

新型聚硅硫酸铁铝处理废水的絮体分形研究^{*}

魏在山¹, 徐晓军², 宫磊²

(1. 中山大学环境科学与工程学院环境工程系, 广东 广州 510275;

2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 应用分形理论研究分析 PFASSi 及与 PAM 复合处理废水时生成的絮体的形成、生长和不规则程度, 生成的絮体分形维数为 1.53~1.65 或 1.55~1.73; 解释了混凝过程的吸附架桥、沉淀网捕作用机理和气浮过程的凝聚、絮粒与气泡粘附及上浮作用机理。

关键词: 絮体; 分形; 废水

中图分类号: X703; O648.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) S1-0217-04

分形理论 (fractals theory) 的研究与发展揭示了非线性系统中有序与无序的统一, 确定性与随机性的统一, 使人们探索极为复杂的现象背后所存在的规律性有了可能。将分形理论应用于混凝领域的研究并加以丰富与发展, 成为一个显著的前沿热点, 并为混凝理论研究提供了一个崭新的生长点^[1-3]。对于絮体形态与结构的定量描述则甚为少见, 探讨分形聚集特征, 阐明水质化学、混凝剂化学以及各种操作条件 (如混凝或气浮) 对絮体形成与结构的影响, 成为当前极具重要性与前沿性的研究课题^[4]。

混凝实际操作过程中常常出现松散不易沉降或易于破碎的絮体, 絮体的性质取决于颗粒物理性质、过程协同物理化学因素的综合和非线性、随机的水力学因素。混凝过程中絮体结构的形成往往具有自相似性的分形特征, 确定絮体的分维数, 能够很好地描述和分析絮体的形成和“生长”以及不规则程度, 解释混凝或气浮过程的某些现象和机理。

1 实验方法

在絮体形成过程中用显微镜观察絮体的形态和大小, 用引流管将沉降的絮体引入玻璃片上, 用电子扫描显微镜进行观测。利用计算机进行图像处理, 根据函数相关密度计算分维数。

将扫描电镜照片输入到计算机中, 根据 DLA 的分形程序和 Matlab 软件, 将絮凝过程絮体的电镜相片进行计算机分析, 可得 $\ln C - \ln r$ 曲线和分维数 D_f 。

2 絮体的结构形貌及分形研究

图 1(a, b, c) 是一组单独加入无机絮凝剂聚硅硫酸铁铝 (PFASSi) 的条件下絮凝过程中处理焦化废水的絮凝体的电镜照片, 图 1(a, b, c) 是该絮体放大不同倍数的电镜照片。图 1(d, e, f) 是一组加入无机絮凝剂 (PFASSi) 和有机絮凝剂聚丙烯酰胺 (PAM) 的复合处理焦化废水的絮凝过程中絮凝体的电镜照片, 图 1(d, e, f) 是该絮体放大不同倍数的电镜照片。在图 1 中可以看出一个有广义的几何相似性。同样在用 (PFASSi) 及它与 PAM 复合处理含藻水和两种再生纸废水所形成的絮体的扫描电镜照片也反映出几何的自相似性, 这意味着在很大的范围内具有自相似结构, 具有分形特征。照片中也可以看出, 在加入高分子后絮体物中有枝状的链或长链, 这种桥链将细小的絮粒连接在一起, 逐渐形成大的絮体。絮体加入无机高分子絮凝剂 PFASSi 和有机高分子絮凝剂 PAM 后絮体的尺寸比只加 PFASSi 的平均尺寸要小, 絮体密度较小, 更易混凝气浮。

进一步观察加入高分子絮凝剂的絮体发现, 在絮凝过程中小絮粒也不断聚合, 絮粒的尺寸和质量不断的变化, 絮体变得比较密实。但加入过多的有机高分子絮凝剂时也会影响絮体的体积。

3 结果分析

分形维数是反映絮体结构不规则程度的物理量, 其值越大, 说明絮体结构的不规则程度越大; 同时分形维数也可以反映出絮体空隙的结构特性,

* 收稿日期: 2003-12-02

基金项目: 云南省选冶重点实验室开放基金资助项目 (2001)

作者简介: 魏在山 (1968 年生) 男, 博士, 讲师; E-mail: weizhaishan@tom.com

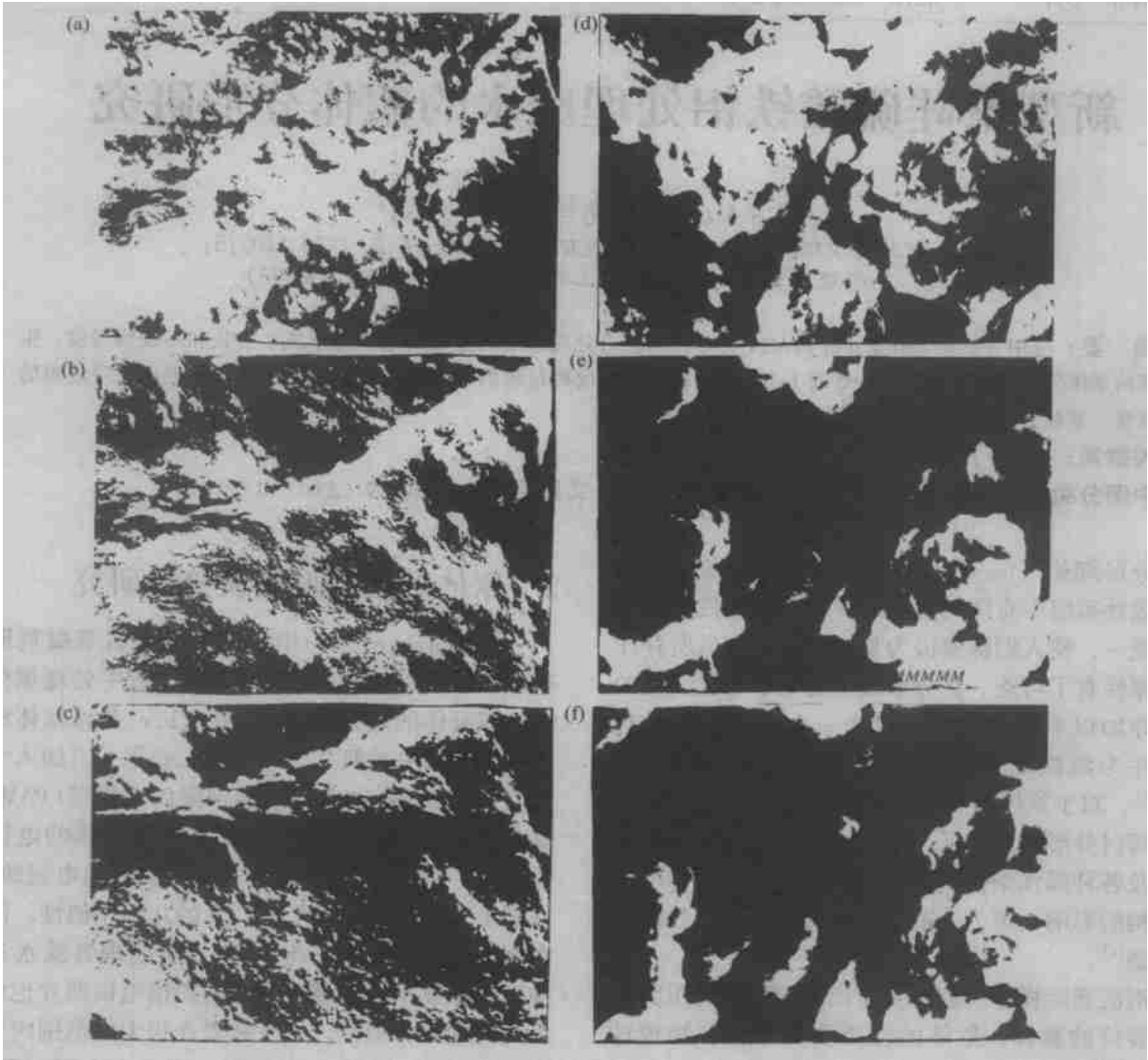


图 1 处理焦化废水所形成的絮体结构与分形
Fig 1 Fractal and structure of floc in treating coking plant waste water

当絮体中的空隙越多，越容易造成絮体表面的不平整和不规则，导致絮体结构的分形维数越大^[5]。

在焦化废水分别加入 PFASSi 400 mg/L，或 PFASSi 400mg/L 和 PAM80 mg/L；在滇池含藻水中分别加入 PFASSi 20 mg/L 或 PFASSi 20 mg/L 和 PAM 1 mg/L；在抄纸废水分别加入 PFASSi 20 mg/L 或 PFASSi 20 mg/L 和 PAM 4 mg/L；制浆废水分别加入 PFASSi 20 mg/L 或 PFASSi 20 mg/L 和 PAM 8 mg/L。它们所形成的絮体的分形维数用计算机进行分析得出。

用聚硅硫酸铁铝（PFASSi）及它与聚丙烯酰胺（PAM）复合处理焦化废水、含藻水、两种再生纸废水（抄纸废水和制浆废水）所形成的絮体的扫描电镜结构形貌如图 2 所示及分形维数见表 1 所示。由表 1 及图 2 可知，单独用 PFASSi 处理这 4 种给水或废水时，絮体结构疏松，表面较平滑，絮

体较大，约为 40 ~ 100 μm，有小的空隙；分维较小，在 1.53 ~ 1.65 之间，说明这些絮体不规则程度降低，空隙较少，较不易粘附和架桥。而用它与聚丙烯酰胺复合处理这四种废水时所形成的多孔絮体聚集体的扫描电镜结构紧密成细小颗粒，表面粗糙、有枝条、空隙密布，网状结构，其大小为 1 ~ 60 μm；分维较大，在 1.55 ~ 1.73 之间，说明这些絮体不规则程度较大和空隙较多，更易发生粘附、架桥网捕作用。同时从表 2 可知，在处理废水时，用 PFASSi 及它与 PAM 复合时形成的絮体的分维相差不大，这也说明 PFASSi 中由于硅的存在，絮凝剂中已有 Fe（Al）与 Si 形成类似于聚丙烯酰胺（PAM）的空间网络结构，处理废水时，能发生类似于聚丙烯酰胺（PAM）的吸附架桥作用。

聚硅硫酸铁铝 PFASSi 及其 $Fe_bAl_bSi_bSi_c$ 投入水中后， $Fe_bAl_bSi_bSi_c$ 是絮凝剂凝聚絮凝能力最强的

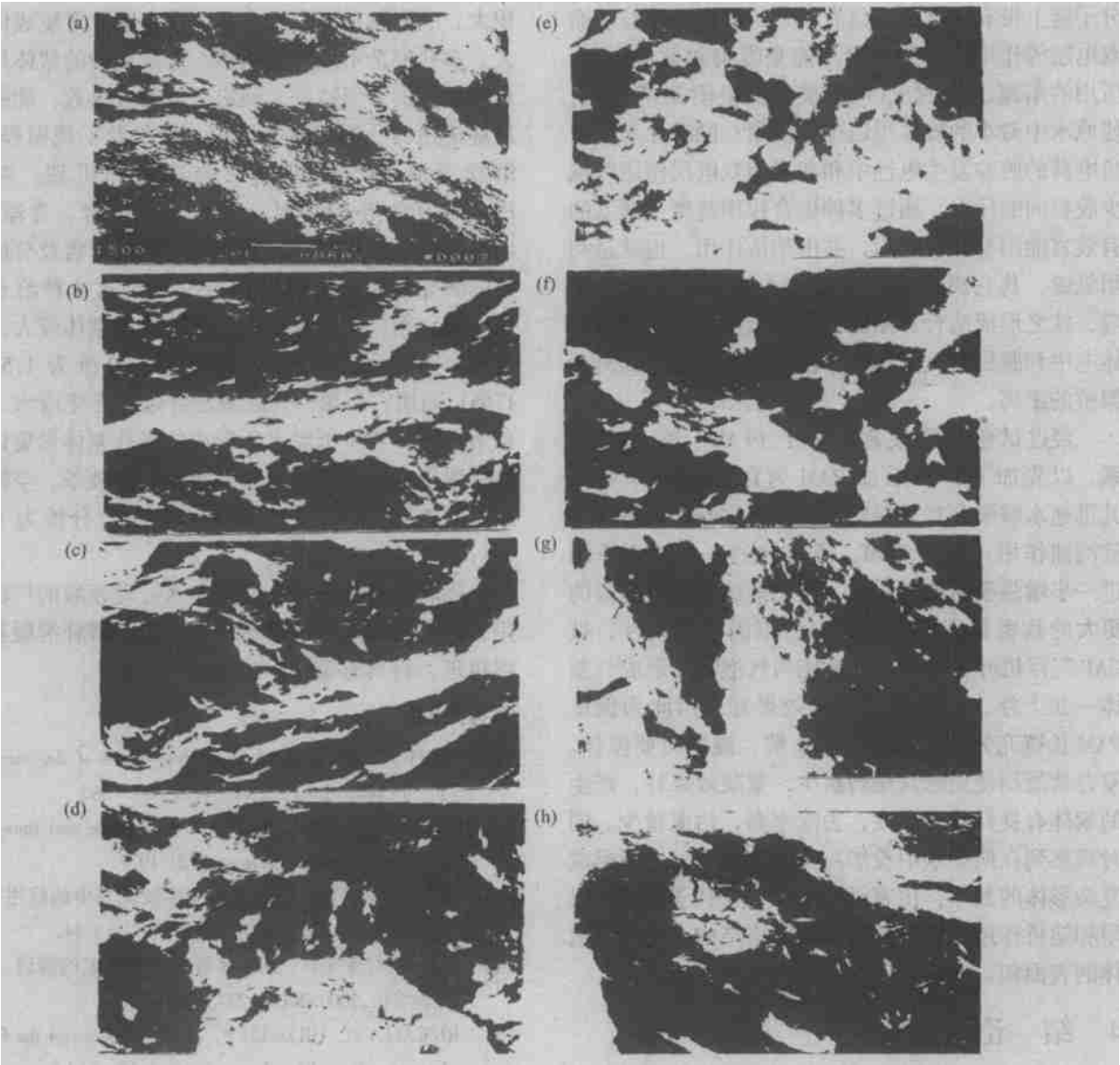


图 2 处理四种废水所形成的絮体的结构形貌

Fig 2 The structure shape of floc in treating four kinds of waste water

表 1 处理废水所形成絮体的分形维数 D_f				
Tah 1 Fractal dimension of floc in wastewater treatment				
絮凝剂	焦化废水	含藻水	抄纸废水	制浆废水
PFASSi	1.63 ± 0.02	1.53 ± 0.04	1.59 ± 0.04	1.64 ± 0.03
PFASSi 和 PAM	1.69 ± 0.02	1.55 ± 0.05	1.73 ± 0.02	1.65 ± 0.04

部分，它们及其聚集体将在一定时间内保持其原有形态并立即吸附在颗粒物的表面，由于其分子量较大而且整体电荷值较高，能起压缩废水中的胶粒表面双电层，降低界面电位，发挥电中和及粘结架桥作用，因而趋向吸附的力量很强，将优先结合到颗粒物上。使胶体凝聚并夹带废水中的悬浮颗粒，形成细小絮体。它属于含硅的阳离子型絮凝剂，硅离子活性基团与胶粒表面间的范德华力和氢键作用使

它具有较好的吸附架桥作用，在显微镜下可看到其絮体较大而且密实。

PFASSi 絮凝剂中的铁铝络合物既可以吸附水中离子而产生双电层，有明显的凝聚和沉降作用等，又能吸附厚的水分子层以及产生类似胶凝的凝聚网络结构，具有吸附和架桥的双重作用等。这种特性促使它在水处理中，既能起到沉淀法所需的凝聚、沉降作用，又能实现气浮法（如在 CAF 气浮过程中）所要求的凝聚、粘附气泡和上浮作用。网络结构的絮体，表面凹凸不平，孔隙密布，较之同体积的球形颗粒表面积要大得多，因此它具有过剩的表面自由能。它也是柔性的胶凝物质，容易变形。这就有利于与其它物质相互吸附，吸附时又会增加相互的接触点或面。

有机絮凝剂 PAM 是水溶性线性高分子聚合物，

分子链上带有正电荷,具有一定的压缩微颗粒表面双电层等作用,但其主要功能是吸附和架桥作用,所用的阳离子型的 PAM 有很强的吸附架桥作用,使原水中微小的胶粒得以迅速凝聚;同时原水中带负电荷的胶粒发生电性中和和压缩双电层作用以减少胶粒间的斥力。通过多种键合作用其离子键上的有效官能团与微粒吸附,并由架桥作用,也就是利用氢键,其它离子键的范德华力进行吸附交联反应,使之形成结合力强的更大的絮团,被絮凝的胶体电中和脱稳到一定程度,使它们相互靠近到易于架桥的距离。

经过试验研究发现,对于 PFASSi 和 PAM 体系,以先加 PFASSi 后加 PAM 为宜。先加 PFASSi,其迅速水解聚合对悬浮胶体微粒产生吸附架桥和沉淀网捕作用,再加 PAM,通过它的多种键合作用进一步增强吸附架桥作用,使之形成结合力更强的更大的致密絮团,具有一定的牢固性和粘性,被 CAF 气浮机叶轮打散后,又能与气泡粘附形成气絮体一起上浮,气浮固液分离效果好。因此为保证 PAM 长链充分地伸展混合和水解,混凝时要搅拌。复合絮凝剂使用时其投药量少,絮凝效果好,产生的絮体有良好的气浮性,去除率高,污泥量少。同时观察到在向废水中投加高分子絮凝剂时,所形成复杂形体的絮体,比表面积很大,有利于颗粒的吸附和架桥作用,特别是絮体的网络结构,增加了絮体的表面积,有利于粘附架桥和网捕作用。

4 结 论

在聚硅硫酸铁铝 (PFASSi) 和聚丙烯酰胺 (PAM) 共同使用时,絮体具有网络结构、比表面

积大,吸附架桥能力强,从而使小颗粒聚集成体形大,多孔复杂不规则的絮体。形成复杂的絮体具有自相似性的分形特征,确定絮体的分维数,能够很好地描述和分析絮体的形成、生长及不规则程度,解释混凝和气浮过程中的现象和机理。对用 PFASSi 及它与 PAM 复合处理焦化废水、含藻水、两种再生纸废水所形成的絮体的结构形貌及分形维数的研究表明,单独用 PFASSi 处理这 4 种给水或废水时,絮体结构疏松,表面平滑,絮体较大,约为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$, 有较少的空隙;分维为 $1.53 \sim 1.65$;而用它与聚丙烯酰胺复合处理焦化废水、含藻水、两种再生纸废水所形成的多孔絮体聚集体的结构紧密成细小颗粒,表面粗糙、有枝条、空隙密布,网状结构,其大小为 $1 \sim 60 \mu\text{m}$;分维为 $1.55 \sim 1.73$ 。

随着各种高分子絮凝剂在水处理领域的广泛应用,进一步研究絮体的结构和性质,解释混凝和气浮机理,将具有重要的意义。

参考文献:

- [1] SUTHERLAND D N. A theoretical model of floc structure [J]. J Colloid Inter Sci, 1967, 25: 373—380
- [2] MANDEBROT B B. Fractals: form, chance and dimension [M]. San Francisco: Freeman W H, 1977.
- [3] 王东升, 汤鸿霄. 分形理论在混凝研究中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 16—19, 44.
- [4] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨. 环境科学学报, 2000, 20(5): 257—262.
- [5] RIZKALLA N, HILDGEN P, et al. Influence of the fractal character of model substances on their reactivity at solid-liquid interfaces[J]. J Colloid and Interface Science, 1999, 215: 43—53.

The Fractal Experimental Study of Treating Wastewater by Using Complex with PFASSi and PAM

WEI Zai shan¹, XU Xiao jun², GONG Lei²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. College of Environmental and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Floc growth, irregularity and formation were studied in treating algae water of Dian Chi, coking plant wastewater and two kinds of paper recovery industry wastewater by using PFASSi or complex with PFASSi and PAM. Fractal dimension of their floc are $1.53 \sim 1.63$ or $1.55 \sim 1.73$. It has been explained and concluded from the fractal theory study of coagulation—flocculation and flotation that the mechanism of coagulation flocculation and the adherence of flocs and bubbles is strong adsorption, bridging and network capturing.

Key words: floc; fractal; wastewater