

无机悬浮颗粒的混凝特性和絮凝体形态学研究

王广华¹, 金鹏康², 王晓昌²

(1.广州市市政工程设计研究院, 广东 广州 510060;

2.西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:研究了絮凝体的形成过程及其形态学特性。结果表明, 无机悬浮颗粒体系的最佳混凝 pH 值在 7~8 之间, 在低投药量时, 压缩双电层和吸附电中和是主要的混凝机理, 在高投药量条件下, 则是卷扫絮凝起主导作用。絮凝体平均粒径和分形维数都随搅拌时间的延长而增大, 并最终趋于稳定。在 pH=7 和以硫酸铝作为混凝剂的条件下, 形成的絮凝体最大粒径为 0.3mm, 对应的分形维数在 1.78 左右。随着投药量的增大, 絮凝体分形维数的变化较小, 但絮凝体平均粒径显著增加; 当投药量过高时, 网扫絮凝作用下的絮体结构松散, 抗剪切能力差, 具有较小的平均粒径和分形维数。

关键词:无机悬浮颗粒; 絮凝体; 形态学; 分形维数

中图分类号: TU991.22

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2006)05-0030-03

本文以无机悬浮颗粒的典型物质—高岭土作为研究对象, 通过显微摄影技术和图像分析法讨论了以硫酸铝作为混凝剂时, 无机悬浮颗粒的絮凝体形态学特征, 研究了无机悬浮颗粒体系铝盐絮凝体的动态特征。

1 实验部分

1.1 原水配制

实验用悬浊液采用日本和光公司产高岭土 (ASP 170, 平均粒径 $0.55\mu\text{m}$) 配制。先将高岭土用去离子水浸泡 24h, 然后用浸泡后的高岭土用去离子水配制原水, 调整浊度为 10NTU, 并加入 1.0mmol/L 的 NaHCO_3 , 以调节水中碱度和离子强度。温度控制在 25°C 左右, pH 调整为 7.0 ± 0.05 (意大利 HANNA 公司生产 pH211 精密酸度计)。

1.2 混凝条件

混凝杯罐为边长 10cm, 高度为 15cm 的立方体, 距底部 5cm 处设有取样口。混凝水样体积为 800mL。混凝剂用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。混凝搅拌用深圳中润公司生产的 ZR3-6 混凝实验搅拌机, 搅拌条件为: 快速搅拌 200r/min, 持续时间 1min; 慢速搅拌 20r/min, 持续时间 15min; 然后静沉 30min, 取样测

定相关水质指标。

1.3 ζ 电位分析

快速搅拌 1min 后取样, 用日本 Macrotech Nichion 公司产 ZC-2000 ζ 电位仪分析微粒子 ζ 电位。

1.4 絮凝体分形维数和平均粒径

采集不同搅拌形成的絮凝体, 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, 各搅拌形成的絮凝体通过北京泰克仪器有限公司产 XSZ-CTV 型显微摄影系统采集图像, 输入计算机进行粒度和分形维数分析。本研究所采用的分形维数计算方法是根据投影面积和周长的关系确定絮凝体的二维分形维数。

2 结果与讨论

2.1 无机悬浮颗粒的最佳混凝条件

以硫酸铝为混凝剂, 分别在 pH=5、6、7、8、9 条件下, 进行浊度为 10NTU 的高岭土悬浊液的混凝杯罐实验。考察其对浊度的去除效果。图 1 为不同 pH 值条件下的投药量与浊度去除率之间的关系。

由图 1 可以看出, 当硫酸铝投量大于 1.25mgAl/L , pH 在 7~8 时, 对高岭土悬浊液浊度的去除率可达到 90%左右, 但是当 pH>8 或 pH<7 时,

收稿日期: 2005-04-01

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: 王广华 (1976-) 男, 工程师, 研究方向为水处理技术, 联系电话: 13580380906, E-mail: wanggh@gzmedri.com。

需要投加更多的药量(Al^{3+} 离子投量在 5.0mgAl/L 以上)才有一定去除效果,并且明显不如 pH 在 7~8 条件下的去除效果,去除率在 60%左右。由图 1 还可以看出,当对浊度的去除率达到最高时,继续增加投药量,对高岭土去除率的改变并不明显。

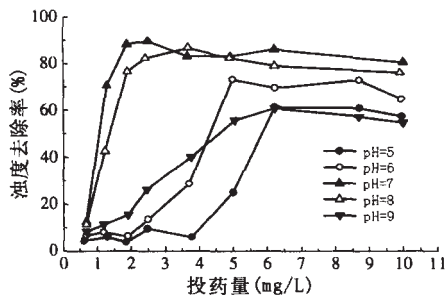


图 1 不同 pH 时投药量与去除率之间的关系

Fig.1 Relationship between dosage and removal rate at different pH

图 2 是在不同 pH 条件下 ζ 电位随硫酸铝投量的变化情况。由图 2 可以看出,随着投药量的增加,胶体颗粒 ζ 电位显著增加;但当硫酸铝投药量达到 0.625mgAl/L (pH=9 时,投药量达到 1.8mgAl/L) 后,其 ζ 电位又都趋于稳定,不再随投药量的增加而发生变化。同时发现,胶体颗粒 ζ 电位的最后平衡稳定值随 pH 值的增大而显著降低。

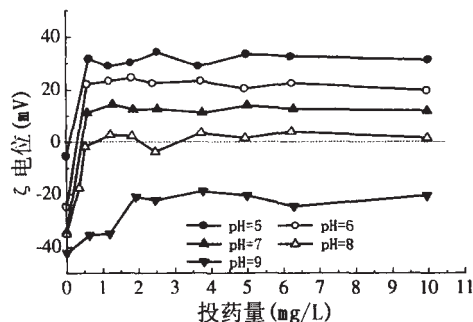


图 2 不同 pH 时 ζ 电位随硫酸铝投量的变化

Fig.2 Change of ζ potential with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage at different pH

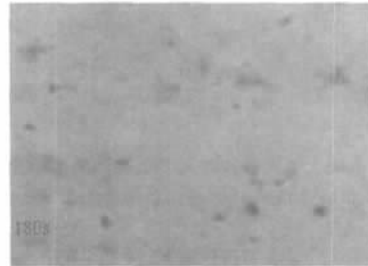
对于硫酸铝混凝剂,低 pH 值条件下主要形成单核和较少的多核羟基络合物,由图 2 可以得出,在较小投药量的情况下 ζ 电位迅速逆转,说明此时电中和起主要作用,但电位逆转后迅速达到 $+20 \sim +30\text{mV}$,悬浮颗粒处于复稳状态,浊度去除效果差。增大投药量,能达到一定的去除效果,这是溶液中无定型的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 卷扫絮凝作用的结果。

结合图 1 和图 2 可以看出,对于高岭土,以硫酸铝作为混凝剂,其最佳 pH 条件为 7~8,最佳投药量为 1.875mgAl/L 。

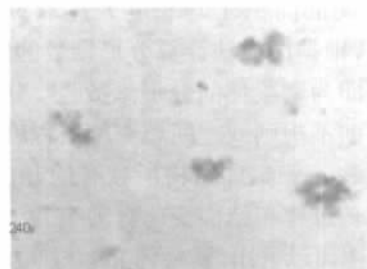
2.2 高岭土絮凝体的动态变化特征

图 3 是在 pH=7.0 硫酸铝投药量为 1.875mgAl/L 条件下,搅拌时间分别为 180s、240s、300s、480s、600s 和 840s 时高岭土絮凝体的形态变化情况:

搅拌时间为 180s 时:



搅拌时间为 240s 时:



搅拌时间为 300s 时:



搅拌时间为 480s 时:



搅拌时间为 600s 时:



搅拌时间为840s时：



图 3 高岭土不同搅拌时间下絮凝体的形态变化

Fig.3 Morphological change of flocs of kaolin at different stirring time

通过图像法,应用计算机软件计算絮凝体在二维平面上的投影面积 A 和在某一方向最大长度 L , 通过对应时间的面积 A 与长度 L 在双对数坐标上的相关关系,根据图像法计算分形维数的定义,可知直线的斜率即为絮凝体的分形维数^[1,2],分形维数对应于分形体的不规则或空间填充度量程度,分形维数的不同反映了聚集体结构所具有的开放程度,其变化与其成长过程和结构变化有关^[3]。

根据作图可以看出,絮凝体 $\ln A$ 与 $\ln L$ 具有良好的线性关系,是典型的分形体系,在以上 6 个搅拌时间下,它们的直线方程和相关系数分别为 $y=1.4729x+0.6851$, $R^2=0.8507$; $y=1.5612x+0.6364$, $R^2=0.9159$; $y=1.6162x+0.4658$, $R^2=0.9382$; $y=1.7155x+0.3571$, $R^2=0.8685$; $y=1.7894x+0.1401$, $R^2=0.9107$; $y=1.7818x+0.1701$, $R^2=0.9307$ 。而且,絮凝体的分形维数随搅拌时间的延长逐渐增大并趋于稳定,说明在该条件下絮凝体随搅拌时间的延长而逐渐成长变大。高岭土絮凝体的分形维数随时间增加逐渐增大的现象也说明了絮凝体在成长过程中逐渐致密的特点。

2.3 投药量对高龄土絮凝体形态的影响

该投药量影响实验结果表明,随投药量增大,絮凝体粒径开始迅速增大,絮凝体最大平均粒径达到 0.29mm,当投药量达到 1.875mgAl/L 后,絮凝体粒径逐渐减小,继续增加投药量到 5.0mgAl/L 后,絮凝体粒径又重新稳定在 0.2mm 左右。然而,絮凝体分形维数随投药量变化并不大,基本稳定在 1.75 左右,但是当投药量达到 4.0mgAl 后,絮凝体分形维数却下降到 1.6 左右。

在投药量较小时,由于铝盐水解产生的正电荷胶粒较少,提供正电荷的能力有限,不足以中和悬浮

颗粒表面的负电荷,悬浮颗粒脱稳程度不高,无法聚集成较大颗粒,导致絮凝体平均粒径较小,随着投药量的增大,水解产生足够的正电荷离子中和悬浮颗粒表面的负电荷,并且颗粒表面 ζ 电位降到 $\pm 10\text{mV}$ 以内,此时铝盐水解产生的正电荷凝胶迅速与带负电荷的悬浮胶体颗粒结合,使悬浮颗粒发生吸附电中和脱稳,并有效聚集成成长,此时的絮凝体颗粒尺寸最大,达到 0.29mm。但当进一步增大投药量时,形成了大量无定性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物^[4],网扫絮凝变成主要的混凝作用机理,此时形成的絮凝体结构松散,抗剪切能力差,在机械搅拌作用下容易破碎,因而具有较小的平均粒径,并且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝体具有巨大的网状表面结构,导致絮凝体分形维数有所下降^[5-7]。

3 结 论

以高龄土为代表的无机悬浮颗粒最佳混凝 pH 在 7~8。在低投药量下,吸附电中和是混凝的主要作用机理,而高投药量下的混凝则是铝盐水解生成大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 网扫絮凝作用的结果。

高龄土絮凝体具有典型的分形构造特征,絮凝体的分形维数随粒径的增加而增加。

药量对高龄土絮凝体的形态学结构影响明显。低投药量下的高龄土絮凝体尺寸和分形维数都较高投药量下形成的絮凝体大。

参考文献:

- [1] 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,2001,21(增刊):23-29.
- [2] Logan B E, Kilps J R. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments. [J]. Water research, 1995,29(2): 443-453.
- [3] Meakin P. Fractal aggregates[J]. Advances in Colloid Inter Sci., 1988(28):249.
- [4] D H Bache, E Rasool. Floc character: measurement and role in optimum dosing [J]. Water SRT-Aqua, 1995, 44(2): 83-92.
- [5] 汤鸿霄,钱易,文湘华.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M].北京:中国环境科学出版社,2000.
- [6] Chakraborti R K, et al. Characterization of alum floc by image analysis [J]. Environmental science and technology, 2000,34(18): 3969-3976.
- [7] 王东升,王新娟,陈友军.聚合铝混凝过程中 pH 值的计算与调控[J].环境化学,2001,20(6):544-549.

(下转第 38 页)

珍惜水、保护水,实现人与自然和谐相处

CO6000 PS 中空纤维膜, 并对该膜进行了一系列的污染和清洗实验, 得到如下结论。

渗透通量随压差的增大而增大, 流动电位系数随离子强度的增加而减小, 随金属离子价态的增加而减小, 等电点随金属离子价态的增加而增大, 离子种类对等电点的影响不大。对于低盐浓度的膜污染, 其通量和流动电位只有轻微的下降, 且经过盐酸和 EDTA 的有效清洗后流动电位和通量几乎恢复到原值, 这说明污染只是发生在膜表面而并没有进入膜孔内, 污染后膜的等电点有轻微的上升, 且金属离子价态越高, 其等电点就上升得越高。实验也表明了盐酸和 EDTA 是清洗污染膜的理想试剂, 表明了流动电位法是表征膜表面电荷的一种很好的方法。

参考文献:

- [1] 叶楠, 王志, 赵之平, 等. 膜形态、膜污染和浓差极化对流动电位的影响[J]. 化工学报, 2002, 53(5): 447-449.
- [2] L. Ricq and J. Pagetti. Inorganic membrane selectivity to ions in relation with streaming potential [J]. J. Membrane Sci., 1999, 155: 9-18.
- [3] L. Ricq, A. Pierre, J. C. Reggiani, *et al.* Streaming potential and ions transmission during ultra- and micro- filtration on inorganic membranes[J]. Desalination, 1997, 114: 101-110.
- [4] M. Pontié, L. Durand-Bourlier, D. Lemordant, *et al.* Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method[J]. Separation and Purification Technology, 1998, 14: 1-11.

CHARACTERIZATION OF HOLLOW FIBER ULTRAFILTRATION MEMBRANE FOULED AND CLEANING EFFICIENCY BY STREAMING POTENTIAL AND FLUX METHOD

Xie Hui-ling, Ye Hong-qi, Zeng Jian-xian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: PS hollow fiber ultrafiltration membrane was characterized with streaming potential and flux method. The effects of pH values, ionic strengths and valences were studied. The isoelectric points (IEPs) of the membrane were experimentally determined from streaming potential coefficient v variations with pH at a given ionic strength (0.001 mol/L). The results showed that the streaming potential coefficient declined as the ionic strength increased, and the higher the valences are, the higher the IEPs. In order to study the fouling experiments, the membrane was used to filter respectively 0.001 mol/L CuCl_2 , FeCl_3 and AlCl_3 solutions at pH 6.8. The fouled membrane's streaming potential and flux declined slightly, and the IEPs of the fouled membrane rose slightly, and the flux was approximately constant when it declined to a certain value. After an effective washing procedure, the streaming potential and flux recovered to over 99% of the original values, showing that the fouling appeared on the surface of the membrane only.

Key words: ultrafiltration; characterization; fouling; streaming potential; flux

(上接第 32 页)

MECHANISM OF COAGULATION OF INORGANIC SUSPENDED PARTICLES AND THEIR MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS

Wang Guang-hua¹, Jin Peng-kang², Wang Xiao-chang²

(1. Guangzhou Municipal Engineering Design & Research Institute, Guangzhou 510060, China;

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

Abstract: In this paper, the mechanism of coagulation of inorganic suspended particles and their morphological characteristics were studied by microscopic analysis. The results showed that the optimum coagulation pH of inorganic suspended particles was about 7~8, and absorption and charge neutralization was the dominant mechanism when the dosage was lower; and sweeping flocculation was the dominant mechanism when the dosage was higher. It was found that the mean diameter and fractal dimension increased with agitation time, and finally reached a steady-state; with the coagulant of aluminium sulfate at pH 7, the maximum mean diameter was 0.30 mm, and the fractal dimension was about 1.78. The mean diameter increased with the increases of alum dosage, but the fractal dimension did not vary. However, extremely high dosage of aluminum resulted in an increase of floc diameter but a decrease of the fractal dimension. The main reason is that the sweeping flocs is too loose in their structure, and can not resist the shear force.

Key words: inorganic suspended particles; flocs; morphology; fractal dimension