

天然有机物与无机悬浮物的混凝特性对比

金鹏康, 王晓昌, 王广华

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 通过对以腐植酸为代表的天然有机物和以高岭土为代表的无机悬浮颗粒的混凝实验, 分析对比了天然有机物和无机悬浮颗粒的混凝特性。研究表明, 腐植酸的最佳 pH 在 5~6 之间, 而高岭土的最佳 pH 值在 7~8 之间。在 pH=5.0 条件下, 腐植酸的高去除率在等电点附近, 说明吸附电中和是腐植酸混凝的主要作用机理, 而高岭土的高去除率是中性条件下氢氧化铝网扫絮凝的结果。通过 PDA 对混凝过程进行在线监测, 腐植酸的混凝经历了稳定、脱稳、复稳、网扫絮凝四个阶段, 而高岭土只经历了脱稳和网扫絮凝两个阶段。显微摄影和图像分析结果表明, 腐植酸絮凝体的分形维数随粒径增大而渐小, 而高岭土絮凝体的分形维数随粒径增大而增加。

关键词: 天然有机物; 无机悬浮颗粒; 混凝过程; 絮凝体

中图分类号: TU 991.22

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2005)03-0307-05 *

Comparison of the properties of coagulation between natural organic matter and inorganic suspended particle

JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang, WANG Guang-hua

(School of Envir. & Muni. Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Jar tests were conducted for the coagulation of humic acids (HA) as representational natural organic matters and kaoline as representational inorganic suspended particles. The results showed that the optimum pH value of HA is 5~6, while the optimum pH value of kaoline is 7~8. At pH 5, the best removal of HA corresponds to nearly zero zeta potential so that adsorption and charge-neutralization is the main mechanism of coagulation, while at pH 7 the best removal of kaoline is the result of sweep flocculation of aluminum hydroxide. By means of a photometric dispersion analyzer (PDA), online monitoring of the Al³⁺-humic coagulation process was realized. It is revealed that the coagulation process of HA experiences four stages of stabilization, destabilization, restabilization and sweep coagulation, while the one of kaoline only two stages of destabilization and sweep coagulation. It was also found that in the Al³⁺-humic floc growth process, the fractal dimension decreased gradually with the increase of floc size and finally to an equilibrium value. On the contrary, in the Al³⁺-kaoline floc growth process, the mean diameter and fractal dimension increase with the agitation time, and finally reach a steady state.

Key words: natural organic matters; inorganic suspended particles; coagulation process; floc

混凝是水处理的基本技术之一, 从 20 世纪 40 年代起对去除以粘土类为代表的水中无机悬浮物开展了大量的研究工作, 但是近年来随着地表水中天然有机污染的日益加剧, 通过混凝工艺去除水中的天

* 收稿日期: 2005-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50278076); 陕西省自然科学基金项目(2002E215)

作者简介: 金鹏康(1974-), 陕西兴平人, 讲师, 博士, 从事水中天然有机物的处理特性研究

然有机物也成为当前给水深度处理的主要任务之一。由于天然有机物和水中无机悬浮颗粒在性质上的根本差异,二者的混凝特性也明显不同。本文以腐植酸和高岭土分别作为天然有机物和无机悬浮颗粒的代表,以硫酸铝为混凝剂,从混凝的最佳化学条件、絮凝体形态学以及混凝过程几个方面对天然有机物与无机悬浮颗粒的铝盐混凝特性进行了分析对比,并探讨了二者的混凝机理差异。

1 实验方法

1.1 原水配制

高岭土平均粒度为 $0.55\mu\text{m}$ 。将高岭土浸泡 24 小时后,用去离子水配成浊度为 10NTU 的原水,并加入 1mM 的 NaHCO_3 以调节水中碱度。腐植酸原水用从西安附近湖泊底泥中提取出来的天然腐植酸配制,浓度按 TOC 计为 10mg/L ,并加入 1mM 的 NaHCO_3 以调节水中碱度。

1.2 混凝过程监测和絮凝体形态学分析

投加混凝剂开始搅拌后,通过蠕动泵定量抽吸水样通过 PDA 2000 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,并通过微机记录。

采集不同搅拌历时形成的絮凝体并用蒸馏水稀释,以防止在图像分析过程中絮凝体进一步凝聚,各搅拌历时的絮凝体通过电视显微摄影系统采集图像,进行絮凝体结构(以分形维数表征)和粒度分析。

1.3 分析方法

- (1) TOC: 静沉后取样直接通过日本岛津公司产 TOC-5000A 分析总有机碳浓度;
- (2) 浊度: 静沉后取样通过 SCZ-6 智能型光散射型浊度仪分析;
- (3) ζ 电位: 快速搅拌后取样,用日本 Macro Tech Nichion 产 ZC-2000 ζ 电位仪分析微粒子 ζ 电位。

2 结果与讨论

2.1 混凝最佳化学条件对比

图 1、图 2 分别为腐植酸和高岭土在不同 pH 值时,投加不同浓度的硫酸铝,以总有机碳(TOC)和浊度为指标的腐植酸和高岭土等去除率曲线。结果表明,腐植酸的最佳去除效果在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 之间。在中性 pH 条件下,如果要达到与该条件同等的处理效果投加的硫酸铝是 $\text{pH} = 5.0$ 时的 5~8 倍。

对于高岭土而言,其最佳去除条件在 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 之间。同样,在其它 pH 条件下,要达到对高岭土的高去除率需要增大铝盐投加量。

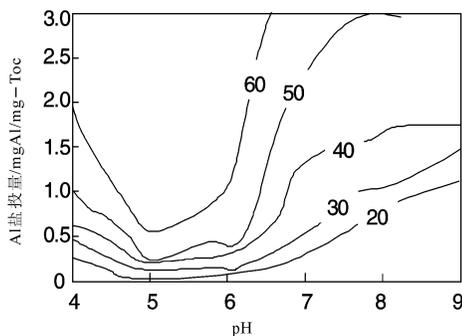


图 1 以 TOC 为指标的腐植酸等去除率曲线

Fig 1 Iso-removal curve of humic acid by TOC

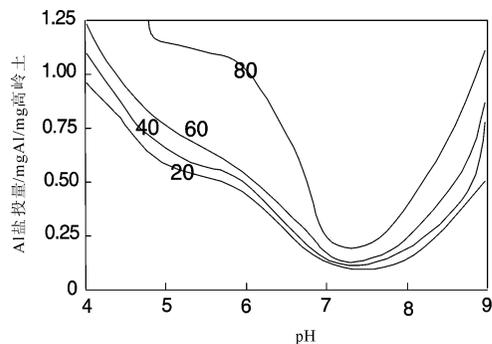


图 2 以浊度为指标的高岭土等去除率曲线

Fig 2 Iso-removal curve of kaoline by turbidity

2.2 最佳 pH 条件下腐植酸与高岭土的去和 ζ 电位变化

图 3、图 4 分别为腐植酸和高岭土在各自最佳 pH 条件下的去除及 ζ 电位变化情况。如图 3 所示,对于腐植酸,在 $\text{pH} = 5.0$ 条件下,随着硫酸铝投量的增加,TOC 得到明显去除,但投量继续增大却出现 TOC 浓度回升现象,再增加投量 TOC 又开始下降。从实测的 ζ 电位可以看到较小投量下达到 TOC 最大去除的范围基本上在 $\zeta = 0$ 附近,继续增大投量, ζ 电位发生逆转,最终稳定在 $10 \sim 15\text{mV}$ 内。

如图 4 所示,对于高岭土,在 $\text{pH} = 7.0$ 条件下,随投药量的增加,浊度的去除逐渐增加,最终达到一稳定值,而 ζ 电位也随投药量增加而迅速增大且发生逆转,最终稳定在 10mV 左右。高岭土的高去除率并不在等电点附近,而是在 ζ 电位发生逆转之后。

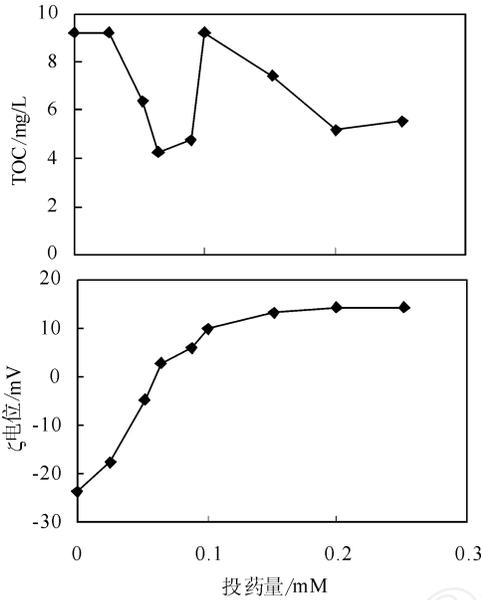


图 3 腐植酸的去除和 ζ 电位变化情况

Fig. 3 Removal of humic acid and variation of ζ potential

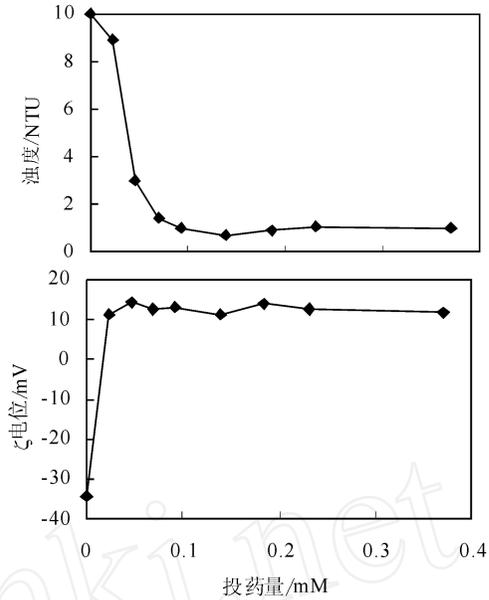


图 4 高岭土的去和 ζ 电位变化情况

Fig. 4 Removal of kaoline and variation of ζ potential

2.3 腐植酸与高岭土混凝过程的比较

图 5、图 6 为腐植酸和高岭土在最佳 pH 条件下 (pH = 5.0 和 7.0) 的混凝过程在线监测结果。纵坐标 FI 是 PDA 的光学输出信号, 称之为絮凝指数 (Flocculation Index), FI 的大小反映了水中絮体的形成情况, 它是絮体数量和尺寸的函数^[1], FI 值越大, 说明水中形成的絮体尺寸越大或数量越高。从腐植酸的 FI 曲线 (图 5) 可以看出, 随投药量的增大, FI 曲线的平衡高度增大, 但在较大投药量下, FI 曲线高度反而降低, 进一步增加投药量, FI 曲线呈现随时间上升至一峰值继而迅速下降达到一平衡值的趋势。但是对于高岭土而言 (图 6), FI 曲线的高度仅随投药量的增加而上升至一平衡值, 没有出现曲线高度上升又下降的现象。

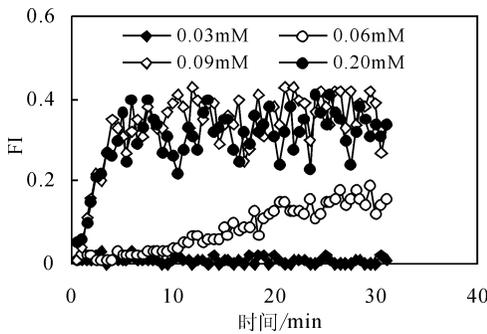


图 5 腐植酸 FI 曲线与投药量的变化关系

Fig. 5 Variation of FI Curve of humic acid with alum dose

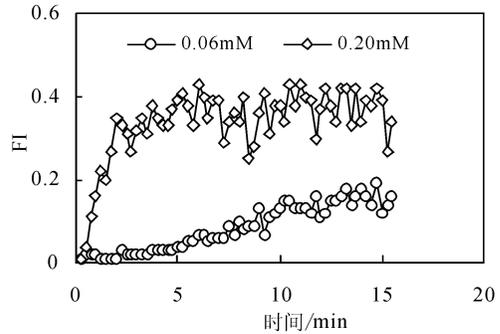


图 6 高岭土 FI 指数与投药量的变化关系

Fig. 6 Variation of FI Curve of kaoline with alum dose

2.4 腐植酸与高岭土絮凝体形态学特征比较

图 7 和图 8 分别为腐植酸和高岭土在最佳条件下形成的絮凝体尺寸 d_f 和表征其结构特征的分形维数 D_f 之间的关系, 分形维数 D_f 越大, 表明絮凝体结构越密实。从图 7 中可以看出, 在 10min 以内, 腐植酸絮凝体的粒径几乎以直线关系增大, 相应的分形维数 D_f 则几乎以直线关系下降, 10min 以后 d_f 的增加增加速度明显减慢, D_f 的降低速度也减慢。到 15~20min 之后, d_f 已基本不发生变化, 此时 D_f 的降低也不明显。在本实验条件下, 絮凝体形成初期的 D_f 在 1.8 左右, 而达到成长平衡后的 D_f 大约为 1.4, 相应的平衡粒径为 0.43mm。这说明在腐植酸絮凝体的成长过程中, 随着粒径的增大, 絮体结构趋于松散。

对于高岭土,如图 8 所示 平均粒径 d_f 和分形维数 D_f 均随絮凝搅拌时间延长而增大,最终达到平衡值,说明高岭土絮凝体的成长伴随着絮凝体的密实化,这与腐植酸絮凝体的成长情况截然不同 在本实验条件下,絮凝体形成初期的 D_f 在 1.5 左右,而达到平衡后的 D_f 约为 1.75,相应的平衡粒径为 0.3mm.

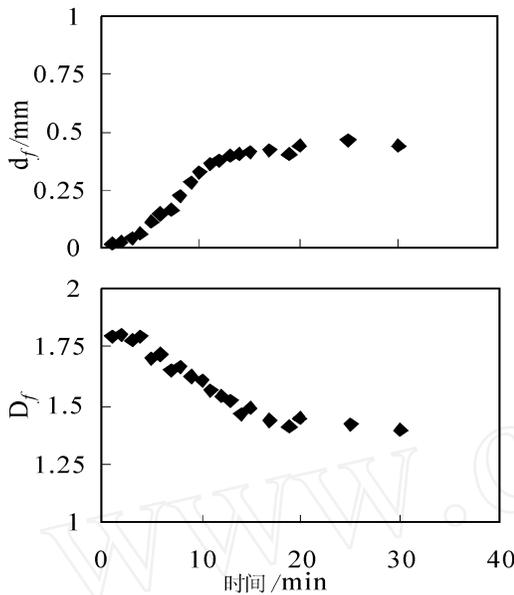


图 7 腐植酸絮凝体形态学特征

Fig 7 Morphology of A Humic flocs

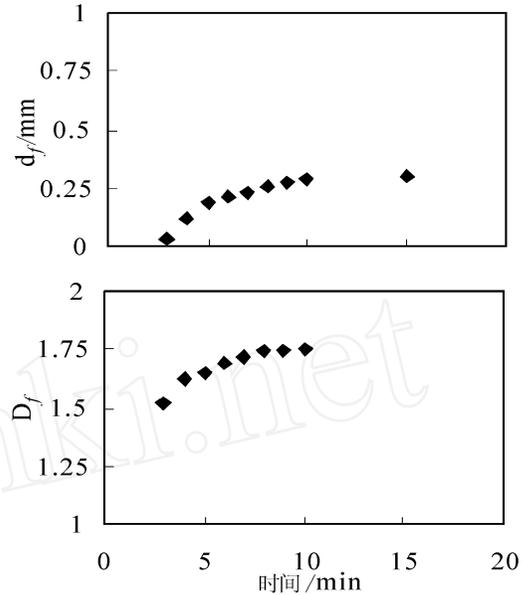


图 8 高岭土絮凝体形态学特征

Fig 8 Morphology of kaoline flocs

3 讨论

上述实验结果表明,pH 值对腐植酸和高岭土混凝效果的影响非常显著,以硫酸铝为混凝剂的情况下,腐植酸混凝的最佳 pH=5~6,高岭土混凝的最佳 pH=7~8

一般来说,在低 pH 值条件下铝盐的水解产物主要以带正电荷的水解产物为主,在适宜的铝盐投量下,腐植酸的表面电位受混凝剂的电中和作用而达到等电点,此时的混凝机理主要是吸附电中和 (Adsorption-Charge Neutralization) 以及铝盐和腐植酸之间的络合反应 (Complexation)^[2,3]。当铝盐投量较高时,过剩的铝盐水解产物首先导致电位逆转,进而形成氢氧化铝不定形体而引起网扫絮凝 (Sweep Coagulation)^[4]。对于高岭土而言,在较小投药量的情况下,电位迅速逆转,说明此时电中和起主要作用,但电位逆转后迅速达到 10mV,悬浮颗粒处于复稳状态,浊度去除效果差,进一步增大投药量,能达到一定的去除效果,这是氢氧化铝不定形体网扫絮凝作用的结果

根据 ζ 电位随投药量的变化情况,在 pH=5.0 条件下,腐植酸的混凝经历了稳定、脱稳、复稳、网扫絮凝四个阶段 FI 曲线实际上反应的是絮凝体的成长情况,因此在 pH=5.0 的条件下,由于投药量的变化,腐植酸的絮凝体碰撞结合也会发生变化。在稳定区域,腐植酸尚处于稳定状态,几乎没有腐植酸絮凝体形成,因而也就不会被光学系统检测到而在 FI 曲线上有所反映;在脱稳区域,电位基本处于等电点附近,絮凝体迅速成长,FI 曲线响应较大;但是在复稳区域,由于能峰障碍,腐植酸脱稳胶体颗粒难以凝聚结合,因而 FI 曲线值就会有所下降;进一步增加投药量,氢氧化铝网扫絮凝作用使得腐植酸絮凝体重新形成,FI 曲线开始回升。而在中性条件下高岭土的混凝则只是发生了脱稳和网扫絮凝,因此在 FI 曲线上就不存在与腐植酸混凝同样的现象。因此上 FI 曲线在一定程度上也可以反映 TOC 或浊度的去除情况,二者具有一定的相关性^[1]。

絮凝体分形维数变化与其成长过程和结构变化有关^[5],腐植酸和高岭土的絮凝体形态学结果说明,腐植酸和高岭土的絮凝体结合过程具有不同的模式。二者在成长过程中自身构造的变化情况,说明了腐植酸和高岭土絮凝体的成长过程并不是由单一的分形成长机制所控制,这也是本研究的后续工作。(下转第 321 页)

(3) 节点壁厚是影响新型榫形节点受压承载力的主要因素,增加板件壁厚能大幅度提高节点的受压极限承载力

(4) 试验及理论分析表明,新型榫形节点的抗拉性能较差,本文仅研究了其抗压性能,其受拉性能还有待进一步研究

(5) 仅研究了其平面单向受力性能,实际上网壳结构节点处于空间受力状态,其空间受力性能还有待进一步研究

参考文献:

- [1] 尹德钰,刘善维,钱若军.网壳结构设计[M].北京:中国建筑工业出版社,1994
- [2] 沈祖炎,陈扬骥.网架与网壳[M].上海:同济大学出版社,1998
- [3] 王孟鸿,郝际平.陕西省自然博物馆球幕影院网壳结构设计[J].建筑结构,2003,33(6):18-21
- [4] 韦灼彬,张士彬,霍利民.网架结构的螺栓球焊接球混合节点[J].工业建筑,1998,28(1):61-63
- [5] JGJ61-2003,网壳结构技术规程[S]
- [6] 姚谦峰.土木工程结构试验[M].北京:中国建筑工业出版社,2001
- [7] 赵才其,刘文学,赵惠麟.新型网壳节点的弹性分析及试验研究[J].东南大学学报,1998,28(2):70-74
- [8] 王先铁.一种新型网壳结构节点的试验研究与有限元分析[D].西安:西安建筑科技大学,2004

(编辑 李斌)

(上接第310页)

4 结 论

(1) 腐植酸的最佳pH在5~6之间,而高岭土的最佳pH值在7~8之间

(2) 在pH=5.0条件下,腐植酸的高去除率在等电点附近,说明吸附电中和是腐植酸混凝的主要作用机理,而高岭土的高去除率是中性条件下氢氧化铝网扫絮凝的结果

(3) 通过PDA对混凝过程进行在线监测,腐植酸的混凝经历了稳定、脱稳、复稳、网扫絮凝四个阶段,而高岭土只经历了脱稳和网扫絮凝两个阶段

(4) 腐植酸絮凝体的分形维数随粒径增大而渐小,而高岭土絮凝体的分形维数随粒径增大而增加

参考文献:

- [1] 金鹏康,王晓昌.腐植酸混凝过程FI曲线的特征参数分析[J].环境科学学报,2002,22(4):423-427
- [2] Huang C, Shiu H. Interactions between alum and organics in coagulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 113(2): 155-163
- [3] Vilge-Ritter A. Removal of natural organic matter by coagulation-flocculation: A pyrolysis-GC-MS study[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(17): 3027-3032
- [4] 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
- [5] Wang X C and Jin P K. Fractal nature of flocs and compact floc formation[J].西安建筑科技大学学报,2004,36(3):253-262

(编辑 白茂瑞)