

温度和初始颗粒大小对絮体破碎再絮凝的研究

俞文正¹, 杨艳玲², 孙敏², 刘婷¹, 李圭白¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, yuwenzheng_163@163.com;

2. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022)

摘要: 鉴于絮体的形成/破碎/再絮凝过程在适当条件下具有强化去除水中颗粒物的效果, 研究温度和初始颗粒大小对絮体破碎再絮凝去除水中颗粒的影响. 采用 PDA2000 透光率脉动检测仪对絮体破碎再絮凝过程进行在线监测. 结果表明, 在较低温度条件下, 絮体破碎后能有较大的恢复率; 初始颗粒越大, 絮体大小恢复率越高, 由较小初始颗粒产生的絮体经破碎后再絮凝其再生能力不如大颗粒, 沉后水浊度与大颗粒相比不具有降低优势. 当电中和机理占主导作用时, 絮体破碎后能重新絮凝, 絮体大小能恢复到破碎之前; 而当网捕卷扫机理占主导作用时, 絮体的恢复能力不如电中和条件, 再絮凝能力降低. 絮体破碎后再絮凝的沉后水浊度明显低于破碎前, 水温对其结果的影响不大. 絮体破碎后再絮凝, 适用于较大的初始颗粒和较低水温.

关键词: 絮体破碎; 重新絮凝; FI 指数; 电中和; 温度; 颗粒大小

中图分类号: TTU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)10-1572-05

Influence of temperature and the size of initial particles on flocs breakage and re-growth

YU Wen-zheng¹, YANG Yan-ling², SUN Min², LIU Ting¹, LI Gui-bai¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090,

China, yuwenzheng_163@163.com; 2. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing

University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: This paper investigated the effect of temperature and the size of original particles on the flocs re-growth capability and the particles removal by flocs breakage and re-growth. The process of formation, breakage, and re-growth of flocs was investigated with PDA 2000. It is found that there is a full re-growth of broken flocs when coagulating in charge neutrality, while coagulating in sweep coagulation, the break-up process of flocs displays distinct irreversibility. The lower temperature results in the higher re-growth capability of broken flocs, and the reversibility of broken flocs formed by small particles is lower than that formed by big particles. The residual turbidity after re-growth of broken flocs is significantly lower than that before flocs breakage, which was little influenced by temperature. The size of original particles has positive effect on the discrepancy of residual turbidity before and after breakage. The technology can be used for the surface water with big particles and low temperature.

Key words: flocs breakage; re-growth; FI value; charge neutrality; temperature; size of particles

收稿日期: 2008-09-13.

基金项目: 国家重大水污染科技专项(2008ZX07422-005); 哈尔滨工业大学水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(2008DX04).

作者简介: 俞文正(1982—), 男, 博士研究生;

李圭白(1931—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

水处理中絮体的大小和结构影响固液分离的效果, 而水处理构筑物中部分空间结构会对絮体造成一定的破碎, 因此, 絮体的抗破碎强度和破碎后再生长受到广泛关注. 许多研究结果显示絮体破碎后不可完全恢复. 由 $Al_2(SO_4)_3$ 和聚合氯化铝形成的两种絮体, 破碎后再絮凝不可逆^[1-2], 剩

余浊度增加^[3]. 由天然水、Fe - 高岭土形成的卷扫絮体破碎后具有较差的重新生长的能力^[4-5]. Jarvis 等人^[6]对天然有机物(NOM)研究后认为,采用铝盐、铁盐和 polyDADMAC 聚合体作为絮凝剂时,絮体破碎后再絮凝表现为不完全可逆. 高岭土和腐殖酸絮体其再生长后的大小均不如破碎前^[7-8]. 然而,也有研究显示,絮体破碎后也能够恢复到破碎前的大小. Yukselen 与 Gregory^[9]研究认为,对于正电荷聚合电解质,其絮体破碎后再絮凝过程基本可逆,剩余浊度和破碎前基本相同. Latex 絮体经破碎后再絮凝所形成的絮体大小能恢复到破碎前^[6,10]. Shamlou 等人^[11]对粉笔灰絮凝研究发现,絮体的生长和破碎是可逆的. Yu 等人^[12]认为,硫酸铝盐和聚合铝盐形成的高岭土絮体能在电中和条件下完全恢复,但在网捕卷扫下不可恢复.

这些学者研究了不同混凝剂对不同颗粒和有有机物所形成的絮体破碎再絮凝的恢复能力,但并没有研究温度和初始颗粒大小对絮体破碎再絮凝的影响,也未曾有使用此技术对水中颗粒进行去除的研究. 鉴于上述疑问,在不同温度和不同初始颗粒大小下,投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 盐对高岭土絮体破碎后再絮凝的影响和水中颗粒的去除进行了研究,并对其机理进行了探讨.

1 实验

1.1 实验材料

混凝剂: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 购于天津永大化学试剂开发中心,化学纯,储存液配置为 0.1 mol/L (按 Al^{3+} 计算),配制后放置在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中,备用.

2 种高岭土储备液:称取 100 g 高岭土(上海奉贤奉诚试剂厂)加入 300 mL 去离子水中,在大口烧杯中磁力搅拌 20 min ,同时用 0.1 mol/L NaOH 将 pH 值调整到 7.5 . 分别静置 1 h 和 48 h ,并将上清液取出并调整其固体质量浓度为 50.0 g/L ,称储备液 I 和储备液 II,其平均颗粒大小分别为 1.96 和 $0.94 \text{ }\mu\text{m}$ (Mastersizer S, Malvern, UK).

1.2 实验配水

配水 I 和配水 II 是将 1.1 中 2 种高岭土储备液稀释到自来水(哈尔滨,去氯)中使得配水中高岭土质量浓度均为 50 mg/L . 配水 I 和配水 II 分别是含有初始小颗粒和初始大颗粒配水. 哈尔滨自来水具有中等的碱度(约 115 mg/L ,以 CaCO_3 计),pH 约为 7.8 . 对配水水样用德国 WTW 公司

TURB555IR 浊度仪测定其浊度,2 种配水浊度均为 68 NTU 左右.

1.3 实验方法

实验用光散射絮凝监测仪(PDA2000, Rank Brothers, Cambridge, UK)来监测絮凝过程. 将实验配水加入到 1 L 大口杯中,放置于恒温水浴装置中,并在 ZR4-6 搅拌机(深圳中润)中进行絮凝实验. 实验检测操作过程与文献[3]相似. PDA2000 检测的是含有颗粒水的平均透光强度和透光强度脉动平均值,FI 指数是脉动平均值和平均透光强度的比值. 实验中用 PDA 检测的 FI 指数来代表絮体絮凝效果好坏和絮体颗粒大小,FI 指数越高,絮体平均颗粒越大. 在 FI 指数到达稳定之后加入混凝剂,其后每隔 1 s 用电脑采集一次 FI 值. 实验搅拌速度为 1 min 的 400 rad/min ,然后是 10 min 的 40 rad/min ,再是 1 min 的 400 rad/min ,最后是 10 min 的 40 rad/min . 所有实验均重复 $2 \sim 3$ 次. 静沉 30 min 测定水中剩余浊度.

2 结果

图 1 为不同温度下,不同混凝剂投量对初始大颗粒絮体形成/破碎/再絮凝的影响. 可以看出,随着混凝剂投量的增加,FI 指数先增加后减少,说明混凝条件从电中和逐渐向网捕卷扫过度. 随着水温的升高,所形成的絮体大小逐渐增大,FI 指数增高. 温度越低,FI 指数增长越缓慢,但破碎后絮体能快速地恢复到破碎前. 图 1 还表明,絮体在成长过程中破碎具有较大的恢复能力,而且恢复的趋势和破碎前基本相等. 絮体破碎后成长比较均匀,小絮体数量减少,有利于水中颗粒的去除. 图 1(a)表明,在 0.04 mmol/L 的铝盐投量下,絮体形成较大,具有较高的 FI 指数,但此时絮体只是小部分絮体较大,大部分絮体较小,其沉后水浊度自然较高. 图 1(c)表明,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 水温下,当混凝剂投量低于 0.08 mmol/L 时,絮体破碎后能恢复到破碎前,但当混凝剂投量高于 0.2 mmol/L 时絮体破碎后很难恢复到破碎前.

当初始絮凝颗粒较小时,如图 2 所示,随着混凝剂投量的增加,絮体在破碎前初始絮凝的 FI 指数先增加后减小,与图 1 所示相似. 絮体破碎后,虽然具有一定的再生能力,但不能完全恢复,絮体破碎后 FI 指数不能恢复到破碎前的大小. 比较图 2(a)与(b), $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时破碎后絮体再生能力比 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时再生能力要高,这个结果与图 1 所示的大颗粒一致.

FI 指数代表了絮体颗粒的相对大小,与絮体的沉降效果有很大的关系,并且与沉后水浊度有很好的关联.但剩余浊度能代表沉降后絮体颗粒综合水平.如图 3(a)所示,当初始颗粒为较大颗粒,铝盐投量为 0.04 mmol/L 时,水温为 15 °C 和 25 °C 条件下,絮体破碎后再絮凝后其剩余浊度分别为 6.6 NTU 和 4.5 NTU,而破碎前其剩余浊度在 20 NTU 左右.同样,对于 0.08 mmol/L 到 0.4 mmol/L 的混凝剂投量,其破碎后再絮凝剩余浊度均明显低于破碎前.在较小的初始颗粒下,如图 3(b)所示,当混凝剂投量为 0.08 mmol/L 时,破碎后再絮凝剩余浊度比破碎前剩余浊度低,但优势不如大颗粒.同样,对于 0.15 mmol/L 到 0.4 mmol/L 的混凝剂投量,虽然破碎后再絮凝剩余浊度较破碎前剩余浊度有一定的降低,但优势并不明显.

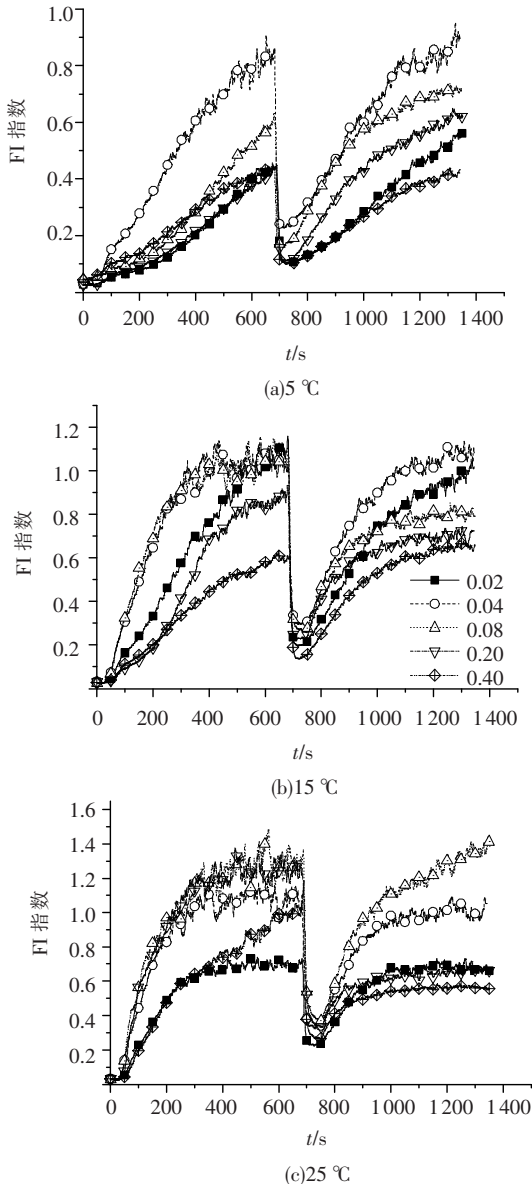


图 1 不同混凝投量下 (mmol/L), 初始大颗粒絮体形成/破碎/再絮凝 FI 指数变化

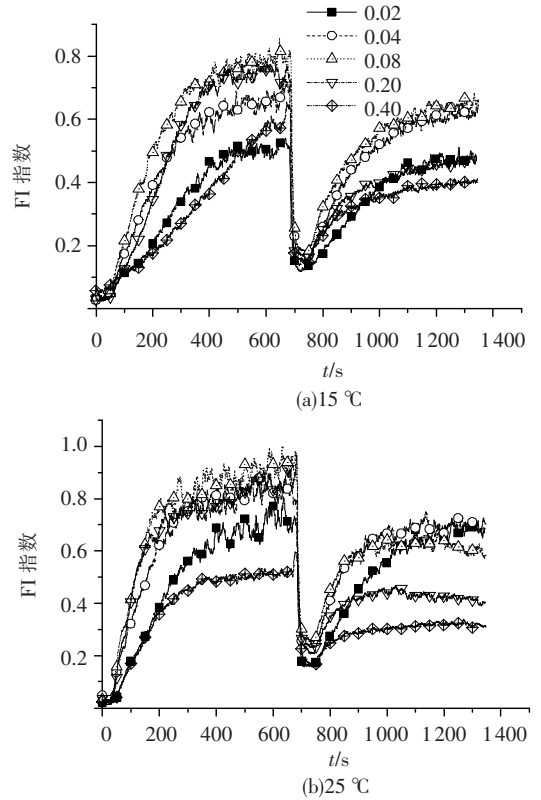


图 2 不同混凝投量下 (mmol/L), 初始小颗粒絮体形成/破碎/再絮凝 FI 指数变化

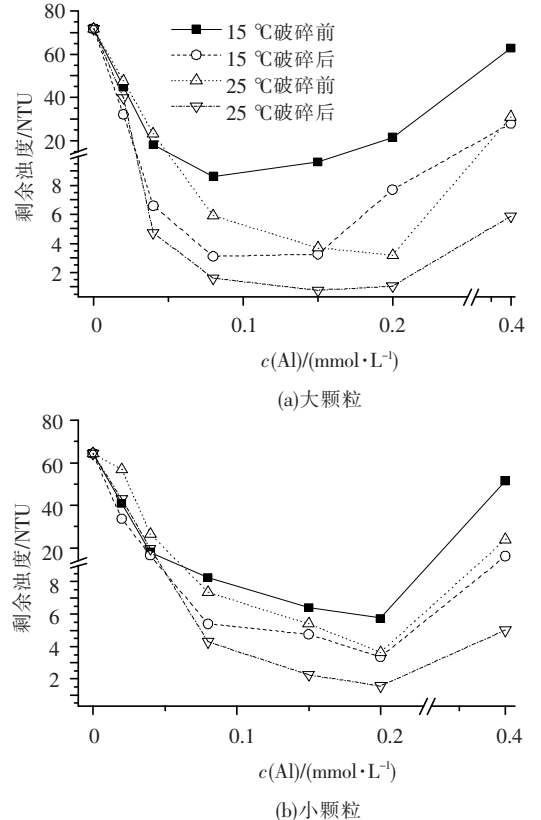


图 3 不同铝盐投量下,絮体破碎前后剩余浊度变化

3 讨论

为了表征絮体破碎和重新絮凝的效率,以便

比较不同情况下絮体的抗破碎能力和再生能力,用强度因子和再生因子来量化絮体的重新絮凝.其公式如下^[9]:

$$F_1 = \frac{V_2}{V_1} (\text{强度因子}),$$

$$F_2 = \frac{V_3 - V_2}{V_1 - V_2} (\text{再生因子}).$$

式中: V_1 为当前絮体破碎前絮体形成的最大 FI 值; V_2 为高强度搅拌下絮体破碎时的 FI 值; V_3 为絮体破碎后重新絮凝最大的 FI 值.

鉴于 5 °C 时,絮凝没有完全时发生破碎,虽能完全恢复到破碎前,但此时絮凝时间的长短会影响絮凝效果.破碎前与破碎后沉后浊度和强度、再生因子不具有可比性,因此,在此温度下不考虑絮体的沉后浊度和强度、再生因子.

图 4(a) 表明,较低温度下,无论其初始颗粒大小,其抗破碎能力均较小,强度因子较低;大颗粒所产生的絮体具有较强的抗破碎性能,强度因子较高.而图 4(b) 表明,低铝盐投量下,絮体具有较高的再生因子,而在高投量下,絮体再生因子降低.在低温条件下,絮体再生因子较高,絮体恢复能力较大.初始颗粒大的絮体其再生因子较高.

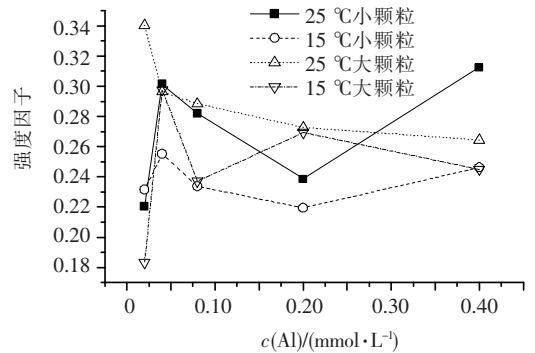
在较高温度下,由于絮体之间碰撞时粘合的几率较大,絮体形成时小絮体(簇)之间通过多个点连接^[13],进而导致了絮体抗破碎性能较高,强度因子较大.而在较低温度下,颗粒间簇之间粘点较少,絮体抗冲击能力较低.在较高温度下,絮体形成时絮体相对较大,FI 指数较高.而在破碎时,由于絮体强度因子较大,破碎时的絮体较大较为均匀,并且破碎后分形维数比破碎前大,阻止了破碎后絮体再絮凝,从而导致较高温度下破碎絮体的再生能力下降.如图 1,2 和图 4(b) 所示.

而初始颗粒较小时,由于颗粒表面面积较大,而单位面积上的剪切压力相同,絮体在破碎时所受的剪切力相对大颗粒要大,从而导致絮体抗破碎能力较低,强度因子较小.这印证了图 4(a) 所示的结果.

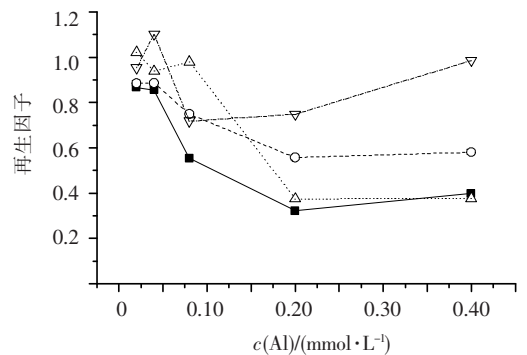
初始颗粒大的絮体由于其抗破碎能力较大,絮体只有外支部分被剪切破碎,具有较大的再生能力.而初始颗粒较小的颗粒由于抗破碎能力较低,絮体内部完全破碎,破碎后絮体均较小,而且比较均匀,再生能力相对较低,如图 4(b) 所示.

混凝剂投药量也影响了絮体的再生能力,当电中和机理占主导作用时(较少混凝剂投加量),絮体完全破碎后,絮体核心增多,虽然所吸附正电荷不多,但核心表面正电荷分布比破碎前均匀,吸

附水中细小颗粒的几率增大,重新絮凝后絮体能恢复到破碎前颗粒大小.当网捕卷扫机理占主导作用时(较多混凝剂投加量),絮体破碎后由于电荷重新分布,过多微小絮体表面正电荷过量,而且比破碎前均匀,小絮体之间由于电荷排斥作用,导致碰撞几率减少;并且此时絮体分形维数较大^[14-15],小絮体之间碰撞黏附几率减少,这 2 个原因导致了重新絮凝效果变差.



(a) 强度因子



(b) 再生因子

图 4 铝盐投量对絮体强度因子和再生因子的影响

4 结 论

1) 絮体破碎后再絮凝能强化去除水中颗粒,很大程度上受初始颗粒大小的影响,受水温影响较小.絮体破碎再絮凝混凝方式与常规混凝相比,沉后水浊度显著下降.

2) 初始颗粒的大小很大程度上影响了絮体抗破碎能力和再生能力,颗粒越小,抗破碎能力和再生能力越小.

3) 温度影响絮体的抗破碎能力和再生能力.温度越低,絮体抗破碎能力越低,而絮体破碎后其再生能力越大.

4) 电中和条件下,絮体破碎后有较大的再生能力,而在网捕卷扫下,絮体再生能力较低.

参 考 文 献:

- [1] SOLOMENTSEVA I, BARANY S, GREGORY J. The effect of mixing on stability and break-up of aggregates

- formed from aluminum sulfate hydrolysis products[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 298: 34 - 41.
- [2] LI T, ZHU Z, WANG D, *et al.* The strength and fractal dimension characteristics of alum - kaolin flocs[J]. *Int J Miner Process*, 2007, 82: 23 - 29.
- [3] YUKSELEN M A, GREGORY J. The reversibility of floc breakage[J]. *Int J Miner Process*, 2004, 73: 251 - 259.
- [4] MCCURDY K, CARLSON K, GREGORY D. Floc morphology and cyclic shearing recovery: Comparison of alum and poly - aluminum chlor - ide coagulants[J]. *Water Res*, 2004, 38: 486 - 494.
- [5] JARVIS P, JEFFERSON B, PARSONS S A. The duplicity of floc strength [C]//Proceedings of the Nano and Micro Particles in Water and Wastewater Treatment Conference. Zurich, Switzerland: International Water Association, 2003.
- [6] JARVIS P, JEFFERSON B, PARSONS S A. Breakage, regrowth, and fractal nature of natural organic matter flocs[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2307 - 2314.
- [7] WANG Y, GAO B, XU X, *et al.* Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 332: 354 - 359.
- [8] LI T, ZHU Z, WANG D, *et al.* The strength and fractal dimension characteristics of alum - kaolin flocs[J]. *Int J Miner Process*, 2007, 82: 23 - 29.
- [9] YUKSELEN M A, GREGORY J. Breakage and reformation of alum flocs[J]. *Environ Eng Sci*, 2002, 19: 229 - 236.
- [10] SOOS M, MOUSSA A S, EHRL L, *et al.* Effect of shear rate on aggregate size and morphology investigate under turbulent conditions in stirred tank[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 319: 577 - 589.
- [11] SHAMLOU P A, GIERCZYCKI A T, TITCHENER - HOOKER N J. Breakage of flocs in liquid suspensions agitated by vibrating and rotating mixers [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 1996, 62: 23 - 34.
- [12] YU W, LI G, XU Y, *et al.* Breakage and re - growth of flocs formed by alum and PACl[J]. *Powder Technol*, 2009, 189(3): 439 - 443.
- [13] KOBAYASHI M, ADACHI Y, OOI S. Break up of fractal flocs in a turbulent flow[J]. *Langmuir*, 1999, 15: 4351 - 4356.
- [14] SPICER P T, PRATSINIS S E, RAPER J, *et al.* Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks [J]. *Powder Technol*, 1998, 97(1): 26 - 34.
- [15] LI X, LOGAN B E. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 1237 - 1242.

(编辑 刘 彤)

(上接第 1567 页)

- [11] GAO D W, WEN X H, QIAN Y. Comparative study on using carbon or nitrogen limited medium to culture white rot fungi for reactive brilliant red dye K-2BP decolorization under non-sterile conditions[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, 50(5): 718 - 724.
- [12] 曾永刚, 高大文. 白腐真菌固定化技术及其影响因素的研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(1): 141 - 146.
- [13] TIEN M, KIRK T K. Lignin peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. *Methods in Enzymology*, 1988, 161: 238 - 249.
- [14] 陈军, 高大文, 池玉杰, 等. 偏肿拟栓菌 *Pseudotrametes gibbosa* 产漆酶的条件优化[J]. *菌物学报*, 2008, 27(6): 940 - 946.
- [15] 张晶, 李翠珍, 文湘华. 天然浸出液对自分离白腐真菌产木质素降解酶的影响[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2005, 45(12): 1629 - 1632.
- [16] 朱雄伟, 胡道伟, 梅运军, 等. 通过碳源与氮源研究白腐菌产漆酶和菌丝体生长的相关性[J]. *微生物学杂志*, 2003, 23(3): 12 - 17.
- [17] 丁少军, 王传. 不同培养条件对芸芝木质素降解酶产酶影响的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 1994, 2(2): 36 - 46.

(编辑 刘 彤)