

文章编号: 1001-3806(2003)01-0031-03

激光散射研究絮凝剂在水中的自然构象

彭玉鸽 黄耀熊 陈光炜 陈文心
(暨南大学生物医学工程系, 广州, 510632)

摘要: 用激光散射技术测量了无机高分子絮凝剂 PAC、PAC-V 在水中自然状态下的分子量、其颗粒的流体力学半径、回转半径、第 2 维里系数等参数, 并根据流体力学半径和回转半径的比值导出絮凝剂的颗粒形态。从而较全面地了解絮凝剂在水中的自然构象, 并证实了絮凝剂的分子量、其颗粒大小及形状不随浓度的改变而变化, 但对絮凝效果有较大影响, 这为确切探知絮凝机理提供实验数据和理论依据。

关键词: 激光光散射; 重均分子量; 分子形态; 絮凝机理

中图分类号: O436.2 **文献标识码:** A

Study on the molecular weight, the size and shape of flocculation in pure water by laser light scattering

Peng Yuge, Huang Yaoxiong, Chen Guangwei, Chen Wenxin
(Department of Biomedical Engineering, Jinan University, Guangzhou, 510632)

Abstract: The weight average molecular weight, the hydrodynamic radius and gyration radius, the size distribution and the shape of the particles of flocculation PAC and PAC-V in pure water are studied with laser scattering technique. Accompanied with removal efficacy measurements, the study proves that the molecular weight, the size and shape of flocculation strongly affect the removal efficacy, and do not change with the concentration of flocculation, thus provides experimental evidence and theoretical basis for flocculating mechanism.

Key words: laser light scattering; average molecular weight; size and shape of particle; flocculating mechanism

引 言

在现代给水排水工业中应用絮凝剂进行水质净化处理是一种经济可行的手段^[1~3]。随着生产生活用水质量要求的提高, 对水质的精细处理提出更高要求, 因此, 深化水处理药剂絮凝剂的性能研究是提高其处理效果的首要任务。

目前, 应用较广泛且开发较迅速的絮凝剂是高分子聚合物, 对高分子聚合物在水中的絮凝机理研究是将这一课题深入的必要途径。公认的影响絮凝剂絮凝能力的因素除了絮凝物质的性质外, 还包括絮凝剂的分子结构、分子量、粒径大小及在水中的粒度分布、投加剂量和水体温度、PH 值等^[4,5]。其中分子量对絮凝效果有显著影响, 一般, 随分子量增大, 其链节上所含有有效官能团越多, 对悬浮液中微粒的絮凝效率也随之增加。而当絮凝剂分子量过

大, 由于线状聚合物太长, 在溶液中不易伸展, 降低了官能团与微粒的接触, 而影响絮凝效果^[6], 故絮凝剂的分子量、形态和粒径大小是决定絮凝剂吸附架桥能力和电中和能力的重要参数。以往报道对絮凝机理的研究多为投加量、温度和 PH 值的影响, 而对絮凝剂本身的参量研究较少, 迄今为止, 国内外尚无对絮凝剂的这些参数在其自然状态下进行直接准确测量的报道。如对分子量的确定, 一般通过合成过程中高聚物的大致分子量来估测该絮凝剂的分子量, 或通过用已知分子量的聚苯乙烯为参照物, 与待测样品一起通过凝胶柱。测量该样品的过柱时间, 与聚苯乙烯的过柱时间对照, 调节聚苯乙烯的分子量, 使之与待测样品的过柱时间相同, 从而推测此时聚苯乙烯的分子量和待测样品的大致相同^[7,8]。此外, 还有用超滤膜等方法。对颗粒粒径的测量, 用光学显微镜^[8]不能测定小于微米级的颗粒, 采用电镜技术, 虽可达纳米级, 但不能反映颗粒在水中的自然构象。事实上, 结合动态与静态激光散射等先进技术, 可在对被测样品无扰的情况下, 实现对絮凝剂颗粒在水中自然构象下的重均分子量、颗粒的形态结

作者简介: 彭玉鸽, 女, 1977 年出生。硕士研究生。从事絮凝剂性能机理的分析研究。

收稿日期: 2001-09-29; 收到修改稿日期: 2001-11-30

构及大小分布进行同时测量。从而较为全面系统地给出絮凝剂颗粒的各种自然构象参数。

为此,笔者用激光散射等技术进行了对几种常用絮凝剂在水中自然构象下的颗粒结构、分子量、粒径大小及在水中的粒度分布等多种参数的系统性测定研究,并结合有关絮凝效果的测定,而在此基础上探讨絮凝作用机理。

1 材料和方法

1.1 材料

絮凝剂采用常用的 PAC(聚氯化铝)、PAC-V(聚氯化铝和矾)。以上试剂均由华南理工大学造纸与环境工程学院提供。用四蒸水作为溶剂。絮凝效果对照实验用高岭土及池塘污水。

1.2 方法

1.2.1 激光散射技术原理 (1) 静态光散射原理。样品重均分子量的测定采用静态光散射技术。静态光散射是通过准确测定经过被测样品后散射光强随散射角 θ 的变化,而获得有关样品的各种信息的^[9]。根据德拜的有关理论,散射光的瑞利散射系数 R_0 与待测样品的重均分子量 M_w 、回转半径 R_g 和浓度 c 间的关系如下^[9]:

$$\frac{Hc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + A \right] + 2A_2 c \quad (1)$$

式中, $H = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N\lambda^4$, A_2 为第 2 维里系数, c 是溶液浓度, n_0 是溶剂的折射率。实验中 R_0 的测量是通过测定比较已知瑞利系数 R_0 的一些纯溶剂如苯、甲苯、水等的散射光强 I_0 以及待测样品的散射光强 I 来确定的。即: $R_0 = I \cdot R_0 / I_0$ (2) 通常,需要测量 4~5 个以上不同浓度的样品在多个不同角度下的瑞利散射比,然后将其结果绘出齐姆图(Zimm plot),再利用示差折射仪测出样品的折射率梯度 dn/dc 后,便可以(1)式得出分子量、回转半径和第 2 维里系数。

(2) 动态光散射原理。在动态光散射中,实测的是光强-光强时间相关光谱,散射光强随时间的微扰变化通常以经归一化的光强自相关函数表示。自相关函数定义是^[10]:

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2 \quad (3)$$

式中, $I(t)$ 为对应于 t 时刻的瞬时光强, τ 为延迟时间。上式中的三角括号表示对时间的平均。对于单弥散相的样品, $g^{(2)}(\tau)$ 为一单指数函数^[11]:

$$g^{(2)}(\tau) = A \exp(-\Gamma\tau) + B \quad (4)$$

式中, A 是取决于仪器设置的常数, B 是基线。 $\Gamma =$

Dq^2 , 其中 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, 是对应于散射角 θ 的散射矢量, D 为样品微粒的平动扩散系数。所以,通过测定散射光的自相关函数,便可得出散射样品中微粒的平动扩散系数 D , 并利用斯托克斯-爱因斯坦方程:

$$D = K_B T / 6\pi\eta R_h \quad (5)$$

在已知样品绝对温度 T 和溶剂粘度 η 的情况下,便可得出样品微粒的等效流体力学半径 R_h 。此外,通过对自相关函数的分析计算,还可以把多弥散分布样品中各种粒子的粒度、线径的分布状态等参数快速、准确、自动地测定出来。在测定出絮凝剂的流体力学半径 R_h 后,结合静态光散射测得回转半径 R_g 还可根据二者的比值 $r (= R_g/R_h)$ 来判断絮凝剂粒子是球状的还是椭球状、棒状或是无规团状。从而对絮凝剂的特性有更准确的了解^[12]。

1.2.2 实验装置 激光散射装置如图 1 所示。装置由一以电脑自动控制、步进电机无级调节的,可在 5° 到 155° 范围内任意散射角度(步距 1° , 精确度 0.01°) 引出散射光的精密光度台(美国布鲁克海文公司

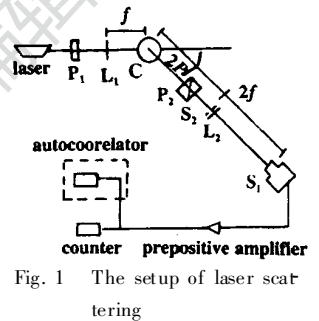


Fig. 1 The setup of laser scattering

BI2000); 由光电倍增管和前置放大器及计数器组成的高灵敏度、低暗电流单光子计数系统; 激光光源; 有关温度控制(精度 $\pm 0.1^\circ$, 从 $4^\circ \sim 96^\circ$ 连续可调); 光闸(S_1, S_2) 及滤波片等组成。激光光源为氩离子激光(埃恩公司, 输出功率 $\leq 200\text{mW}$ 可调, 波长 488nm)。入射激光经过偏振片 P_1 成垂直偏振光。在对散射光检测时,也因偏振片 P_2 的设置而只检测垂直偏振的分量。散射光的接收和记录由于采用了由光电倍增管,前置箱位放大器等组成的单光子计数系统,测量具有极高的灵敏度和精确性。其光散射信号再送至一数字相关器(美国布鲁克海文公司 BI9000, 如图 1 所示的虚框部分) 进行相关函数分析,其中, P 为偏振片; L 为透镜; C 为样品池; f 为焦距; S 为光闸。

其它实验装置包括: BI-DNDC 示差折射仪、SORVALL ULTRA 80 变速离心机、六联搅拌机、浊度测试仪,以及 COD 测试仪。

1.2.3 测量方法 (1) 先各配制 5 种浓度范围在 $(0.01 \sim 0.1) \text{mg/mL}$ 的絮凝剂溶液,在示差折射仪下测量其折射率随浓度的变化率 dn/dc 。再准确配制浓度分别为 $(5, 15, 25, 35, 45) \text{mg/mL}$ 的絮凝剂样

品。由于光散射实验中, 样品溶液中的尘粒所散射的光可能会掩盖溶液中真正的分子散射, 故样品的制备必须强调光学净化, 在确保器皿净化的基础上, 溶液先在 10000r/min 的转速下离心 30min, 抽取上清液再在 6000r/min 转速下离心 10min, 以去除杂质和尘粒。在激光散射仪上对这些样品分别进行静态与动态光散射测定, 根据示差折射仪下得出的样品折射率变化率 dn/dc , 从而测定出样品重均分子量、回转半径、第 2 维里系数、流体力学半径和粒度

Table 1 Parameter of flocculation measured by laser light scattering

floculations	dn/dc	parameter of flocculations				
		R_h/nm	R_g/nm	r	$\overline{M_w}/(g \cdot mol^{-1})$	second virial coefficient/ cm^3
PAC	9.97×10^{-2}	23.15	25.5	1.105	1.23×10^5	2.94×10^{-5}
PAG-V	7.30×10^{-2}	82.22	44.8	0.5449	2.63×10^5	3.58×10^{-6}

结果表明: 在常温 25℃下, 絮凝剂 PAC 的分子量是 $1.23 \times 10^5 g/mol$, PAG-V 的分子量是 $2.63 \times 10^5 g/mol$ 。从表 1 中可见, PAG-V 无论是重均分子量、回转半径和流体力学半径都比 PAC 的大。图 2a

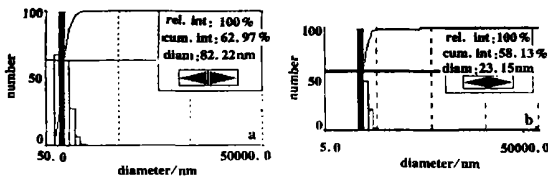


Fig. 2 Size distribution of PAC a and PAG-V b in pure water

和图 2b 分别是以动态激光散射测得这两种絮凝剂在水中的粒度分布, 可见两种絮凝剂的粒径分别在 82nm 和 23nm 附近, 呈一窄分布。另外还

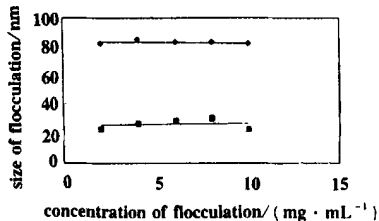


Fig. 3 Particle size of two flocculation in pure water changing with concentration ◆—PAG-V ■—PAC

测量了絮凝剂粒度随浓度的变化情况, 由图 3 可见, 常温下两种絮凝剂在纯水中粒径大小随浓度变化极小, 考虑到测量时的误差可认为其粒度大小基本不随浓度变化。所以改变絮凝剂的浓度, 只是改变其在水中絮凝沉降的核数, 而其粒径并不改变, 可以推断, 之所以每种絮凝剂都有其最佳投加量, 是因絮凝时需要一定的絮凝沉降核数, 少于这一数量, 则絮凝不足, 多于这一数量则产生饱和现象, 其絮凝沉降能力不再随投加量的增加而增加。

从表 1 还可知, 回转半径 R_g 与流体力学半径

分布等参数指标。

(2) 混凝效果实验方法是取实际废水测定其各项污染指标。取两份废水在相同条件下分别加入絮凝剂 PAC 和 PAG-V, 快速搅拌 10min, 再慢速搅拌 20min, 静止 30min, 取上清液测量各项指标。

2 结果与讨论

2.1 激光光散射测量参数

由激光散射和示差折射实验所测的结果见表 1。

R_h 的比值 r 对于 PAC 来说约为 1.1, 这说明 PAC 在水中的形态结构近似为无规团绕型。而 PAG-V 的 r 值为 0.545, 回转半径比流体力学半径要小, 这表明 PAG-V 在水中的形态结构为蜷曲球状。

2.2 实际絮凝实验

用两种絮凝剂在相同条件和加药量下进行对废水的实际去除实验的结果如表 2 所示。从中可看出, 对于阳离子絮凝剂 PAC 和 PAG-V, 分子量、粒度均较大的 PAG-V 比分子量、粒度较小的 PAC 絮凝效果好, 絮体大而稳定。在水中, PAC 由于呈无规团绕形, 其吸附点和总吸附面积不大, 因此, 单位絮凝剂吸附率较低, 在搅拌沉降中看不到大的絮花。

Table 2 Compare of treatment with flocculation PAC and PAG-V

treatment effect	flocculation	
	PAG-V	PAC
surplus turbidity/NUT	2.74	2.03
algae removal/%	88.82	81.82
particles removal/%	54.68	18.57
organism removal/%	48.27	30.96

絮凝剂 PAG-V 在原 PAC 基础上复合加入了矾, 使增大了分子量和粒度的同时, 由于分子链的改变而呈现蜷曲球状, 可明显看出其在搅拌沉降中沉降率及絮花均有明显改善。在实际去除实验中, 絮凝剂 PAG-V 的浊度去除率、颗粒去除率、有机物去除率、藻类去除率均高于絮凝剂 PAC。

3 结论

将激光散射技术引入对絮凝剂颗粒本身参数的

(下转第 36 页)

在放大谐振腔中所需的往返次数也将减少。从而可以改变脉冲在展宽时的总色散量。

通过高速 PIN 管光电检测器可以监测光脉冲输入波形和输出波形。输入波形如图 3 所示,是典型的锁模脉冲列。脉冲

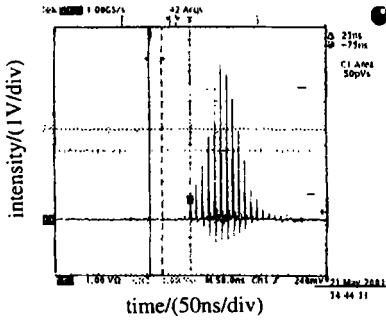


Fig. 3 The waveform of input pulse string

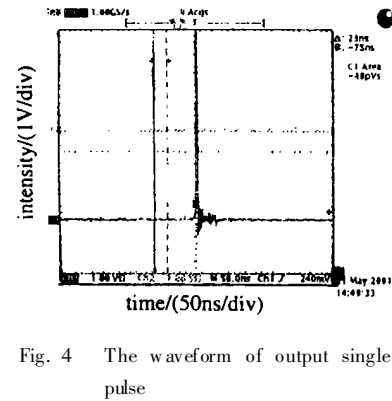


Fig. 4 The waveform of output single pulse

的放大时间大体是脉冲在谐振腔中往复 20 次的时间。基本达到增益饱和,脉冲能量最大。适时调整普克尔盒的电压,使最强的单脉冲被选

出,输出谐振腔。图 4 所示为二极管光电检测器所观测到的从放大器中输出的单脉冲。
图 5 是通过二次谐波自相关法检测输出脉冲宽度。CCD 检测器得到的放大器输出脉冲自相关倍频光实测曲线。由曲线的半峰值宽度可以得到光脉

冲宽度^[6]。检测到的倍频光宽度为(80 × 19.6) μm。折合脉冲宽度为 70fs。

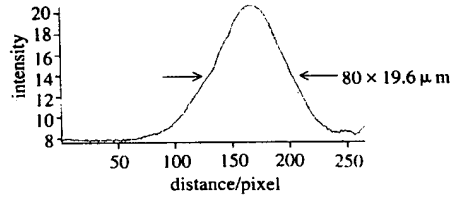


Fig. 5 The spatial of the second harmonic beam

本次实验设计了一套 10kHz 的无需腔外展宽的小型钛蓝宝石激光放大系统。此系统在 6W 的泵浦光激励下可以达到 0.2W 的输出功率,可用于放大光纤激光器所产生的 100fs 的短脉冲。由于全部使用棱镜组成展宽器和压缩器,整个系统结构紧凑、调节方便、光学损耗小。

上述实验是在渡部俊太郎教授的总体指导下,于东京大学物性研究所分光学部渡部实验室完成的。实验室提供了全部实验装置和经费。原渡部实验室的技官锅川康夫博士、富坚格博士在试验中也给予大量的技术指导和帮助。在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Spenc D E, Kean P N, Sibbett W. *Opt Lett*, 1991, 16: 42~ 44.
- [2] Zhou J, Huang C, Shi C *et al.* *Opt Lett*, 1994, 19: 126~ 128.
- [3] Strickland D, Mourou G. *Opt Commun*, 1985, 56: 219~ 222.
- [4] Gordon J P, Fork R L. *Opt Lett*, 1984, 9: 153~ 155.
- [5] Fork R L, Martinez O E, Gordon J P. *Opt Lett*, 1984, 9: 150~ 152.
- [6] Joo T, Jia Y, Fleming G R. *Opt Lett*, 1995, 20: 389~ 391.

(上接第 33 页)

测量突破了传统对絮凝剂性能研究方法的局限,实现了对被测样品无扰的情况下,在纯水中自然状态下对絮凝剂颗粒分子量大小、颗粒形态结构和分布等参数的快速准确直接测定。通过将测得的絮凝剂特性参数与实际絮凝效果进行比较,并结合絮凝理论的分析表明:絮凝剂的粒度、分子量大小,及在水中的结构状态对絮凝剂的性能有决定性的影响。这些参数基本不随絮凝剂浓度的改变而发生变化。因此,絮凝剂浓度的改变在于改变絮凝剂沉降的核数,在确定了最佳投加量后其絮凝中心核数便也确定下来。调节水的 PH 值、改变搅拌方式等水力条件主要是促进与絮凝剂药品的充分反应。要提高絮凝剂的性能,减少因投加絮凝剂量而产生的对人体的二次危害,一个可行有效的途径是增加该絮凝剂的粒度和分子量。絮凝剂在水中的结构状态也是决定其

吸附架桥能力的重要参数,是否规整的结构较之无规结构更易产生吸附沉降有待进一步实验探讨。

参 考 文 献

- [1] 郑淳之. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法. 北京: 化学工业出版社, 2000: 288~ 365.
- [2] 肖锦, 周勤, 孙伟 *et al.* *给水排水*, 1999, 12(25): 12~ 16.
- [3] (美) 德鲁化学公司. 工业水处理原则. 1984: 105~ 266.
- [4] Hiemenz P C. *Principles of colloid and surface chemistry*. USA: Marcel Dekkerinc, 1977: 11~ 47.
- [5] 彭进新编. 水质富营养化与防治. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 68~ 155.
- [6] 汤鸿霄. *环境科学进展*, 1993, 1(1): 119~ 122.
- [7] 邱中峙. *净水技术*, 1991, 35(1): 21~ 23.
- [8] 何铁林. 水处理化学品手册. 北京: 化学工业出版社, 2000: 4~ 198.
- [9] 陈积福, 袁维颖. *工业水处理*, 1995, 9(1): 12~ 196.
- [10] 黄耀熊. *生物物理学报*, 1998, 13(4): 172~ 178.
- [11] 黄耀熊. *中国医学物理学杂志*, 2000, 7(5): 21~ 23.
- [12] 黄耀熊. *物理化学学报*, 1997, 13(2): 8~ 17.