

聚合氯化铁-腐殖酸絮体的空间异质性研究*

于富玲 阚江明 王毅力** 卢佳 赵秀海

(北京林业大学, 北京, 100083)

摘要 采用专业的软件对聚合氯化铁-腐殖酸(PFC-HA)絮体二维图像进行灰度解析与高度校正,确定了聚合氯化铁混凝腐殖酸的体系中不同PFC投药量时典型絮体的空间高程分布矩阵;并据此分别计算了PFC絮体的二维分形维数(D_s)、不同方向的Hurst指数及一维自仿射分形维数 D_1 。结果表明,不同PFC投药量下,利用TPSAM、PCM、CCM和ICCM等方法计算的絮体二维 D_s 值均大于2.0,符合分形维数的定义;而且这些 D_s 值均随着投药量的增加而降低,说明在吸附电中和作为混凝的主要机理时形成的絮体空间填充能力稍微大一些,形貌涨落趋势稍强,高频成分多;而随着聚合氯化铁的沉淀、表面吸附和卷扫絮凝过程的出现,PFC-HA絮体变得较为密实,其空间填充能力稍低,形貌涨落较为平缓,空间波长相对长,微观结构稍微简单一些。此外,同一PFC投药量下,絮体空间不同方向上的Hurst指数和一维自仿射分形维数均呈现不同的数值,表明絮体具有空间各向异性。

关键词 PFC-HA絮体,分形,Hurst指数,分形维数,各向异性。

腐殖酸(HA)是水体中天然有机物(NOM)的主要成分。它不仅会影响水体的色度、气味和口感,而且还会通过表面吸附或络合作用使得水体中的无机颗粒、重金属甚至非离子有机化合物的稳定性增加。目前,HA已被确认为生成消毒副产物(DBPs)主要的前驱物质^[1-2]。大量的研究表明,强化混凝(ECT)是去除水中HA的高效技术,其中无机铁盐为混凝剂可以有效地去除水中的HA^[1-3]。

在混凝过程中,絮体的形成和生长对混凝效果起着至关重要的作用。近年的研究表明,可以通过分形维数来描述和分析絮体的形成和生长过程,其中,分形维数与絮体的空间形貌、粒度分布、孔隙率、沉降速度等重要性质之间具有一定的联系^[4-8]。王毅力等^[9-10]采用基于图像覆盖的表面分形维数的算法原理研究了聚合氯化铝(PACl)-腐殖酸(HA)絮体、PFC-HA絮体的表面分形特征,描述了絮体的表面粗糙特征和空间填充能力^[10]。

基于上述研究,本文尝试一种基于互相垂直的PFC-HA絮体二维图像对PFC-HA絮体的空间形貌涨落尺度进行校正,然后通过空间一维和二维的量测方法探讨PFC-HA絮体的空间异质性,从另一个角度分析这些絮体的空间填充能力,探讨PFC与HA的混凝特征。

1 材料与方法

1.1 试剂与水样

混凝试验的原水水样采用粉末状腐殖酸(天津腐殖酸厂)进行配制,HA溶液的DOC为 $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, UV_{254} 为 0.33 cm^{-1} 。另外,试验所用的絮凝剂为聚合氯化铁(天津大港公司),其 Fe_2O_3 的质量分数为11.45%,盐基度 B 为12.59%,使用时用蒸馏水稀释10倍。

1.2 混凝试验装置与程序

混凝试验装置为四联搅拌器(JTY24),混凝杯罐为直径10 cm、高度80 cm的烧杯。混凝程序如下:在快速搅拌($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $G = 115.2 \text{ s}^{-1}$)的条件下,迅速投加一定体积的PFC于1000 mL原水水样,混凝过程的pH值为 5.00 ± 0.05 ,1 min后进行慢速搅拌($20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $G = 5.3 \text{ s}^{-1}$)30 min,然后静止沉降30 min。

2011年3月10日收稿。

* 国家自然科学基金(20977008,20407004)资助。

** 通讯联系人, Tel:010-62336528; E-mail:wangyilinet@sina.com

1.3 絮体图像拍摄程序

图 1 为絮体图像的拍摄装置,主要由 50 mL 比色管、2 套 CCD 摄影系统、光源、标尺等组成. 如图 1 所示,将两个拍摄方向互相垂直的 CCD 相机固定于相同高度,调节焦距保证镜头拍摄位置于比色管中部. 将吸取的单个絮体置于比色管中央,缓缓释放,使其在竖直方向自由下沉,当絮体经过两个镜头的拍摄范围时同时启动图像拍摄软件进行拍摄,保证絮体图像的清晰度. 如果有一个镜头所捕捉絮体图像的清晰度不够或拍摄到的絮体不完整,则舍弃该絮体以及所拍摄的图片. 拍摄到合格的絮体照片后,保证拍摄条件不变,进行拍摄过程的尺寸标定. 在上述过程中,要防止环境振动的影响. 依据上述流程,每一混凝条件下共拍摄 40 张絮体图像.

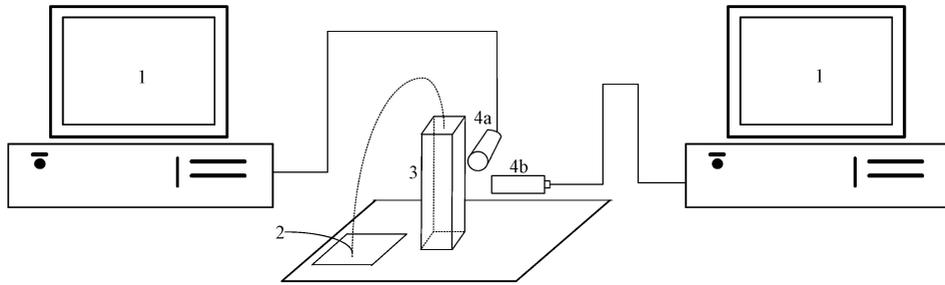


图 1 絮体图像拍摄装置

1. 计算机; 2. 絮体; 3. 比色管; 4a. CCD 相机; 4b. CCD 相机

Fig. 1 Apparatus of floc images recording

1.4 絮体空间异质性的研究方法 with 确定流程

从分形理论及其维数的算法可知,分形维数本身是没有方向性的,通过分形维数来表征空间粗糙表面的各向异性必须要依据表面不同方位上的粗糙性的数据信息. 因此,除二维分形维数外,本研究还应用变标度极差分析法(R/S)计算出絮体空间不同方向上的 Hurst 指数和一维自仿射分形维数,探讨絮体空间的各向异性特征.

1.4.1 絮体二维分形维数(D_s)的算法原理

目前,基于表面图像估算粗糙表面分形维数的计算方法主要包括:三角形棱柱表面积法(TPSAM)、投影覆盖法(PCM)、立方体覆盖法(CCM)和改进立方体覆盖法(ICCM)等 4 种方法^[11-14]. 这 4 种方法被普遍认为是基于图像表面粗糙度的覆盖原理进行表面分形维数的计算,其中,TPSAM 和 PCM 法通过不同大小的码尺 δ 来近似衡量粗糙表面的面积 S ,其基本原理见图 2、图 3,如果该表面具有分形特征,则 S 与 δ 之间存在式(1)的关系:

$$S(\delta) \propto \delta^{2-D_s} \quad (1)$$

式中, D_s 为粗糙表面的自相似分形维数.

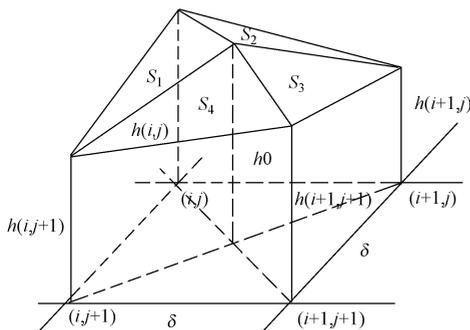


图 2 三角形棱柱表面积法示意图

Fig. 2 Schematic view of the triangular prism surface area method

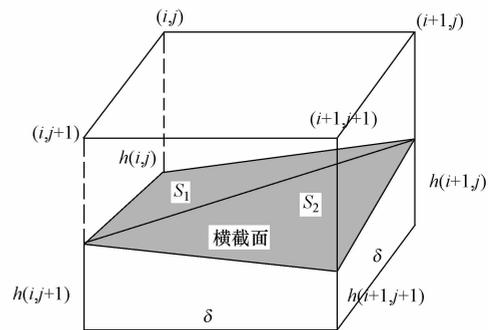


图 3 投影覆盖法示意图

Fig. 3 Schematic view of the projective covering method

CCM 法采用三维立方体直接覆盖粗糙表面,其基本原理见图 4. ICCM 法在 CCM 法的基础上对覆盖模式进行了更为精准的改进,从统一的基准面开始覆盖,其与 CCM 法的区别见图 5. 对于分形粗糙表面,则覆盖整个粗糙表面所需的立方体总数 N 与边长为 δ 的立方体之间存在式(2)的关系:

$$N(\delta) = \delta^{-D_s} \quad (2)$$

式中, D_s 为粗糙表面的自相似分形维数.

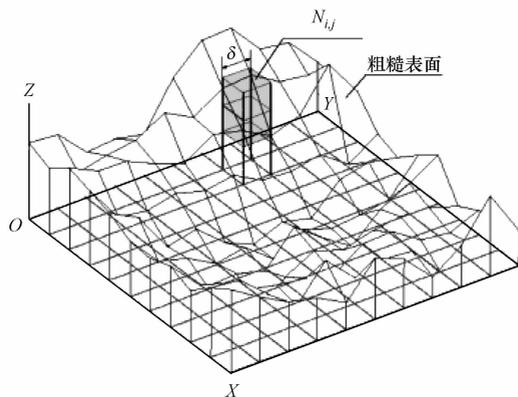


图 4 立方体覆盖法示意图

Fig. 4 Schematic view of the cubic covering method

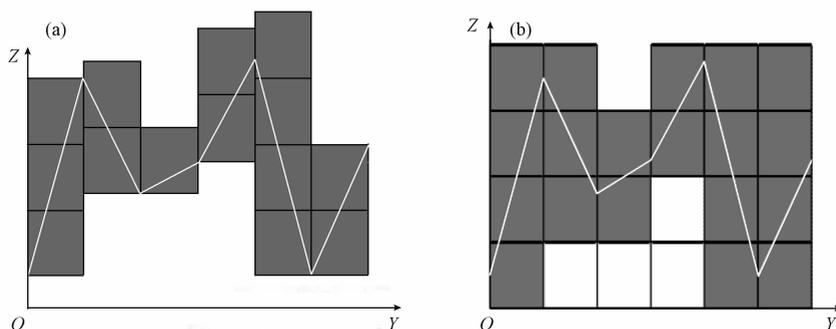


图 5 立方体覆盖法与改进立方体覆盖法的区别^[14]

(a) 立方体覆盖法; (b) 改进立方体覆盖法

Fig. 5 Difference between improved cubic covering method and cubic covering method^[14]

1.4.2 絮体空间一维自仿射分形维数(D_1)的算法原理

Hurst 指数是一种判别时间序列是否对于时间有依赖的参数,其数值的计算是基于一种新的特征统计方法——变标度极差分析法,即经典 R/S 分析法,其基本原理如下:

给定一个时间序列 $\{X_1, X_2, X_3, \dots, X_t, \dots, X_T, t = 1, 2, 3, \dots, T\}$, 若该序列是相互独立, 方差有限的随机序列, 即分数布朗运动, 相应的关系为式(3)所示:

$$R(\tau)/S(\tau) \sim \tau^H \quad (3)$$

对式(3)运用线性回归方法得到式(4):

$$\lg\left(\frac{R(\tau)}{S(\tau)}\right) = C + H \lg \tau \quad (4)$$

式中, τ 为观测的天数, 在本研究中为空间间隔距离; H 为赫斯特指数; C 为常数.

对应的一维自仿射分形维数(D_1)计算公式为:

$$D_1 = 2 - H \quad (5)$$

1.4.3 絮体表面各向异性特征的确定流程

针对上述各参数的算法原理, 本试验采用专业软件 (Anisotropy Analysis) 来计算它们的数值, 其流程如图 6 所示. 在絮体图象中选取特定分析区域, 将其灰度矩阵转换为高度矩阵, 然后依据软件菜单中的

功能模块计算空间分形维数及 Hurst 指数.

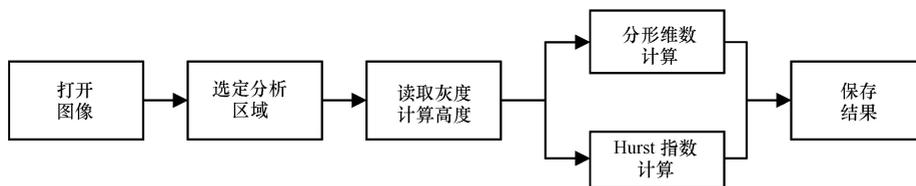


图 6 絮体空间形貌各向异性的确定流程

Fig. 6 Process of anisotropy determination for PFC-HA floc morphology

2 结果与讨论

2.1 不同投药量下 PFC-HA 絮体形貌分析

图 7 为 CCD 显微摄像系统所拍摄的不同投药量时部分絮体的 CCD 形貌照片(放大倍数约为 20 倍).

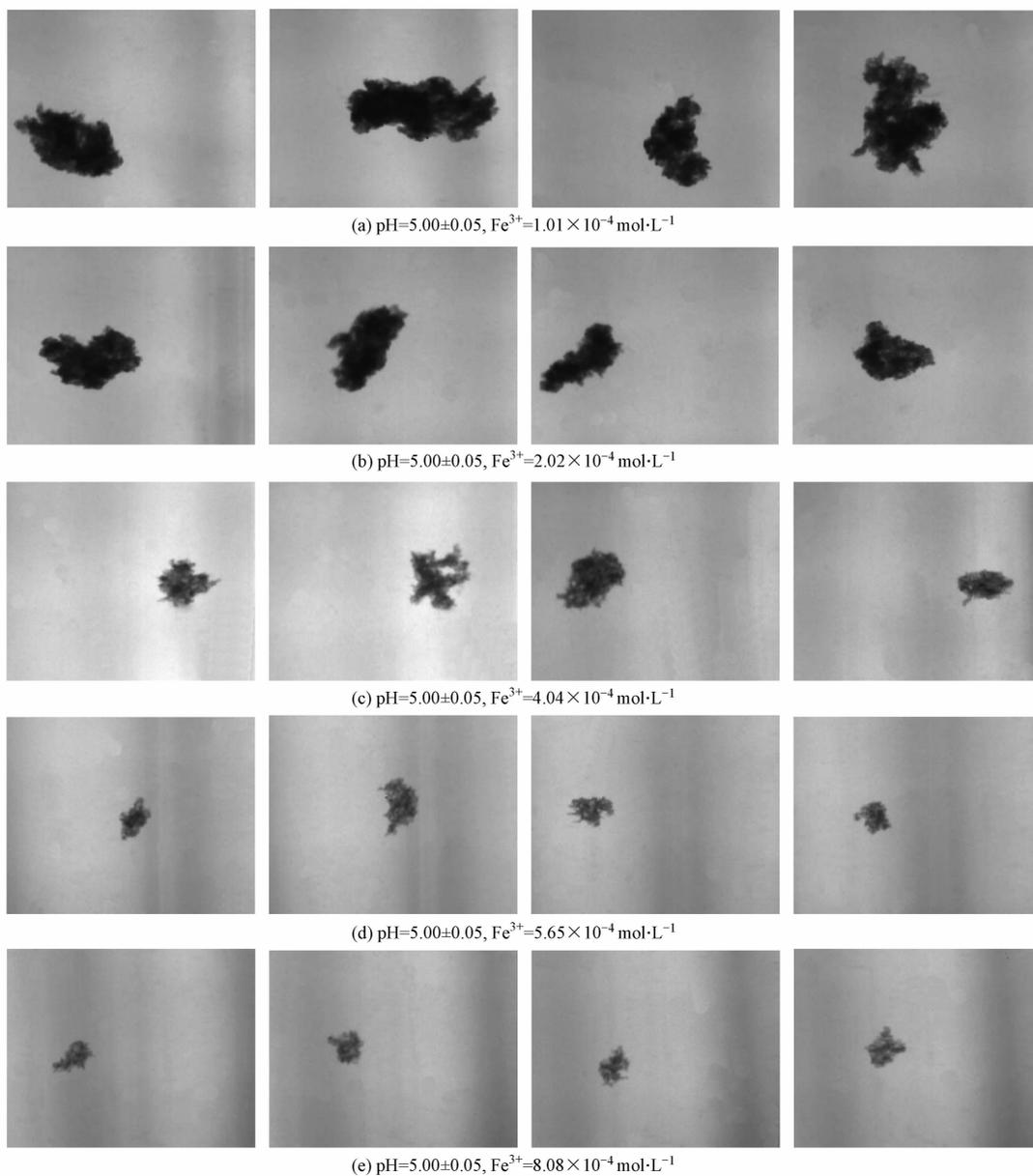


图 7 不同投药量下 PFC-HA 絮体 CCD 图像

Fig. 7 CCD images of PFC-HA flocs formed with different PFC dosages

由图 7 可见,絮体呈不规则的簇团状,不同位置的颜色深浅各异,表明絮体整体形状很不规则,表面凹凸不平,不同于任何一种简单的欧式几何体,而且絮体中存在着许多尺寸不一、形态各异的孔隙.此外,随着投药量的增加,絮体尺寸逐渐变小,颜色变浅.

图 8 为不同投药量下 PFC-HA 絮体的粒度分布图.从图 8 可以看出,随着 PFC 投药量的增大,絮体平均粒径逐渐变小,即从 2.48 mm 减小到 1.23 mm,中位粒径从 2.54 mm 降至 1.23 mm.当 PFC 投药量从 $2.02 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PFC-HA 絮体平均粒径下降幅度最大,相对下降比例为 31.19%.

结合图 7 和图 8 的结果,可见,PFC 投药量的变换对 PFC-HA 絮体的尺寸、密实程度、颜色以及粒径大小均能产生明显的影响.

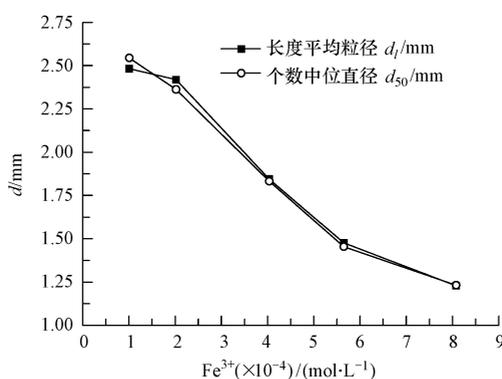


图 8 PFC-HA 絮体的平均粒径变化 ($\text{pH} = 5.0 \pm 0.05$)

Fig. 8 Effect of PFC doses on the average diameter of PFC-HA flocs ($\text{pH} = 5.0 \pm 0.05$)

2.2 不同 PFC 投药量下 PFC-HA 絮体空间二维分形维数的变化

2.2.1 PFC-HA 絮体 D_s 的确定

采用 Anisotropy Analysis 软件对 PFC 投药量(以 Fe^{3+} 计)为 $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 PFC-HA 絮体 D_s 的计算结果见图 9.由图 9 可知,应用不同的算法得到的 D_s 值均在 2.0005—2.0137 之间.其中,ICCM 法确定的 D_s 值最大,为 2.0137,标度空间 $\delta \leq 6.8266 \text{ mm}$.TPSAM 法和 PCM 法在标度空间 $\delta \leq 0.2133 \text{ mm}$ 时,计算的 D_s 值分别为 2.0033 和 2.0035,而当标度空间为 $0.2133 < \delta \leq 6.8266 \text{ mm}$ 时, D_s 值变小,均为 2.0005.CCM 法计算的 D_s 值为 2.0011,标度空间 $\delta \leq 6.8266 \text{ mm}$.对于其它投药量下的 PFC-HA 絮体图像,其 D_s 的计算结果呈现类似规律.

PFC-HA 絮体图像的 D_s 值计算过程显示出:在双对数坐标中, $N(\delta)$ 与 δ 在 CCM 法和 ICCM 法中存在很好的线性关系,说明这 2 种方法确定的 D_s 值是可信的.然而采用其它 2 种覆盖算法时,其表面分形维数在本研究的标度空间内存在 2 个不同的值,这可能是这 2 种方法在覆盖时存在面积近似的问题造成的,依据周宏伟等的研究^[13],对不规则表面积的确度,TPSAM 法和 PCM 法采用的近似逼近原理会导致计算过程中一些粗糙度信息被忽略.此外,CCM 法和 ICCM 法是一种盒子覆盖法(box covering method)的拓展,是直接采用立方体覆盖粗糙表面,而且 ICCM 法不仅继承了 CCM 法直接覆盖的优点,而且从统一的基准平面开始覆盖,有效避免了覆盖过程中的人为因素,因此其覆盖结果代表了更真实的表面和更为精确的分形维数的结果.此外,对于 PFC-HA 絮体,4 种方法计算出的 D_s 值都比较小,表明 PFC-HA 絮体基于某一平面显示出的粗糙程度在目前的图像分辨率下较低.在上述分形维数的确定原理过程中,可以发现,该表面分形维数并不是代表 PFC-HA 絮体的孔隙分形维数;实际上该表面分形维数代表了整个絮体基于某一背景平面时,在该平面上形成的不规则覆盖形状后的分形特征,是一种空间的二维分形.它表征了该絮体基于某个平面的空间填充能力,从这个角度考虑,PFC-HA 絮体的空间填充能力较低,絮体在该方向不存在大的形貌高程的涨落.

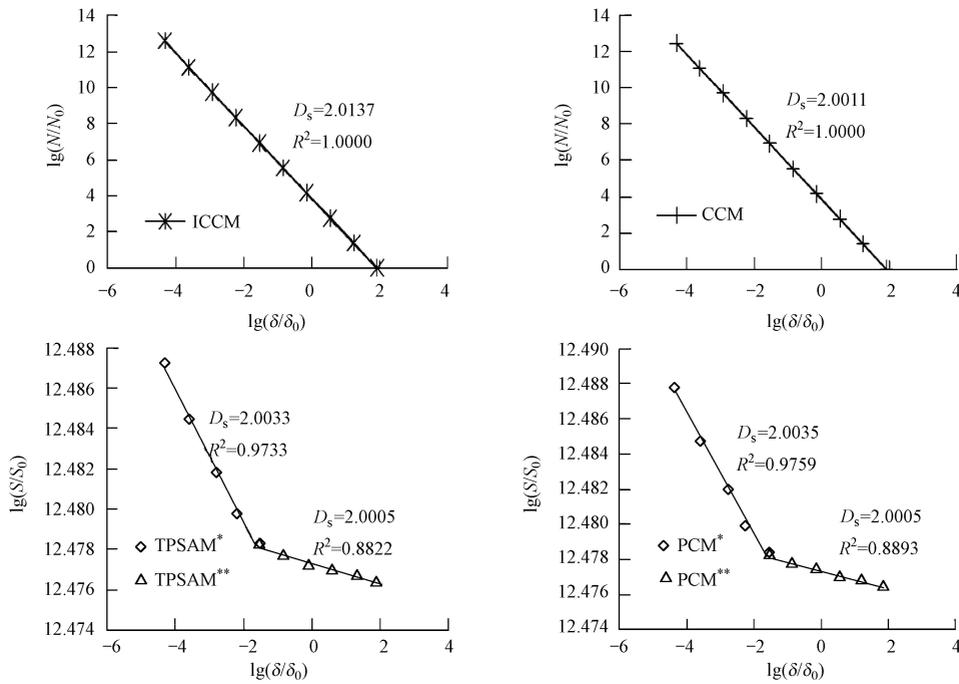


图9 不同方法确定 PFC-HA 絮体表面的空间二维分形维数

TPSAM* 与 PCM* 的标度空间 $\delta \leq 0.2133$ mm; TPSAM** 与 PCM** 标度空间为 $0.2133 < \delta \leq 6.8266$ mm;
ICCM 与 CCM 的标度空间为 $\delta \leq 6.8266$ mm

Fig.9 Fractal dimensions calculated with different methods

2.2.2 不同 PFC 投药量下 PFC-HA 絮体 D_s 的变化

图 10 为不同 PFC 投加量下 PFC-HA 絮体 D_s 的变化曲线. 由图 10 可知, 4 种方法计算的絮体 D_s 值均随投药量的增加而下降. 当 PFC 投药量为 $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同算法确定的 D_s 值处于 2.0000—2.0057 之间, 其中, ICCM 法确定的 D_s 值最大, PCM 法和 TPSAM 法次之, CCM 法最小. 当 PFC 投药量(以 Fe^{3+} 计)从 $2.02 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $4.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种方法计算的絮体 D_s 下降幅度均最大, ICCM 法达到 0.12%, CCM 法为 0.01%, PCM 法和 TPSAM 法在不同标度空间下的下降幅度分别为 0.03% 和 0.01%.

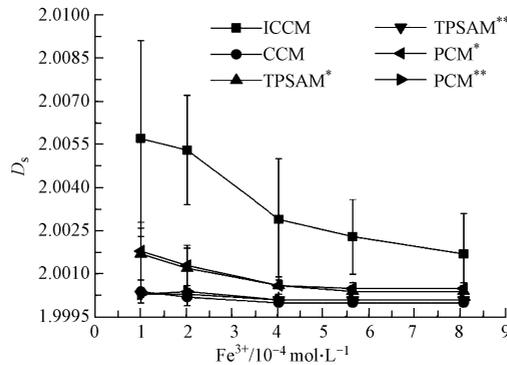


图 10 不同 PFC 投加量下 PFC-HA 絮体 D_s 的变化曲线

* 表示观测尺度 $\delta \leq 0.2133$ mm; ** 表示观测尺度为 $0.2133 < \delta \leq 6.8266$ mm

Fig.10 Change in D_s values of PFC-HA flocs with PFC dosages

卢佳^[9] 在研究 $\text{pH} = 5.00 \pm 0.05$ 下聚合氯化铁混凝腐殖酸时发现, 当 PFC 投药量为 $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Fe^{3+} 计) 时, 絮体的 Zeta 电位为 2.1 mV, 当投药量为 $2.02 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 絮体的 Zeta 电位达到最大值 12.1 mV, 之后随着 PFC 投药量的增大, Zeta 电位逐渐下降至 4.4 mV. 由此可见, PFC 该条件下混凝腐殖酸时, 吸附电中和作为混凝的主要机理, 而且随着投药量的提高, 部分聚合氯

化铁也可能会形成沉淀而与腐殖酸发生表面吸附和卷扫絮凝过程,而且这种机制的比例会随着投药量的逐渐增加而增加.因此,图 10 中 D_s 的变化趋势说明,在吸附电中和作为混凝的主要机理时形成的絮体空间填充能力稍微大一些,也就是空间形貌涨落趋势稍强,高频成分多;而随着聚合氯化铁的沉淀、表面吸附和卷扫絮凝过程的出现,PFC-HA 絮体较为密实,其空间填充能力稍小,空间形貌涨落较为平缓,空间波长相对长,微观结构稍微简单一些.

2.3 不同 PFC 投药量下 PFC-HA 絮体空间形貌的各向异性

2.3.1 PFC-HA 絮体空间形貌的 Hurst 指数的变化

采用 Anisotropy Analysis 软件对某一 PFC-HA 絮体典型方向上空间形貌高程的 Hurst 指数计算结果见图 11.可见, 0° 、 45° 、 90° 和 135° 方向 Hurst 指数分别为 0.9006、1.0228、1.0469、0.9584,表明不同方向的空间形貌特征存在一定的差异.

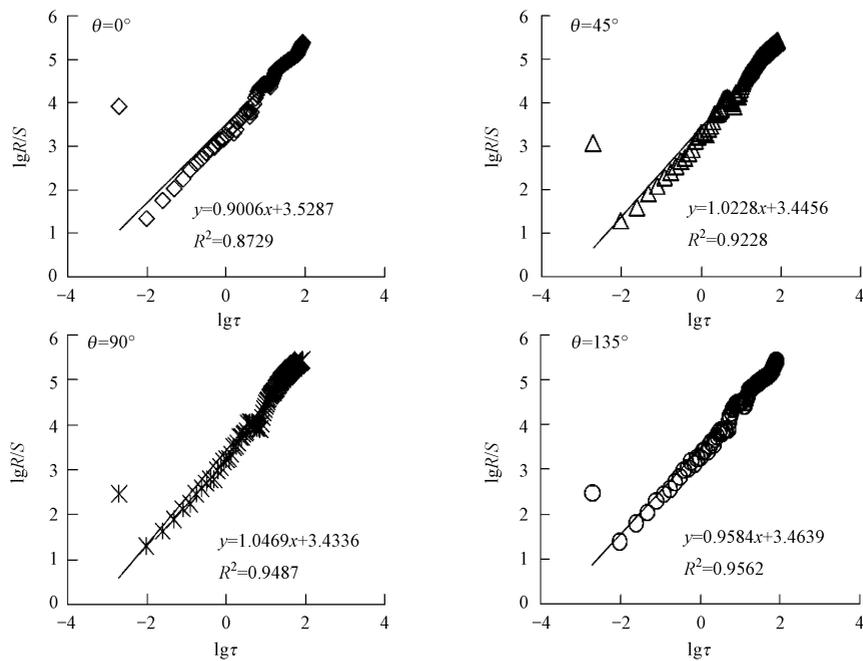


图 11 PFC-HA 絮体空间不同方向上 Hurst 指数

Fig. 11 Hurst indices in different directions on the PFC-HA flocs

图 12 给出了不同 PFC 投药量下 PFC-HA 絮体的不同方向上空间形貌高程的 Hurst 指数的变化趋势.从图 12 中可以看出,同一 PFC 投药量下,絮体空间不同方向形貌的 Hurst 指数值存在差别;而且随着投药量的增大,絮体表面 Hurst 指数呈现上下波动的趋势,并没有与 PFC 投药量形成某种相关性.但上述结果也充分证明了絮体空间形貌的各向异性特征.

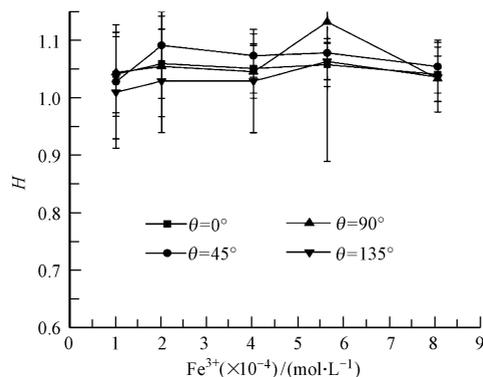


图 12 不同 PFC 投药量下 PFC-HA 絮体空间的 Hurst 指数的变化

Fig. 12 Changes of Hurst indices of the PFC-HA flocs with PFC dosages

2.3.2 PFC-HA 絮体空间形貌的一维自仿射分形维数

根据 1.4.2 中的原理, Hurst 指数与絮体空间形貌的一维自仿射分形维数存在式(5)的关系. 根据式(5)分别计算了不同 PFC 投药量下絮体表面 0° 、 45° 、 90° 和 135° 方向的 D_1 值, 其变化曲线见图 13. 从图 13 中可以看出, 与 Hurst 指数类似, 4 个角度上的 D_1 随着 PFC 投药量的变化而上下波动, 其中 90° 方向上变化幅度较其它方向大. 这也充分说明了絮体空间形貌存在各向异性. 此外, 这些 D_1 也出现了小于 1 的数值, 是不符合一维分形维数的内涵的.

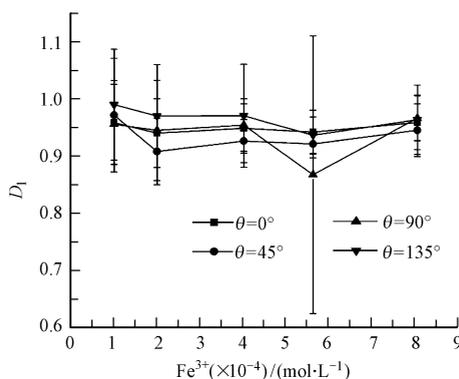


图 13 不同 PFC 投加量下 PFC-HA 絮体空间形貌的一维自仿射分形维数的变化

Fig. 13 Change of D_1 values of PFC-HA flocs with PFC dosages

3 结论

(1) CCD 形貌照片显示 PFC-HA 絮体整体形状很不规则, 表面凹凸不平, 不同于任何一种简单的欧氏几何体, 而且絮体存在着许多尺寸不一、形态各异的孔隙.

(2) 改进的立方体覆盖法可以获取更为详细更为准确的 PFC-HA 絮体空间形貌涨落信息, 计算出的空间二维分形维数值稍高一些. 不同的混凝作用机理下形成的 PFC-HA 絮体空间填充能力、空间形貌涨落趋势以及不同频率的成分是存在差异的.

(3) 絮体空间形貌在不同方向的 Hurst 指数和一维自仿射分形维数与 PFC 投药量没有相关性.

(4) PFC-HA 絮体具有明显的空间各向异性.

参 考 文 献

- [1] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(9): 63-70
- [2] 黄廷林. 强化絮凝法去除水中 DBP 先质研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(4): 399-404
- [3] 王毅力, 娄敏, 石宝友, 等. 微涡旋絮凝-逆流气浮-纳滤集成工艺去除水中腐殖酸的研究——以聚合氯化铁(PFC)为絮凝剂[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 791-797
- [4] 金同轨, 高湘, 张建锋, 等. 黄河泥沙的絮凝形态学和絮凝体构造模型问题[J]. 泥沙研究, 2003, (5): 69-72
- [5] Bushell G C, Yan Y D, Woodfield D, et al. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 95: 1-50
- [6] Michael C, Sterling Jr, James S B, et al. Application of fractal flocculation and vertical transport model to aquatic sol-sediment systems[J]. Wat Res, 2005, 39(9): 1818-1830
- [7] 王毅力, 刘杰, 杜白雨, 等. 颗粒物表面酸碱特性与孔表面分形的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 106-113
- [8] 王毅力, 李乐勇, 邓式阳, 等. 图象法确定底泥颗粒物的表面分形维数(D_s)[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 400-404
- [9] 王毅力, 卢佳, 杜白雨, 等. 聚合氯化铁-腐殖酸(PFC-HA)絮体的不同拓扑空间下分形维数的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(4): 606-615
- [10] Wang Y L, Du B Y, Liu J, et al. Surface analysis of cryofixation-vacuum-freeze-dried polyaluminum chloride-humic acid (PACl-HA) flocs[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316: 457-466
- [11] Clark K C. Computation of the fractal dimension of topographic surfaces using the triangular prism surface area method[J]. Computers and Geoscience, 1986, 12(5): 713-722
- [12] Xie H, Wang J A, Stein E. Direct fractal measurement and multifractal properties of fracture surface[J]. Physics Letters A, 1998, A242:

41-50

- [13] 周宏伟,谢和平,Kwasniewskima. 粗糙表面分维计算的立方体覆盖法[J]. 摩擦学报,2000,20(6):455-459
- [14] 张亚衡,周宏伟,谢和平. 粗糙表面分形维数估算的改进立方体覆盖法[J]. 岩石力学与工程学报,2005,24(17):3192-3196

STUDY ON SPATIAL HETEROGENEITY OF POLYFERRIC CHLORIDE-HUMIC ACID (PFC-HA) FLOCS

YU Fuling KAN Jiangming WANG Yili LU Jia ZHAO Xiuhai

(BeiJing Forestry University, Beijing, 100083, China)

ABSTRACT

The morphological gray of polyferric chloride-humic acid (PFC-HA) floccs two-dimensional images was analyzed through a professional software, and the corresponding height of the rough surface of PFC-HA floccs based on above gray was calibrated. Then, the space height distribution matrixes of typical floccs produced under different PFC dosages were identified as well. Fractal dimension (D_s), Hurst indices and self-affine fractal dimensions (D_1) in different directions on the PFC-HA flocc were calculated accordingly. The results showed that all the D_s values of PFC-HA floccs under different PFC dosages are greater than 2.0, which were calculated through the following four methods: Triangular Prism Surface Area Method (TPSAM), Projective Covering Method (PCM), Cubic Covering Method (CCM) and Improved Cubic Covering Method (ICCM). It's obvious that these D_s values are consistent with the definition of fractal dimension. Also the D_s are reduced slightly with the increasing of PFC dosage, which implied that PFC-HA floccs formed under adsorption and charge neutralization mechanism have a slight larger space-filling capacity, and showed stronger fluctuation and more high-frequency components in space morphology. As the surface adsorption/complexation and sweep flocculation mechanism gradually appeared, PFC-HA floccs displayed a slight more compact and simpler microstructure, and the smaller space-filling capacity, gentle fluctuation and longer wave should exist in their space morphology. In addition, both Hurst indices and D_1 values in different direction on PFC-HA floccs, being formed under the same PFC dosage, were different from each other, which demonstrated that surface of PFC-HA floccs was anisotropic.

Keywords: PFC-HA floccs, dosages, fractal, hurst indices, fractal dimension, space anisotropy.