

阳离子型聚丙烯酰胺投加量对絮体性状特征的影响*

朱 哲^{1 2} 李 涛² 王东升² 姚重华^{1* *} 汤鸿霄²

(1 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海, 200237; 2 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)

摘 要 应用激光粒度仪、影像分析及沉降分析技术研究了阳离子型聚丙烯酰胺 (PAM) 对混凝过程絮体的粒度、强度及分形维数等微观特性及絮体沉降速率的影响. 结果表明, 絮体的粒度、强度及分形维数等微观特性与阳离子型 PAM 的投加量有关, 存在一个 PAM 的最佳投加剂量. 在此最佳投加剂量下, 系统内絮体的粒度与强度最大、分形维数最小、絮体沉降速率最大.

关键词 絮体, 阳离子型聚丙烯酰胺.

目前, 对水处理中有机高分子助凝剂的投加剂量一般以悬浊液浊度去除率作为指标来确定^[1, 2], 而助凝剂投加后, 絮体的微观结构特征的变化才是决定水处理效果的决定性因素. 因此, 从絮体的微观特性变化出发, 把微观的絮体形态和宏观的沉降速率结合起来, 研究助凝剂投加量对混凝效果的影响, 具有重要的理论及应用价值.

本文利用激光粒度仪、影像分析及沉降分析技术研究了阳离子型聚丙烯酰胺 (PAM) 助凝剂的剂量对水处理絮体的粒度、强度及分形维数等微观特性及絮体沉降速率的影响. 以期为根据絮体微观特性调控助凝剂投加量提供依据.

1 实验部分

1.1 实验方法

选用高岭土作为模型颗粒物, 贮备液浓度为 $137\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 用微量进样器移取适量的高岭土贮备液至 800m l自来水中, 分别配置成浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液.

高岭土悬浊液的 pH 值控制在 7.5 ± 0.05 以 $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快搅 1m in, 立即加入硫酸铝, 配成 Al 含量为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 30s后加入不同浓度的阳离子 PAM (用超纯水配成 1%的溶液), 然后以 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 慢速搅拌 15m in

硫酸铝剂量为絮体颗粒表面电中和点的投加量. 在快搅启动时投加不同剂量的硫酸铝, 30s后取样用颗粒电位仪测定不同硫酸铝剂量下絮体的 zeta电势. 慢搅 15m in, 静止沉淀 15m in, 然后用浊度仪测定样品上清液的浊度. 根据不同硫酸铝投加剂量下的剩余浊度和颗粒 zeta电势的变化曲线, 确定两种不同高岭土浓度 ($30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下絮体达到电中和点时硫酸铝的投加剂量 (以 Al³⁺) 分别为 $0.075\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 分析方法

絮体粒度用激光粒度仪 (M astersizer 200Q M alvern, UK)进行测定. 激光粒度分析仪的粒度读数即为絮体的粒径, 用当量球体直径来表示.

絮体的分形维数 D_f 可根据下式^[3]求得:

$$I(q) \propto q^{-D_f}$$
 (1)

式中, $I(q)$ 为散射光强, q 为光波矢量.

絮体强度根据实验数据及 Bache公式^[4]进行计算:

$$\sigma = \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{R_g \varepsilon^{3/4} d}{\nu^{1/4}}$$
 (2)

式中, σ 为絮体强度 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), ν 为运动粘度 ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$), ε 为湍流能耗散速率 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$), d 为絮体粒度 (m), ρ 为流体密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

絮体沉降速率运用影像分析及沉降技术进行测定^[5]. 絮体沉降过程通过 CCD (电感耦合器件) 摄像机及视频捕捉软件 (10M oons-SDK 2000) 记录并显示. 利用图像处理软件 M ivnt (北京·大恒图像) 记录单个絮体在指定时间内的位移, 即可计算出单个絮体的沉降速率.

絮体形貌利用扫描电镜 (S-3000N, H itachi Japan) 观察. 在慢搅悬浊液样品 15m in 后, 用大口管汲取少量絮体置于表面皿中冷冻干燥, 絮体经过喷金处理后即可进行电镜观察.

2 结果与讨论

在高岭土浓度分别为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的情况下, 絮体的粒径、分形维数 (D_f) 及絮体强度随 PAM 剂量的变化规律如图 1 所示.

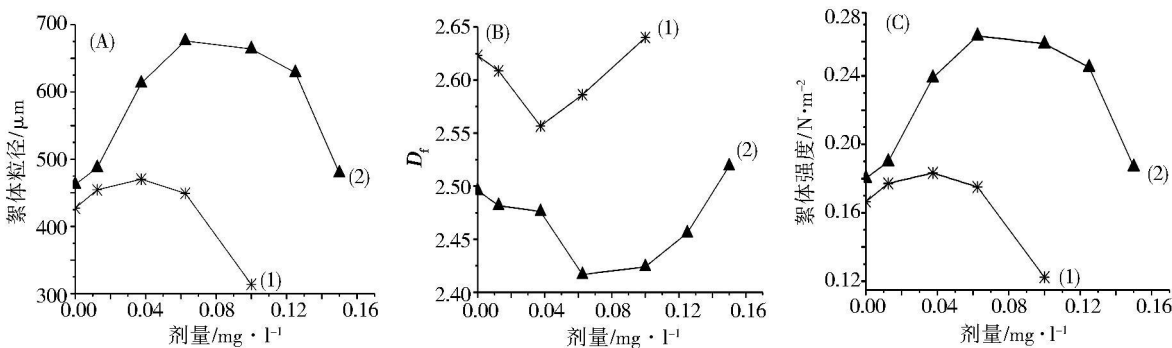


图 1 阳离子 PAM 剂量对絮体微观特性的影响

高岭土浓度: (1) $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, (2) $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig 1 The effect of cationic PAM dosage on the micro properties of flocs

2.1 PAM 剂量对絮体粒径的影响

从图 1(A)可以看出, 当高岭土浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 随着 PAM 剂量的增加, 絮体的粒径先增大后减小, 存在一个 PAM 的最佳剂量 ($0.0625\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 使悬浊液絮体的粒径达到最大 ($660\mu\text{m}$). 当高岭土浓度为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 同样存在一个 PAM 的最佳剂量 ($0.0375\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 此时悬浊液絮体的最大粒径达到 ($450\mu\text{m}$).

PAM 剂量对絮体粒径的影响可用悬浊液中高岭土颗粒与 PAM 分子的相互作用来解释. 高岭土颗粒先在硫酸铝水解产物的电中和作用下通过碰撞形成细小的絮体. 加入阳离子型 PAM 后, 一方面, 高岭土颗粒表面负电荷得到进一步中和, 颗粒间距离缩短; 另一方面, 由于 PAM 分子为长链结构, 碳链上有活性基团, 能在水中相邻的不同高岭土颗粒的表面产生专性吸附, 在颗粒间成功“架桥”, 使絮体粒度逐渐增大, 最终在 PAM 浓度与絮体粒度间形成一个平衡. 当 PAM 浓度较高时, 高分子助凝剂在颗粒表面的覆盖率接近 100%, 颗粒表面已无吸附空位, 桥连作用无法实现, 此时吸附层的接近反而引起空间压缩作用, 颗粒因位阻效应较大而分散, 絮体粒径反而减小.

从不同高岭土浓度下絮体粒径的变化曲线可知, 在一定的 PAM 剂量下, 高岭土浓度为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时生成的絮体粒度小于 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时的粒度. 这种现象可用传统的混凝理论来解释. 颗粒浓度愈高, 颗粒间的碰撞几率就愈大, 在同样 PAM 浓度下, 絮体粒度就会愈大.

2.2 PAM 剂量对絮体分形维数的影响

对于不同浓度的高岭土悬浊液, 絮体的分形维数随 PAM 剂量的变化趋势与絮体粒径和絮体强度正好相反, 见图 1(B). 即随着 PAM 剂量的增加, 絮体的分形维数先减小后增加, 数值范围在 2.40—2.65. 当 PAM 的剂量分别为 $0.0375\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $0.0625\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (对应的高岭土浓度分别为 $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), 絮体的分形维数达到最低, 分别为 2.56 和 2.42.

PAM 剂量分别为 $0.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $0.0625\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时形成的絮体的扫描电镜图像见图 2。由图 2 可知, 由于 PAM 的剂量不同, 前者的絮体呈蜂窝结构, 结构较为致密; 后者的絮体呈链状结构, 分枝较多, 结构较松散。

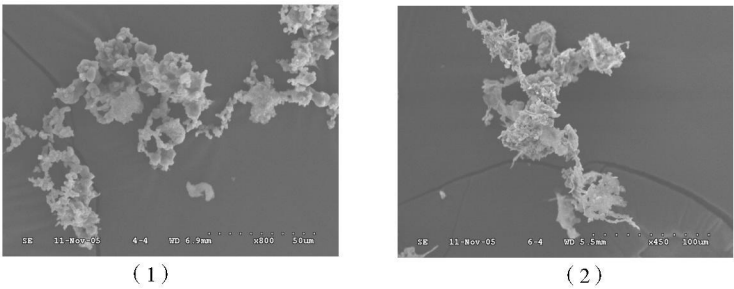


图 2 PAM 剂量对絮体结构影响的扫描电镜图
(1) PAM 浓度为 $0.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $D_f=2.4959$ (2) PAM 浓度为 $0.0625\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $D_f=2.4167$

Fig 2 Scanning electron micrograph of floc structure under various PAM dosage

上述实验结果仍可归因于高岭土颗粒与 PAM 分子的相互作用。PAM 分子浓度为 0 时, 絮体的生长主要依靠静电中和机理, 易形成较致密的絮体, 分形维数较大; PAM 分子浓度增加时, 由于高分子呈伸展的链状吸附, 与远距离的邻近胶体通过桥连作用, 形成非常大的内部含水较多的疏松絮体, 分形维数减小; PAM 分子浓度过高时, 高岭土颗粒表面呈现 PAM 分子过度吸附使颗粒重新稳定, 此时生成的絮体较小, 但较致密, 相应的分形维数变大。Guan^[6]应用光散射技术测定了污泥絮体的分形维数, 结果表明, 有机高分子絮凝剂的投加使得絮体的分形维数减小, 絮体呈现出较强的渗透性, 他把产生这种现象的原因归结于絮体粒径的增大。

2.3 PAM 剂量对絮体强度的影响

絮体强度对水处理固液分离的效率有重要作用。强度大的絮体, 抗剪切能力较强, 絮体不易破碎, 较易实现固液分离; 反之, 则絮体易破碎, 或初始颗粒从絮体的表面脱落, 或初级絮体破碎成更微小的次级絮体^[7]。由于絮体内在的复杂性, 目前尚不能在实验室直接测定絮体强度, 文献中的絮体强度一般以反应器内流体的速度梯度 G 来间接表示。本实验条件下搅拌转速对应的 G 值由标准混凝搅拌仪读出。由 (2) 式可知, 在一定水质条件下, 絮体强度是体系湍流应力和絮体粒径的函数。

絮体强度随 PAM 剂量的变化趋势与絮体粒径相一致, 即随着 PAM 剂量的增加, 絮体强度先增大后减小, 见图 1(C)。在低剪切条件下 ($40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $G=11.3\text{ s}^{-1}$), 当 PAM 剂量为 $0.0375\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0625\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 (高岭土浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 絮体强度达到最大, 分别为 $0.01833\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.02634\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由此可见, 适量投加有机高分子助凝剂可增大絮体强度。Tambo 和 Hozumi 认为由有机高分子聚合物产生的粘土絮体强度甚至可以达到由铝盐产生的粘土絮体强度的 48 倍^[8]。

比较图 1(A) 和 (C) 可知, 絮体强度与絮体粒径随 PAM 剂量的变化趋势相同。原因是, 在剪切力的作用下, 絮体易在絮体微粒间结合力较弱的部分先发生破碎, 破碎后的次级絮体一般较为密实, 抗剪切能力会有所增强。因此, 絮体强度随 PAM 剂量的变化的趋势与絮体粒径的变化趋势保持一致。这与文献^[9]关于絮体强度与絮体粒径关系的观察结果相类似。

阳离子 PAM 对絮体强度的影响与原始颗粒间结合键的强度变化有关^[10]。加入助凝剂后, PAM 分子在颗粒间发生架桥作用, 胶体粒子和絮凝剂之间除了静电吸引力外还存在氢键等非离子型作用力, 氢键的键能虽然较弱, 但由于高分子絮凝剂聚合度很大, 氢键的键合总数亦很大, 所以产生的结合键在强度上远远大于单独电中和作用的结果, 使得絮体强度增大。当 PAM 投加量超过一定数值后, 颗粒表面的吸附空位减少且胶体颗粒表面电荷逆转, 颗粒间斥力增大, 结合键减弱, 原有颗粒间的吸附架桥作用被弱化, 絮体强度减小。

比较图 1(B) 和 (C) 可知, 絮体强度和絮体分形维数也密切相关。在两种不同高岭土浓度下, 当絮体强度随 PAM 剂量增加达到最大时, 相应的絮体分形维数达到最小。这是由于有机高分子助凝剂

的加入，增强了颗粒间的结合键，使较疏松的絮体结构就能抵御外力的破坏，出现絮体强度曲线和絮体分形维数曲线变化趋势相反的现象。这与文献^[11]的结论一致。

2.4 絮体沉降速率的研究

絮体沉降速率随 PAM 剂量变化的关系曲线见图 3。在低 PAM 剂量下，絮体沉降速率随着 PAM 剂量的增加而增大，当 PAM 剂量达到 $0.0375\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $0.0625\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时（高岭土浓度为 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）时，絮体沉降速率达到最大。进一步增大 PAM 剂量，絮体沉降速率有所降低。比较图 3 的数据与根据 Stokes 方程计算获得的絮体沉降速率数据后发现，实验沉降速率远大于计算沉降速率。原因是，Stokes 公式假定絮体为不可渗透的球体，而水处理絮体具有分形结构，在水中的沉降阻力较小，因而沉速较快。乳胶小球实验证明非生物絮体的沉降速率要大于用 Stokes 方程计算出的等体积但不可渗透的球体的沉降速率^[12]。

比较图 1(B)和图 3 可知，随 PAM 剂量的增加，絮体沉降速率的变化曲线同絮体分形维数的变化曲线趋势相反，即对于两种不同高岭土浓度的悬浊液絮体，絮体分形维数最小时絮体沉降速率最大。原因是，PAM 的加入使絮体结构较为疏松（分形维数小于 2.65），絮体产生孔隙，具有较强渗透性，加快了絮体的沉降速率。随着 PAM 剂量的增加，絮体孔隙率逐渐增大，有较多流体穿过絮体孔隙，导致絮体单位面积受到的阻力减小，絮体沉降速率变大。但再进一步增加 PAM 剂量，絮体分形维数又逐渐变大，孔隙率减小，渗透性减弱，流体阻力增大，絮体沉降速率变小。该实验结果与文献^[13]的结果相一致，该文献曾报道，高岭土-聚合物絮体絮体的孔隙率由 0.9478 增加到 0.9965 时，絮体的沉速由 $1.28\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增大到 $8.64\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

3 结论

- (1) 水处理混凝过程中絮体的粒度、强度及分形维数等微观特性与阳离子型 PAM 的投加量有关，存在一个 PAM 的最佳投加剂量。在此最佳投加剂量下，系统内絮体的粒度与强度最大、分形维数最小；偏离该最佳投加剂量，系统内絮体的粒度、强度及分形维数等特性变差。
- (2) PAM 剂量对絮体的粒度、强度及分形维数的影响，与 PAM 剂量对絮体沉降速率的影响之间具有明显的相关性。

参 考 文 献

[1] Gregory J, Dupont V, Properties of Flocs Produced by Water Treatment Coagulants. *Water Science and Technology*, 2001, **44** (10) : 231—236

[2] 刘海龙, 王东升, 汤鸿霄, 典型南方源水的有机高分子助凝研究. *中国给水排水*, 2005, **21** (7) : 1—4

[3] Jung S J, Amar R, Raper J A, Monitoring Effects of Shearing on Floc Structure Using Small Angle Light Scattering. *Powder Technology*, 1996, **88**: 51—54

[4] Bache D H, Rasool E, Moffat D et al., On the Strength and Character of A Humic-Humic Flocs. *Water Science and Technology*, 1999, **40**: 81—88

[5] Shama M G, Iqbal Y, Yan Yaode, Graeme Jameson J et al., Bridging Flocculation Studied by Light Scattering and Settling. *Chemical Engineering*, 2000, **80**: 3—12

[6] Wu R M, Tsou G W, Lee D J, Estimation of the Interior Permeability of Polymer Flocculated Sludge Flocs. *Environmental Research*, 2004, **4**: 163—167

[7] Jarvis P, Jefferson R, Gregory J et al., A Review of Floc Strength and Breakage. *Water Research*, 2005, **39** (14) : 3121—3137

[8] Gray S R, Ritchie C B, Effect of Organic Polyelectrolyte Characteristics on Floc Strength. *Colloids and Surfaces*, 2006, **273**: 184—188

[9] Francois R J, Strength of A Humic-Humic Hydroxide Flocs. *Water Research*, 1987, **21** (9) : 1023—1030

[10] Mandakerna Hermawan, Graeme C Bushell, Vincent S J Craig, Floc Strength Characterization Technique: An Insight into Silica Aggregar

tion *Langmuir*, 2004, **20**: 6450—6457

[11] John Gregory The Role of Floc Density in Solid-Liquid Separation. *Filtration and Separation*, 1998, **5**: 367

[12] Li Xiaoyan Yuan Yuan Settling Velocities and Permeabilities of Microbial Aggregates *Water Research*, 2002, **36**: 3110—3120

[13] Larry A Glasgow, Effects of the Physiochemical Environment on Floc Properties Kansas State University, Manhattan KS 66506

EFFECT OF CATIONIC PAM DOSAGE ON THE
MICRO-PROPERTIES OF FLOCS

ZHU Zhe^{1 2} LI Tao² WANG Dong-sheng² YAO Chong-hua¹ TANG Hong-xiao²

(1 Resources and Environmental Engineering Institute East China University of Science and Technology Shanghai 200237, China
2 State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry,
Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences Beijing 100085, China)

ABSTRACT

The effect of cationic polyacrylamide (PAM) on the size, strength, fractal dimension and settling velocity of the flocs was studied by methods of the laser scattering, CCD image analysis and settling analysis. The experiments were carried out in a coagulation/flocculation system composed of kaolin suspension, aluminum sulfate and cationic PAM. The results show that the size, strength, and the fractal dimension of the flocs are tightly related with the dosage of PAM, and that in the coagulation/flocculation process there is an optimum dosage of PAM, at which the size and strength of the flocs approach to the maximum, and the same applies to the settling velocity while the fractal dimension of the flocs reaches the minimum.

Keywords flocs cationic polyacrylamide