

水处理絮凝动力学模型研究与应用

邹琳,陈卫,汪德

(河海大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210098)

摘要 对 Smoluchowski 模型、层流模型、各向同性紊流模型、颗粒直线与曲线模型和絮凝体破碎模型等絮凝动力学模型及其特点、适用条件与应用情况进行分析 提出随着分形理论在絮凝过程中研究与应用的深入,絮凝动力学模型将在研究絮凝体密度测定和水流紊动强度影响、絮凝体成长与破碎过程关系、絮凝体形成和密实结构的工艺条件等方面有新的突破.

关键词 水处理 絮凝 动力学模型 分形

中图分类号 :TU991.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-1980(2006)05-0496-06

絮凝是饮用水处理的重要环节.国内对絮凝的研究主要集中在讨论絮凝机理、寻求高效经济型絮凝剂和最佳絮凝工艺条件等方面,而对絮凝模型的研究涉及较少.随着高效经济型絮凝剂的开发和计算机应用技术的提高,絮凝研究已从定性或宏观经验计算向微观理论研究及其数学模型的定量计算发展.通过对水流流态、颗粒运动轨迹等絮凝动力学过程的数学模拟,可以更清楚地认识和描述复杂的絮凝过程,进而探寻提高絮凝效率的途径并优化絮凝工艺.

本文分析了具有代表性的絮凝模型及其特点与应用条件,旨在为絮凝动力学模型研究和絮凝工艺改良提供借鉴.

1 传统絮凝模型

絮凝是颗粒‘接触—附着’的过程.颗粒能否接触取决于颗粒的相对运动和相互碰撞,即碰撞频率的问题.而能否附着,则取决于颗粒表面特性,即附着效率的问题.颗粒的碰撞可由 3 种相互独立的方式产生^[1]:(a)由颗粒的布朗运动产生,属异向絮凝;(b)由搅拌引起的流体运动产生,属同向絮凝或剪切絮凝;(c)由不同颗粒之间下沉速度的差异产生,称差速沉降.

1917 年 Smoluchowski 根据 6 点假设^[1]:(a)所有颗粒碰撞都会引起附着,附着效率 $\alpha = 1$;(b)流体为层流剪切运动;(c)颗粒是单分散性的;(d)絮凝体形成后不再破碎;(e)所有颗粒在碰撞前后均为实心球体;(f)碰撞仅发生在 2 个颗粒之间,提出离散型絮凝动力学方程,即颗粒碰撞速率公式^[1-2]:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(i,j) n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(i,k) n_i n_k \tag{1}$$

式中:下标 i, j, k ——相互独立的颗粒粒径级配; n_i, n_j, n_k ——第 i, j, k 级颗粒的数量浓度, cm^{-3} ; β ——颗粒的碰撞频率函数.式(1)右边前项含义为:第 i, j 级颗粒之间发生絮凝使第 k 级颗粒数量增加,第 k 级颗粒的体积为第 i, j 级颗粒体积之和.系数 $1/2$ 确保同样的碰撞不被计算 2 次.式(1)右边后项表示第 k 级颗粒与其他颗粒聚集而使自身数量减少.基于 Smoluchowski 假设又可分别得到在布朗运动、流体剪切和差速沉降下颗粒碰撞频率函数 $\beta^{[1-2]}$.

布朗运动:
$$\beta_{\text{Br}} = (2kT/3\mu) (1/d_i + 1/d_j) (d_i + d_j) \tag{2}$$

流体剪切:
$$\beta_{\text{Sh}} = (1/6) (du/dy) (d_i + d_j)^3 \tag{3}$$

差速沉降:
$$\beta_{\text{DS}} = (\pi g/72\mu) (\rho_p - \rho_l) (d_i + d_j)^3 |d_i - d_j| \tag{4}$$

式中： k ——波兹曼常数， $1.38 \times 10^{-16} \text{ g} \cdot \text{cm}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$ ； T ——绝对温度，K； μ ——流体的绝对黏度， $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ； ρ_p, ρ_l ——颗粒和流体的密度， g/cm^3 ； du/dy ——流体的速度梯度， s^{-1} ； g ——重力加速度常数， $981 \text{ cm}/\text{s}^2$ ； d_i, d_j ——第 i, j 级颗粒的粒径， cm 。

式(1)~(4)被称为絮凝动力学的经典模型。Smoluchowski 用一系列离散的微分方程描述整个絮凝过程，但由于式(1)是描述某一级别颗粒数量变化的非线性时变方程，且通过多个非线性微分方程与其他各级颗粒进行时空变化耦合，致使理论求解很困难；另外由于对颗粒间短程力的作用机理了解不多，只有对形状规则、大小一致、表面电荷分布均匀的 2 个胶体颗粒在静电斥力和范德华引力满足线性叠加的假设下做出处理，才能得出颗粒相互作用能曲线。即使颗粒间短程力能被清楚表达，但在研究多个絮凝体碰撞—附着方面，也会遇上较为复杂的多体问题，同时絮凝过程中水流多处于紊流状态^[3]，因此 Smoluchowski 模型不能直接用于解释实际发生的许多絮凝现象，而其后发展的模型都是对 Smoluchowski 模型假设的具体说明或修正^[4]。

2 层流模型和紊流模型

2.1 层流模型——Camp-Stein 模型及 G 值讨论

Camp 和 Stein 在 Smoluchowski 二维流体层流运动模型的基础上，考虑三维流体运动，提出了绝对速度梯度 G_p 值和速度梯度均方根 G 值^[5-7]。将 G 值代入式(3)，有：

$$\beta_{sh} = \frac{G}{6}(d_i + d_j)^3 \tag{5}$$

Camp 等考察了几个水厂的 G 值和 GT 值，注意到 G 值约从 20 s^{-1} 变化到 74 s^{-1} ， GT 值约从 23 000 变化到 210 000，在 G 值较高时粒径大的絮凝体会发生破碎^[8]。

应用 Camp-Stein 模型得到的 G 值和 GT 值至今仍是许多水厂絮凝设计和运行的主要参数^[9-12]。但 G 值是描述层流运动的参数，因此不断有人对其在紊流絮凝中的应用提出质疑^[5-6]。Kramer 等^[7]指出 Camp-Stein 模型对速度梯度推导有 2 点不足：

- a. Camp-Stein 模型将 Smoluchowski 模型从二维流动向三维流动外推时，仅考虑了应变率中切向分量的作用而忽略了法向分量的影响。
- b. Camp-Stein 模型忽略了局部紊动的效果而将整体平均 G 值作为控制絮凝过程的指标，整体平均 G 值偏大。

Kramer 等又通过一系列数学推导，提出用最大主应变率的绝对值来代替 G 值，能更合理准确地反映颗粒碰撞频率。可见，Camp-Stein 公式用于絮凝过程需要进一步研究与探讨。

2.2 紊流模型

在层流模型的基础上，许多学者提出了各向同性紊流絮凝动力学模型。该模型将紊流描述成是一系列逐渐减小的涡旋叠加而成的涡旋运动。这些大小涡旋在紊流内做随机运动，不断地平移和转动，使紊流中各点速度随时间不断变化，形成流速的脉动，即紊流是由连续不断的涡旋运动造成的。絮凝过程从动力学上看也是如此^[13-14]。搅拌混合时输入的能量主要用于大涡旋的形成，大涡旋完成几乎所有的动力传输，仅有一小部分能量被耗散，因此紊流的涡旋运动状态得到维持。能量通过逐级递减的涡旋进行传输，直到涡旋达到某种尺度大小时所有能量都会被黏滞阻力耗散。此时，涡旋的长度尺度被称为 Kolmogorov 微尺度 λ ，在该尺度下涡旋的速度梯度最大，有利于颗粒的碰撞^[2-4]：

$$\lambda = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{6}$$

式中： ϵ ——输入单位质量的功率， cm^2/s^3 ； ν ——流体的运动黏性系数， cm^2/s 。

紊流涡旋在絮凝反应中起重要的动力学作用。若能有效地消除紊流中的大尺度涡旋，增加微小涡旋的比例，就能很好地提高絮凝效果，如在絮凝流道上设置多层网格^[13-15]。詹咏等^[16-17]用粒子图像测速(PIV)技术，对不同边壁形状往复隔板絮凝池中的涡旋流场进行量测，研究在絮凝设备中造成有利于颗粒碰撞的小涡旋的条件，发现圆弧边壁与矩形边壁相比能最大限度地提高颗粒碰撞的速度梯度，降低摩擦阻力并能充分将能

量传递给更小的涡旋,提供更好的水流条件,絮凝效果较好。

3 直线模型与曲线模型

为了简化计算,Smoluchowski 模型与 Camp-Stein 层流模型都假设所有颗粒间的碰撞会引起相互附着(即 $\alpha = 1$),这种假设忽略了两颗粒彼此接近时所产生的水动力、颗粒间范德华引力和静电斥力的作用,于是由布朗运动、流体剪切和差速沉降引起的颗粒运动轨迹就呈直线,属于絮凝直线模型。

曲线模型则考虑了3种力对颗粒运动的影响:(a)水动力作用.当两颗粒彼此靠近时存在于其中的水被挤压出来,水的运动使颗粒运动偏离直线轨迹,相对于另一颗粒做旋转运动,阻碍颗粒碰撞。(b)当颗粒距离很近时,范德华引力起作用,促进颗粒碰撞。(c)若颗粒表面带有电荷,则当带有相似电荷的颗粒靠近时会产生静电斥力,阻碍颗粒碰撞.以上3种力的作用使颗粒运动轨迹变为曲线,此时颗粒碰撞后的附着效率 α 不再为1^[2]。

图1(a)和图1(b)分别为差速沉降下颗粒碰撞的直线、曲线轨迹.假设中心大颗粒固定,观察小颗粒对其的运动轨迹.图中左侧小颗粒不与大颗粒碰撞,而右侧小颗粒的运动轨迹表示刚好发生颗粒碰撞的临界轨迹.直线模型中,临界间距为大小两颗粒的半径和.而在曲线模型中,临界间距明显变小,可用 X_c 来表示.由实验可得曲线模型中 α 的表达式:

$$\alpha(i, j) = \frac{X_c^2}{(a_i + a_j)^2} \quad (0 < \alpha < 1) \quad (7)$$

对于由流体剪切和布朗运动引起的碰撞,也可用上述分析方法,最终得到3种碰撞方式下 α 的范围 $0.4 < \alpha_{Br} < 1, 10^{-4} < \alpha_{DS} < 10^{-1}, 10^{-5} < \alpha_{Sh} < 10^{-1}$.将 α 作为修正系数代入碰撞频率函数式(2)~(4)中,可得到曲线碰撞频率函数 γ 的表达式:

$$\begin{aligned} \gamma(i, j) &= \gamma_{Br}(i, j) + \gamma_{Sh}(i, j) + \gamma_{DS}(i, j) = \\ &\alpha_{Br}(i, j)\beta_{Br}(i, j) + \alpha_{Sh}(i, j)\beta_{Sh}(i, j) + \alpha_{DS}(i, j)\beta_{DS}(i, j) \end{aligned} \quad (8)$$

由此,颗粒碰撞速率式(1)可以改写为

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \gamma(i, j) n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \gamma(i, k) n_i n_k \quad (9)$$

式(2)~(4)及式(8)~(9)为曲线模型的完整表达式。

关于颗粒运动轨迹的模型尚无定论.有学者认为颗粒运动轨迹应介于直线和曲线之间,因为直线模型计算的颗粒碰撞速率偏大,而用曲线模型计算的结果又偏小^[18-19].但是曲线模型的提出是对传统直线模型的重要改进,不仅系统考虑了悬浮颗粒在短程力作用下运动轨迹的变化,还定量分析了该变化对颗粒附着效率 α 的影响,并对 Smoluchowski 模型、Camp-Stein 模型等直线模型中的 $\alpha = 1$ 进行修正,得到3种碰撞方式下 α 的范围,指出 α 与颗粒粒径、两碰撞颗粒粒径比等有关.以上对 α 的修正使式(9)能更为准确地描述颗粒碰撞速率。

4 絮凝体破碎模型

传统絮凝模型中假设絮凝体一旦形成就不会破碎,而在实际絮凝过程中常会出现絮凝体破碎现象,影响悬浮物的去除率和出水浊度. Spicer 等^[20]认为,絮凝体成长主要经历3个阶段:(a)最初以絮凝体的成长为主,颗粒聚结成絮凝体,其粒径迅速增长;(b)絮凝体形成粒径大而多孔的结构,此时在水流剪切力作用下容易发生破碎;(c)絮凝体成长与破碎相互平衡,絮凝体粒径分布趋于稳定。

Mühle^[21]认为紊流中絮凝体破碎与其粒径有关,且破碎形式有‘表面腐蚀’和‘大尺度破裂’2种.粒径比 Kolmogorov 微尺度 λ 小的絮凝体,受到黏性力作用,表面会被腐蚀,初始颗粒或微絮团从絮凝体表面剥落.而

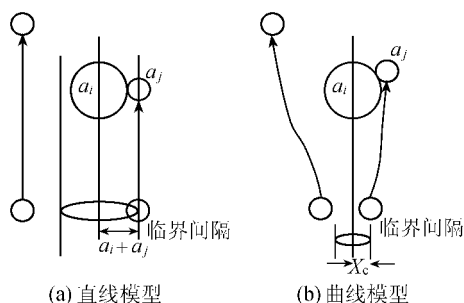


图1 差速沉降引起颗粒碰撞的直线和曲线模型

Fig.1 Rectilinear model for particle collision induced by differential sedimentation

比 λ 大的絮凝体容易变形,并在脉动压差应力的作用下发生大规模破裂,裂成大小相似的碎片.

Argaman 等提出的絮凝体破碎速率模型为^[22]

$$\frac{N_0}{N_t} = \frac{1 + K_A GT}{1 + K_B G^2 T} \tag{10}$$

式中: N_0, N_t ——絮凝池进、出口处水中颗粒的数量浓度, cm^{-3} ; K_A, K_B ——絮凝体聚集和破碎速率常数;
 T ——水在絮凝池中的停留时间, s. 该模型适用于简单的间歇式试验研究中^[23].

研究絮凝体破碎模型对混凝工艺运行条件控制有实际指导意义. 絮凝过程中只有形成粒径尺度合适、结合力强的絮凝体,才能抵抗在后续固液分离时出现的各种剪切力,以保证较好的出水水质. 随着非线性数学的发展,分形理论逐渐运用于各种絮凝体破碎模型中.

5 絮凝模型研究进展

近年来,分形理论被引进絮凝过程的研究中. 分形是指一类介于有序和无序、微观与宏观之间的中间状态,其外表特征一般是破碎、无规则和复杂的,而内部特征则具有自相似性和自仿射性^[24]. 研究表明,絮凝体是分形物体,具有包含颗粒和封闭水的多孔隙结构,而非 Smoluchowski 模型假设的“颗粒碰撞结合在一起后形成的絮凝体是密实的球体”^[1]. 随着分形理论在絮凝研究中的广泛应用,出现一系列分形模型,从絮凝体的生长、破碎,絮凝动力学等方面更好地完善了传统模型.

絮凝体分形生长模型主要包括 扩散控制模型(DLA 模型),反应控制聚集模型(RLA 模型),弹射凝聚模型(BA 模型),这 3 种模型又依据描述单个聚集体的生长和多个聚集体同时游走、相互碰撞的情况分为单体聚集和絮团聚集 2 种情况^[3,25-26]. Tambo 等^[27]通过试验和计算机模拟,提出铝盐絮凝体的密度函数和分步成长絮凝体模型. 在该模型基础上,王晓昌等^[28-29]提出促进致密型絮凝体生成的 2 个途径:降低絮凝体空隙率 ϵ 的脱水收缩模式和增加其初始颗粒数量 m 的逐一附着模式. 该模型的提出使形成致密絮凝体的絮凝工艺成为研究热点.

在絮凝动力学方面, Jiang 等^[30]研究了颗粒碰撞频率函数 β 与絮凝体尺寸、分形维数 D 的关系. Du 等^[31]在 Jiang 研究的基础上,提出颗粒直线碰撞下的聚合分形球体模型(CFS 模型). CFS 模型使碰撞频率函数表达式更适于数值模拟.

分形理论还被用于解释絮凝体破碎现象. Yeung 等^[32]用微观力学技术测定絮凝体的强度、破碎形式与分形维数之间的关系. 密实絮凝体(D 较大)会出现“表面腐蚀”现象,即微絮团会从絮凝体表面剥落. 松散絮凝体(D 较小),其最小横断面可位于絮凝体内任何位置,容易发生“大尺度破裂”. Higashitani 等^[33-34]在对二维和三维剪切流场下絮凝体变形与破碎过程研究后得到了相同的结论.

分形理论在水处理絮凝研究中渐渐得到应用与发展,并启发研究人员对絮凝机理与动力学过程的更新认识,然而大量的研究尚处于尝试性阶段. 以往研究均着眼于形态生成、分布与转化的表征等,对于絮凝体形态与结构的定量描述很少见. 因此,如何合理应用现代结构表征技术进行实验室与实际水处理条件下的分形结构与各种影响因素之间相互关系的研究,阐明水质化学、絮凝剂化学以及各种操作条件对絮凝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^[35].

6 结 语

通过不同的絮凝模型认识絮凝动力学致因、颗粒碰撞机理与运动轨迹、絮凝体破碎形式与破碎速率等,对水处理絮凝工艺过程有效控制非常重要. 本文所述模型中没有任何一个可以全面、完整地模拟出整个絮凝过程,大多数模型都是在一定约束条件下应用于某一理想的简单体系. 因此,对复杂的絮凝研究还有待进一步的深入. 随着絮凝理论与技术发展,以及分形理论的进一步成熟,将分形絮凝体的思想渗透入各絮凝模型中,絮凝动力学模型将在研究絮凝体密度和水流紊动强度影响、絮凝体成长与破碎过程关系以及有利于絮凝体形成和密实结构的工艺条件等方面有新的突破.

参考文献:

- [1] THOMAS D N, JUDD S J, FAWCETT N. Flocculation modelling: A review[J]. Wat Res, 1999, 33(7): 1579-1592.
- [2] HAN M Y, LAWLER D F. The (relative) insignificance of G in flocculation[J]. JAWWA, 1992, 84(10): 79-91.
- [3] 杨铁笙, 熊祥忠, 詹秀玲, 等. 黏性细颗粒泥沙絮凝研究概述[J]. 水利水电工程学报, 2003(2): 65-77.
- [4] CASSON L W, LAWLER D F. Flocculation in turbulent flow: Measurement and modeling of particle size distributions[J]. JAWWA, 1990, 63(8): 54-68.
- [5] CLEASBY J L. Is velocity gradient a valid turbulent flocculation parameter[J]. Jour Envir Engrg Div-ASCE, 1984, 110(E5): 875-897.
- [6] CLARK M M. Critique of Camp and Stein's RMS velocity gradient[J]. Jour Envir Engrg Div-ASCE, 1985, 111(E3): 741-754.
- [7] KRAMER T A, CLARK M M. Influence of strain-rate on coagulation kinetics[J]. Jour Envir Engrg Div-ASCE, 1997, 123(E5): 444-452.
- [8] CAMP T R. Flocculation and flocculation basins[J]. Trans ASCE, 1955, 120: 1-2.
- [9] SWIFT D L, FRIEDLANDER S K. The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow[J]. Jour Colloid Sci, 1964, 19: 621-647.
- [10] HUDSON H E. Physical aspects of flocculation[J]. JAWWA, 1965, 57(7): 885-892.
- [11] ANDREU-VILLEGAS R, LETTERMAN R D. Optimizing flocculator power input[J]. Jour Envir Engrg Div-ASCE, 1976, 102(E2): 251-252.
- [12] HANSON A T, CLEASBY J L. The effects of temperature on turbulent flocculation: Fluid dynamics and chemistry[J]. JAWWA, 1990, 82(11): 56-73.
- [13] 王绍文, 姜安玺, 孙喆. 混凝动力学的涡旋理论探讨(上)[J]. 中国给水排水, 1991, 7(1): 4-7.
- [14] 王绍文, 姜安玺, 孙喆. 混凝动力学的涡旋理论探讨(下)[J]. 中国给水排水, 1991, 7(4): 8-11.
- [15] 王绍文. 惯性效应在絮凝中的动力学作用[J]. 中国给水排水, 1998, 14(2): 13-16.
- [16] 詹咏, 王惠民. 往复隔板絮凝池边壁形状对絮凝反应的影响研究[J]. 给水排水, 2001, 27(1): 5-7.
- [17] 詹咏, 陆舟, 王志良. 涡旋水流对混凝沉淀效果影响的研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(2): 126-128.
- [18] LI X, LOGAN B E. Collision frequencies of fractal aggregates with small particles by differential sedimentation[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(4): 1229-1236.
- [19] LI X, LOGAN B E. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(4): 1237-1242.
- [20] SPICER P T, PRATSINIS S E. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state[J]. Wat Res, 1996, 30(5): 1049-1056.
- [21] MUHLE K. Floc stability in laminar and turbulent flow[C]//DOBIAS B. Coagulation and flocculation. New York: Marcel Dekker, 1993: 355-390.
- [22] 巴宾科夫. 论水的混凝[M]. 郭连起, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 137-147.
- [23] HAARHOFF J, JOUBERT H. Determination of aggregation and breakup constants during flocculation[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(4): 33-40.
- [24] MANDELBROT B B. 分形对象——形、机遇和维数[M]. 文志英, 苏红, 译. 北京: 世界图书出版公司, 1999: 125-129.
- [25] CHELLAM S, WIESNER M R. Fluid mechanics and fractal aggregates[J]. Wat Res, 1993, 27(9): 1493-1496.
- [26] 王峰, 李义久, 倪亚明. 分形理论发展及在混凝过程中的应用[J]. 同济大学学报, 2003, 31(5): 614-618.
- [27] TAMBO N, WATANABE Y. Physical characteristics of flocs—I: The floc density function and aluminium floc[J]. Wat Res, 1979, 13: 409-419.
- [28] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨——I: 从絮凝体分形构造谈起[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 257-262.
- [29] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨——II: 致密型絮凝体形成操作模式[J]. 环境科学学报, 2000, 20(4): 385-390.
- [30] JIANG Q, LOGAN B E. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25

(12) 2031-2038.

[31] DU G L,JAMES S B,LAURIE S G,et al. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories :a fractal rectilinear approach[J] . Wat Res,2000,34(7) :1987-2000.

[32] YEUNG K C,PELTON R. Micromechanics :A new approach to studying the strength and break-up of flocs[J] . Jour Colloid Interface Sci, 1996,184 :579-585.

[33] HIGASHITANI K,IIMURA K. Two-dimensional simulation of the breakup process of aggregates in shear and elongational flows[J] . Jour Colloid Interface Sci,1998,204 :320-327.

[34] HIGASHITANI K,IIMURA K,SANDA H. Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids[J] . Chemical Engineering Science,2001,56 :2927-2938.

[35] 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.

Research and application of flocculation kinetic models
for water treatment

ZOU Lin, CHEN Wei, WANG De-guan

(College of Environmental Science and Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract :An analysis is made on some flocculation kinetic models , including Smoluchowski model , laminar flow model , isotropic turbulent flow model , rectilinear model , curvilinear model , floc breakup model , etc . , as well as their characteristics and applicable conditions . It is pointed out that , with the development of fractal theory in the study of flocculation process , the application of the flocculation kinetic models will be greatly improved in the following aspects , including floc density measurement , influence of water flow turbulent intensity , the relationship between particle aggregation and floc breakup , and technical condition beneficial for the formation of compact structure of flocs .

Key words :water treatment ; flocculation ; kinetic model ; fractal