

文章编号:0253-2468(2001)-增刊-0023-07 中图分类号:X131.2 文献标识码:A

腐殖酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件

金鹏康,王晓昌 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西安 710055)

摘要:以腐殖酸为混凝去除对象,通过图像法观察腐殖酸絮凝体的形态,研究了在混凝过程中以及不同化学条件下絮凝体分形维数的变化规律.实验结果表明,在弱酸性($\text{pH}=5.0$)条件下形成的絮凝体比在中性($\text{pH}=7.0$)条件下形成的絮凝体分形维数高,具有较密实的构造.在该条件下,随搅拌历时的延长,絮凝体的分形维数有下降的趋势.当铝盐投药量很高时,形成的絮凝体分形维数也降低,说明网扫絮凝为主要混凝机理时,絮凝体构造比较松散.

关键词:腐殖酸絮凝体;图像法;形态学;分形维数;网扫絮凝

Morphological characteristics of Al-humic floc and coagulation chemistry

JIN Pengkang, WANG Xiaochang (School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055)

Abstract: The structure of Al-humic flocs in the coagulation process was studied by microscopic technique. The results show that pH affects greatly the floc morphology. The structure of Al-humic flocs formed at slightly acidic ($\text{pH}=5.0$) is more compact with higher fractal dimension than that formed at neutral condition ($\text{pH}=7.0$). At $\text{pH}=0.5$, the fractal dimension of Al-humic flocs (D_f) decreased with the increase of agitation time, and D_f also becomes lower at very high alum dose, which indicates that floc formed by sweep coagulation is loose in structure.

Key words: Al-humic flocs; image analysis; morphology; fractal dimension; sweep coagulation

在混凝处理工艺中,絮凝体密度直接影响后续固液分离的效果.从 20 世纪 60 年代起,关于絮凝体密度的研究不断取得进展,不少学者用构造模型^[1,2]和实验测定^[3]两种方法得出了絮凝体密度函数的一般表达形式,揭示了絮凝体密度与其成长粒径成反比的普遍规律.从 80 年代到 90 年代,国内外学者根据絮凝过程的随机性和非线性特征,运用分形理论(Fractal Theory)的研究成果,指出了絮凝体的分形构造特征,建立了引入分形维数(Fractal Dimension)的絮凝动力学模型和絮凝密度函数^[4-6].迄今为止的研究大都是以水中无机悬浮颗粒为混凝对象,而对于以腐殖酸为代表的水中天然有机物的形态学研究尚属空白.本论文通过腐殖酸的混凝试验,运用显微观测和图像解析的方法,考察了腐殖酸絮凝体的形态学特征和动态变化规律,并研究了混凝化学条件对絮凝体构造的影响.

1 絮凝体分形维数及其测定计算方法

分形理论是揭示自然界非线性过程内在随机性的科学分支,着重研究非线性系统中有序与无序的统一,确定性与随机性的统一.从字面讲,分形是指一类极其零碎而复杂但具有自相似性(Self Similar)和仿射性(Self Affine)的体系,自相似性和标度不变性是其重要特征^[7,8].

表征分形体系特征的参数是分形维数(Fractal Dimension),它是对应于分形体的不规则性和复杂性或空间填充度量的程度.按照分形定义,物体质量 M 与其特征长度 L 之间具有如下

基金项目:国家自然科学基金国际合作项目(50010130460)

作者简介:金鹏康(1974-),男,博士研究生

关系:

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

式中 D_f 即为分形维数. 对于三维欧几里德体系 $D_f = 3$, 对于分形体系, $D_f < 3$. 水中的絮凝体成长过程是一个随机碰撞结合过程, 具有典型的分形特征, 其分形维数 D_f 通常小于 3. 由于水中絮凝体极易破碎, 直接通过测量其质量和线性长度按(1)式计算分形维数不现实. 目前分形维数的计算方法一般有两种途径: 计算机模拟絮凝体成长过程和实验直接测定. 计算机模拟计算是基于絮凝体的形成机制, 在 20 世纪 70—80 年代运用较多. 随着科学技术的发展, 通过先进仪器直接测定分形维数已成为可能, 目前采用较多的有图像法、粒径分布法、光散射法、沉降法等. 根据采用方法不同, 分形维数可以以一维(D_1)、二维(D_2)和三维(D_3)表示.

1.1 图像法^[4,5,9]

通过显微摄影技术, 对水中絮凝体进行放大拍摄, 运用计算机图像处理软件分析拍摄的絮凝体图像, 可以测得絮凝体的投影面积 A 、周长 P 和在某一方向的最大长度 L , 根据下述关系求得一维和二维分形维数:

$$P \propto L^{D_1} \quad (2)$$

$$A \propto P^{D_2} \text{ 或 } A \propto L^{D_2} \quad (3)$$

三维分形维数一般不能通过图像法直接得到, 需要进行一定的转换. 一种方法是根据投影面积求得等面积圆的直径 d_p (即当量直径), 再将其换算成球体体积 V , 根据下式推算 D_3 :

$$V \propto P^{D_3} \text{ 或 } V \propto L^{D_3} \quad (4)$$

但有研究认为, 这种方法计算的三维分形维数偏差较大, 建议以与投影面积同等大小的椭圆换算成椭球体体积再用(4)式计算.

图像法是目前普遍运用的分形维数计算方法.

1.2 粒径分布法^[10,11]

此法又称为双斜率法, 通过测定同等条件下以特征长度 L (一般为某一方向最大长度) 为参数的累积颗粒浓度分布曲线 $N(L)$ 和以絮凝体体积为参数的分布曲线 $N(v)$ 的斜率求得. 长度和体积分布函数分别如下:

$$N(L) = A_L L^{S_L} \quad (5)$$

$$N(V) = A_v v^{S_v} \quad (6)$$

式中 S_L 和 S_v 分别为长度与体积颗粒分布曲线指数, A_L 和 A_v 为常数. 由于是同等条件下的累积分布曲线, 因此有:

$$N(L) = N(v) \quad (7)$$

$$\text{则: } A_L L^{S_L} = A_v v^{S_v} \quad (8)$$

一般认为絮凝体由初始颗粒 (Primary Particle) 组成. 设初始颗粒长度为 L_0 , 形状系数为 ϕ , 密度为 ρ_0 , 则单个初始颗粒的质量 m_0 为:

$$m_0 = \phi \rho_0 L_0^3 \quad (9)$$

如果絮凝体长度为 L , 形状系数为 ϕ , 堆积系数为 ψ , 则絮凝体中含有的初始颗粒数 N 为:

$$N = (\phi / \phi_0)^{D/3} (L / L_0)^D = \psi^{D/3} (L / L_0)^D \quad (10)$$

则絮凝体的质量 m 为:

$$m = N m_0 = \phi \rho_0 \psi^{D/3} L_0^{3-D} L^D \quad (11)$$

则体积 v 为:

$$v = m / \rho_0 = \psi^{D/3} \phi L_0^{3-D} L^D \quad (12)$$

将(12)式代入(8)式有:

$$A_L L^{S_L} = A_v (\frac{D}{3} \cdot L_0^{3-D}) S_v L^{DS_v} \tag{13}$$

(13)式两边的 L 项指数应该相等,则有:

$$D = S_L / S_v \tag{14}$$

如果知道颗粒以长度和体积为参数的分布曲线,根据曲线斜率按上式可计算出分形维数.

1.3 其它方法

沉降法是通过测定或计算絮凝体沉降速度 u 与特征长度 L 之间的关系 $u \propto L^D$,从而推算分形维数,该方法适用于絮凝体比较密实并且不易破碎的情况.

光散射法^[12]是通过小角度 X 射线散射法,根据散射光强 $I(q)$ 与光波矢量 q 之间的关系 $I(q) \propto |q|^{-D}$ 求得分形维数. 该方法是以瑞利(Rayleigh)散射为前提,当絮凝体粒径太大时,产生的偏差较大.

此外还有通过改变观察尺度求分形维数,根据相关函数求分形维数,根据频谱求分形维数等方法. 本研究所采用的分形维数计算方法是图像法,根据投影面积和周长的关系确定腐殖酸絮凝体的二维分形维数.

2 实验方法

原水用从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸配制. 将提取出的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物.

以硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)作为混凝剂进行混凝实验,混凝杯罐为边长 10cm,高 15cm 的立方体,所用水样的体积为 800mL,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. 操作条件为:快速搅拌(200r/min) 1min;慢速搅拌(20r/min) 30min;静沉 60min,混凝温度 25 ± 1 ,pH 值设定在 5.00 ± 0.05 和 7.00 ± 0.05 两种条件.

采集不同搅拌历时形成的絮凝体并用蒸馏水稀释以防止图像分析过程中絮凝体进一步成长,各搅拌历时的絮凝体通过电视显微镜系统采集图像,进行粒度及絮凝体分形结构分析.

3 实验结果

3.1 pH 对腐殖酸絮凝体形态的影响

图 1 为 pH=5.00 和 7.00,投药量为 $0.17\text{mg}(\text{Al})/\text{mg}(\text{TOC})$,搅拌历时 30min 的条件下形成的絮凝体投影面积与周长在双对数坐标上的关系,根据图像法分形维数定义,可知直线的斜率即为絮凝体的分形维数.

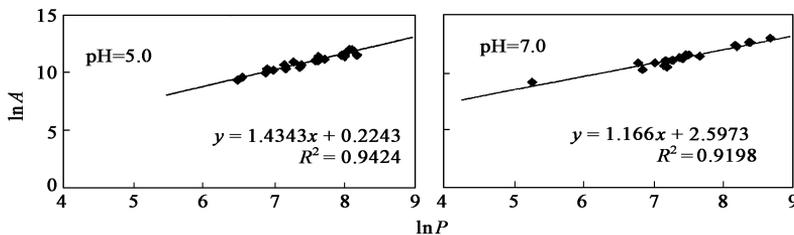


图 1 pH 对腐殖酸絮凝体形态的影响(搅拌历时 30min,投药量为 $0.17\text{mg}(\text{Al})/\text{mg}(\text{TOC})$)

Fig. 1 Effect of pH on Al - humic floc (agitation time: 30min, alum dose: $0.17\text{mg}(\text{Al})/\text{mg}(\text{TOC})$)

由图 1 可以看出,在 pH=5.0 时,腐殖酸在该投药量下形成的絮凝体二维分形维数为 1.4343,而在 pH=7.00 时,形成的腐殖酸絮凝体二维分形维数为 1.1660. 从分形维数来看,在 pH=5.00 时形成的腐殖酸絮凝体要比 pH=7.00 时形成的腐殖酸絮凝体密实. 与上图对应的絮凝体的典型图像如图 2 所示.

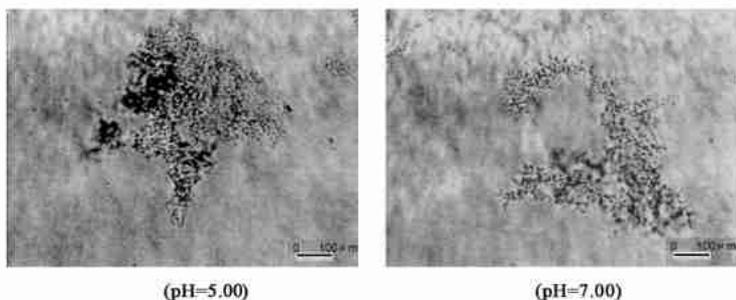


图 2 pH=5.00 和 7.00 条件下的絮凝体图像

Fig. 2 Images of Al-humic floc at pH=5.00 and 7.00

3.2 搅拌历时对腐殖酸絮凝体形态影响

图 3 为 pH=5.00,投药量为 0.17mg(Al)/mg(TOC) 条件下,搅拌历时分别为 1min、5min、10min、20min 和 30min 时的絮凝体面积与周长之间的关系. 图 4 为对应搅拌历时的代表性絮凝体图像.

从图 3、图 4 可以看出,絮凝体随时间逐渐成长,到 20min 左右达到最大. 不同搅拌历时下形成的絮凝体的分形维数从 1min 时的 1.658 逐渐减小至 30min 时的 1.4343.

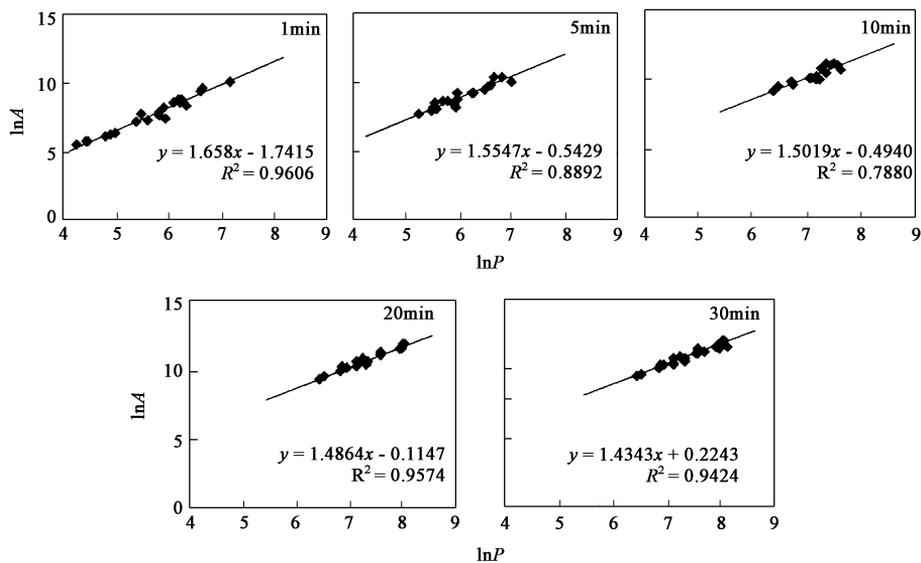


图 3 搅拌历时对腐殖酸絮凝体形态的影响(pH=5.00,投药量为 0.17mg(Al)/mg(TOC))

Fig. 3 Effect of agitation time on Al-humic flocs(pH=5.00, alum dose: 0.17mg(Al)/mg(TOC))

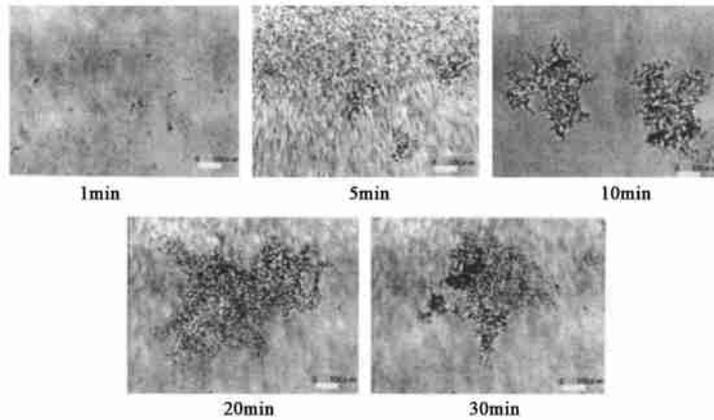


图4 不同搅拌历时下的腐殖酸絮凝体图像 (pH = 5.00 ,投药量为 0.17mg (Al) / mg (TOC))

Fig.4 Images of Al-humic flocs at different agitation time (pH = 5.00 , alum dose : 0.17mg(Al)/ mg(TOC))

3.3 投药量对腐殖酸絮凝体形态影响

图5为在 pH = 5.00 ,搅拌历时为 30min 条件下 ,不同投药量下腐殖酸絮凝体面积与周长的关系.从图5可以看出 ,投药量对腐殖酸絮凝体的形态有着显著的影响.在投药量没有超过一定量(0.41mg(Al) / mg (TOC))之前 ,腐殖酸絮凝体的分形维数稳定在 1.43—1.49 之间 ,但当投药量进一步增大后 ,分形维数下降显著.

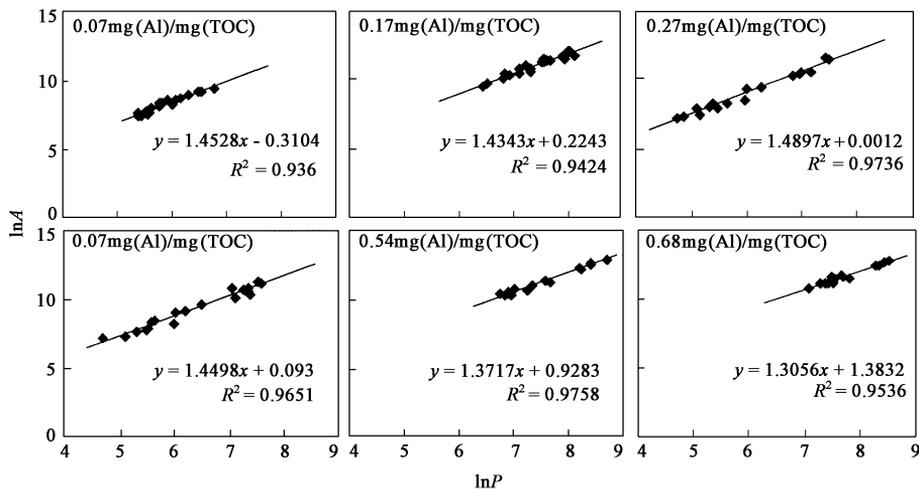


图5 投药量对腐殖酸絮凝体形态的影响(pH = 5.00 ,搅拌历时 30min)

Fig.5 Effect of alum dose on Al-humic flocs(pH = 5.00 , agitation time :30min)

4 讨论

4.1 腐殖酸絮凝体形态的动态特征

在混凝过程中 ,随搅拌历时的延续 ,水中絮凝体不断成长最终趋于相对平衡.对图3进一

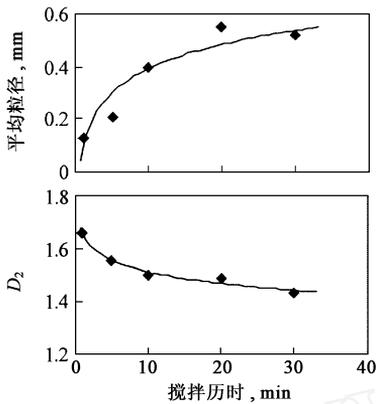


图6 絮凝体平均粒径和分形维数随搅拌历时的变化

Fig. 6 Variation of mean diameter and fractal dimension with agitation time

4.2 混凝化学条件对絮凝体形态的影响

从图1和图2可知,在弱酸性(pH=5.00)和中性(pH=7.00)条件下形成的絮凝体的分形维数有较大的差别,前者为1.4343,后者为1.1660,说明弱酸性条件下形成的絮凝体比较密实,而中性条件下形成的絮凝体比较松散.一般来说,在pH=5.00附近,吸附电中和(Adsorption and Charge-neutralization)是腐殖酸混凝的主要机理,而在pH=7.00附近,网扫絮凝(Sweep Coagulation)则是对腐殖酸混凝起主要作用,即水中首先形成氢氧化铝絮凝体^[14],具有多孔疏松状构造^[15],水中腐殖酸被氢氧化铝吸附捕捉,发生网扫絮凝.这种条件下形成的絮凝体构造比较疏松,从而分形维数也比较低.

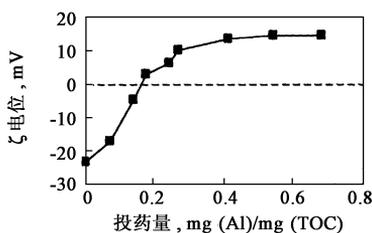


图7 电位与铝盐投量的关系

Fig. 7 Variation of potential at different alum dosages

同样在pH=5.00的条件下,铝盐投量对絮凝体的形态也产生一定影响,而这种影响与混凝机理密切相关.图7是本试验中pH=5.00时测得的铝盐投量与电位之间的关系.随着铝盐投量的增加,电位逐渐增高,在投量为0.14—0.17mg(Al)/mg(TOC)之间达到等电点,之后发生电位逆转,但当投量超过0.41mg(Al)/mg(TOC)之后,电位稳定在12—14mV左右.这时采集的絮凝体图像表明,铝盐自身形成的网状絮体已比较明显,混凝的主要机理已

步处理,可得到图6所示的结果.随搅拌历时的延长,絮凝体平均粒径呈增大的趋势,而相应的分形维数呈明显减小的趋势,说明随着絮凝体的成长,其结构趋于更加松散.在弱酸性条件下,一般认为在混凝初期铝盐与腐殖酸首先发生络合反应生成不溶性络合物(Al-humic Complex^[13]),这些络合物在适宜的搅拌条件下相互碰撞结合形成大的絮凝体,这是一个随机过程,其结果为颗粒以及小絮凝体间的孔隙率逐渐增加,絮凝体构造更加松散,分形维数也相应降低.絮凝体密度的一般表示形式为 $d_p^{-K_p}$,从分形几何学原理可知絮凝体密度指数 K_p 与三维分形维数 D_3 之间的关系为 $D_3 = 3 - K_p$ ^[6].通过本试验对絮凝体成长过程中分形维数的测定结果可知,在混凝过程中,由于分形维数有随搅拌时间延长而减小的趋势,絮凝体密度指数 K_p 就不是一个常数.运用分形理论进一步研究腐殖酸絮凝体的密度函数很有必要.

已从吸附电中和转为网扫絮凝^[16].从图5可知,铝盐投量在

0.41mg(Al)/mg(TOC)以下时絮凝体的分形维数在1.45左右,而更高投量时,分形维数降到1.3左右,其主要原因在于混凝机理的差异.

研究结果表明^[17-19],弱酸性pH是腐殖酸混凝的最佳条件,本试验研究结果说明在该条件下形成的絮凝体分形维数较高,具有较密实的构造.

参考文献:

[1] Vold M.J. Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension[J]. Journal Colloid Inter Sci, 1963, 18: 684—695

- [2] Sutherland D N. A theoretical model of floc structure[J]. *Journal Colloid Inter Sci*, 1967, 25: 373—385
- [3] Tambo N, Watanabe Y. Physical aspect of flocculation process. The floc density function and aluminum floc[J]. *Water Research*, 1979, 13(5): 409—419
- [4] Li D, Ganczarczyk J. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23(11): 1385—1389
- [5] Jiang Q, Logan B E. Fractal dimensions determined from steady - state size distribution[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(12): 2031—2038
- [6] 王晓昌,丹保宪仁. 絮凝体形态学合密度的探讨——()从絮凝体分形构造谈起[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(3): 257 - 262
- [7] Mandelbrot B B. *The fractal geometry of nature*[M]. New York: W H Freeman and Company. 1982
- [8] 张济忠. 分形[M]. 北京:清华大学出版社. 1995
- [9] Chakraborti R K, *et al.* Characterization of alum floc by image analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(18): 3969—3976
- [10] Logan B E, Kilps J R. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments[J]. *Water Research*, 1995, 29(2): 443—453
- [11] Jiang Q, Logan B E. Fractal dimensions of aggregates from shear devices[J]. *J AWWA*, 1996, 88(2): 100—113
- [12] Guan J, Waite T D, Amal R. Rapid structure characterization of bacterial aggregates[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(23): 3735—3742
- [13] Thomas R. H, O'Melia C R. Aluminum - fulvic acid interactions: mechanisms and applications[J]. *J AWWA*, 1988, 80(4): 176—186
- [14] Frederick W P. *Water quality and treatment (4th edition)* [M]. Mc - Hill Inc. 1990
- [15] 蒋展鹏,尤作亮. 混凝形态学的研究进展[J]. *给水排水*, 1998, 24(10): 70 - 72
- [16] 王晓昌. 浅论铝盐的水解和吸附电中和过程中被凝聚物浓度的影响[J]. *环境化学*, 1996, 15(6): 530—535
- [17] Najm I, Tate C, Selby D. Optimizing EC with PAC addition: A case study[J]. *JAWWA*, 1998, 90(10): 88—95
- [18] Edwards M. Predicting DOC removal during enhanced coagulation[J]. *J AWWA*, 1997, 89(5): 78—89
- [19] 金鹏康,王晓昌. 天然有机物的混凝特性研究[J]. *西安建筑科技大学学报*, 2000, 32(2): 155—159