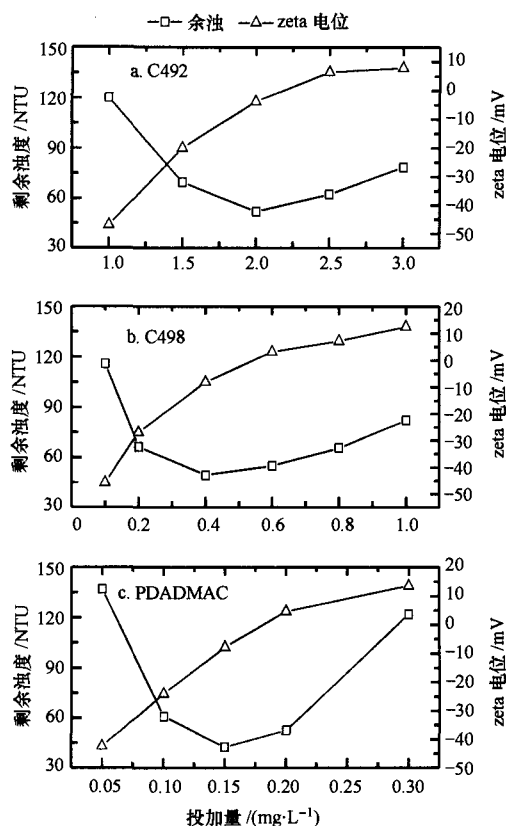


图 2 阳离子高分子絮凝剂投药量对浊度和 zeta 电位的影响

Fig. 2 Effects of the dosage of cationic polymers on the turbidity and zeta potential

的变化情况。

从图 3 中可以看出, 阳离子絮凝剂的絮凝反应动力学特征明显不同. 对于高分子量电荷密度相对较低的 CPAM 来说, 当高岭土中加入絮凝剂, 絮体粒径立即成长增大. 对于 C498, 在絮凝反应的初始阶段, 絮凝反应的速度随投药量的增加而升高; 在最佳投药量条件下 ($0.40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 整个絮凝反应过程中絮凝反应的速度仍最大且平衡时絮体粒径也最大, 大约为 $150\mu\text{m}$. 对于低电荷密度的 C492, 絮体在短时间内就达到最大, 随后又逐渐减小, 但最终最佳投药量的絮体粒径也是最大. 这可能是由于 C492 的投加量很大, 高分子絮凝剂与高岭土颗粒间快速吸附使颗粒物脱稳进而形成大絮体. 对于 PDADMAC 产生絮凝的所有投药范围内 ($0.10\sim0.20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 在絮凝初期, 絮体粒径成长都比较缓慢. 对于最佳絮凝投药量 ($0.15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 絮体粒径在 15min 时到达最大值约为 $100\mu\text{m}$, 并且在此投药量下絮凝反应速度和絮体粒径均为最大; 而其它投药量下, 絮凝反应速度相对较慢, 且所形成的絮体

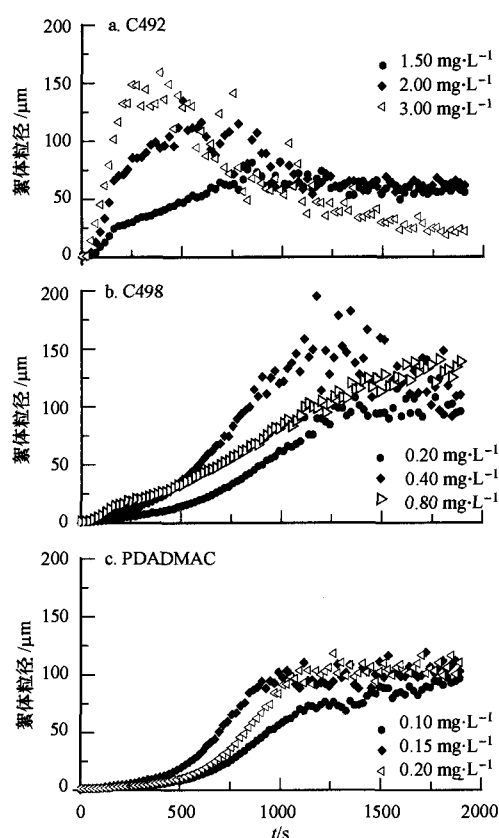


图3 阳离子有机高分子絮凝剂对絮体成长变化的影响

Fig. 3 Effects of the cationic polymers on the evolution of floc diameter

也较小.如在低投药量($0.10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,即便在所用的30min絮凝反应时间里也未到达平衡.

4.3 絮体结构

通过式(3)关系,可直接得出絮体结构的质量分形维数,图4显示了3种高分子絮凝剂在其最佳投药量时的分形维数随时间的变化.为排除絮体多分散性的影响,图中的分形值均在同一散射矢量范围内计算得出.

从图4中可看出,阳离子絮凝剂的特性对絮体结构影响显著.小分子量、高电荷密度的PDADMAC所形成的絮体在达到平衡后,其结构随反应的进行发生了改变,其絮体分形维数从15min的1.83增加到30min试验结束时的2.09.这说明由PDADMAC产生的絮体比较致密.而2种CPAM所产生的絮体与PDADMAC相比,表现出2点不同之处:(1)高岭土絮体结构在15min后变化不大,C498保持在1.78左右,C492在1.64左右;(2)随着阳离子高分子絮凝剂电荷密度的降低,絮体分形维数减小.

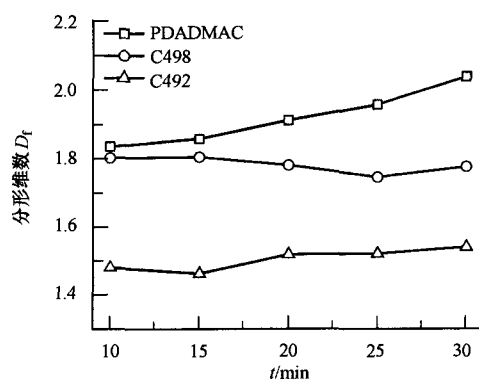


图4 絮体分形维数随时间的变化

Fig. 4 Change in fractal dimension of flocs with time

5 讨论 (Discussion)

阳离子高分子絮凝剂分子量、电荷密度等絮凝特性对负电荷颗粒物起重要作用.对于带相反电性的有机高分子和颗粒物的絮凝作用原理,一般认为存在电中和和吸附架桥2种机理.从最佳投药量对应的zeta电位看,所采用的阳离子絮凝剂都发生在 $-10\sim 0\text{mV}$ 间.此时,絮凝后剩余浊度也最低.这并不足以证明3种阳离子有机高分子絮凝剂对高岭土的絮凝是由于电中和作用机理产生,因为(1)由zeta电位和余浊所决定的最佳投药量与所用絮凝剂的电荷密度并不存在线性的比例关系;(2)随阳离子的电荷密度降低,絮凝范围更宽.因此,可以推测对于CPAM吸附架桥也起同样重要作用,且对于电荷密度更低的C492架桥作用可能是主要絮凝机理.

同时,絮体粒径成长变化的不同也说明了絮凝机理的差别.絮凝粒径变化具体表现出絮体随时间变化的过程.低分子量高电荷密度的PDADMAC,其分子链呈平坦状吸附在颗粒物表面,通过电中和高岭土的负电荷使之脱稳,这对失稳的颗粒物粒径影响不大,它们之间通过直接碰撞相结合形成初级絮体,进而成长更大絮体.因而,从图3c中直接反映的是在絮凝的初期,絮凝反应速度比较缓慢,并且最终形成的这种絮体的粒径相对较小.另外,由PDADMAC絮凝形成的絮体处于慢速搅拌的剪切力和相对较弱的结合力的平衡状态,在絮凝过程中絮体结构产生重组和排列,进而形成更加密实的絮体.相反,分子量大的CPAM呈环状和尾状,会快速吸附在高岭土颗粒上,再加上这类絮凝剂的投加量显著增多,使脱稳颗粒的粒径变大.因而,在初始絮凝阶段,絮凝反应速度与投加量相关,且形成的絮

体粒径比 PDADMAC 的大许多,这对于 C492 絮凝剂更为显著.较大絮体的形成也证实了 CPAM 是通过吸附架桥方式产生絮凝的.高分子絮凝剂与高岭土颗粒的瞬间吸附架桥作用,阻止了更多的颗粒进入微絮体内部,因而导致了更加开放和松散的絮体结构.絮凝过程中,絮体分形维数保持不变,表明絮体通过限制扩散方式结合,其结构没有发生重组和排列,这也证实 CPAM 的絮凝是通过吸附架桥方式进行.

6 结论(Conclusions)

1)对于 PDADMAC,其电荷密度高、分子量小,投药量范围很窄.相反,电荷密度低、分子量高的 CPAM,投药量范围相应变宽.

2)CPAM 因其分子量大,絮凝反应速度相对较快,并且形成的絮体相应也较大.

3)PDADMAC 通过电中和作用所形成的絮体,在絮凝过程中产生重组,因而变得更加密实,分维值较高.CPAM 以高分子链吸附架桥所形成的絮体更加开放和松散,其分维值也较低.

4)小角度激光光散射可以在线监测絮凝过程中的絮体粒径成长和分析絮体结构,是一种研究絮凝的全新的手段和方法.

通讯作者简介:王东升,男,博士,副研究员,硕士生导师.目前主要进行微界面水质过程及计算模式,水体颗粒物与沉积物,吸附絮凝理论、高效纳米絮凝剂和高效水处理工艺技术等项目研究.

References:

- Biggs C A, Lant P A. 2000. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear [J]. *Water Res*, 34: 2542—2550
- Bushell G, Yan Y D, Woodfield D, *et al.* 2002. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates [J]. *Adv Colloid and Interface Sci*, 95: 1—50
- Chakraborti R K, Atkinson J F, Van Benschoten J E. 2000. Characterization of alum floc by image processing [J]. *Environ Sci Technol*, 34: 3969—3976
- Chakraborti R K, Gardner K H, Atkinson J F, *et al.* 2003. Changes in fractal dimension during aggregation [J]. *Water Res*, 37: 873—883
- Chang Y, Zhang J S, Wang B Z, *et al.* 2005. Study on coagulation control based on fractal theory [J]. *China Water and Wastewater*, 21: 1—5 (in Chinese)
- Guan J, Waite T D, Amal R. 1998. Rapid structure characterization of bacterial aggregates [J]. *Environ Sci Technol*, 32: 3735—3742
- Jarvis P, Jefferson B, Parson S A. 2005. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 2307—2314
- Kim S H, Moon B H, Lee H I. 2001. Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation [J]. *Microchemical J*, 68: 197—203
- Lee D G, Bonner J S, Garton L S, *et al.* 2000. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear model [J]. *Water Res*, 34: 1987—2000
- Lee D G, Bonner J S, Garton L S, *et al.* 2002. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data [J]. *Water Res*, 36: 1056—1066
- Li D H, Ganczarezyk J. 1989. Fractal geometry of particle aggregates generated in waste and wastewater treatment processes [J]. *Environ Sci Technol*, 23: 1385—1389
- Li X Y, Zhang J J, Lee J H. 2004. Modelling particle size distribution dynamics in marine waters [J]. *Water Res*, 38: 1305—1317
- Mandelbrot B B. 1967. How long is the coast of Britain, statistical self-similarity and fractal dimension [J]. *Science*, 156: 636—638
- Spicer P T, Pratsinis S E, Raper J, *et al.* 1998. Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks [J]. *Powder Technol*, 97: 26—34
- Tian B H, Ge X P, Luan Z K, *et al.* 2005. The effect of different content of nitrate and sulfate ion as counterions on flocculation properties of polydiallyldimethylammonium salts [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(10): 1330—1336 (in Chinese)
- Waite T D. 1999. Measurement and implications of floc structure in water and wastewater treatment [J]. *Colloid surf A: Physicochem Eng Aspects*, 151: 27—41
- Wang D S, Tang H X. 2001. Application of fractal theory on coagulation: a critical review [J]. *Industrial Water Treatment*, 21: 16—19 (in Chinese)
- Wang X C, Tambo N. 2000a. A study on the morphology and density of flocs (I). The fractal structure of floc [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(3): 257—262 (in Chinese)
- Wang X C, Tambo N. 2000b. A study on the morphology and density of flocs (II). Operation modes for compact floc formation the fractal structure of floc [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(4): 385—390 (in Chinese)
- Wang Y L, Li D P, Xie M S. 2003. Research and advance in flocculation morphology [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 4: 1—9 (in Chinese)
- Wu R M, Lee D J, Waite T D, *et al.* 2002. Multilevel structure of sludge flocs [J]. *J Colloid Interf Sci*, 252: 383—392

中文参考文献:

- 常颖,张金松,王宝贞,等. 2005. 基于分形理论的混凝控制研究[J]. *中国给水排水*, 21: 1—5
- 王东升,汤鸿霄. 2001. 分形理论在混凝研究中的应用与展望[J]. *工业水处理*, 21: 16—19
- 王晓昌,丹保宪仁. 2000a. 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*, 20(3): 257—262
- 王晓昌,丹保宪仁. 2000b. 絮凝体形态学和密度的探讨(II)致密型絮凝体形成操作模式[J]. *环境科学学报*, 20(4): 385—390
- 王毅力,李大鹏,解曙光. 2003. 絮凝形态学研究及其进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 4: 1—9
- 田秉晖,葛小鹏,栾兆坤,等. 2005. 不同含量硫酸根和硝酸根作为反离子对聚二甲苯二烯丙基铵盐絮凝性能的影响[J]. *环境科学学报*, 25(10): 1330—1336