

水处理絮凝过程动力学的分形成长模型

邹琳,陈卫林,涛,汪德

(河海大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210098)

摘要 :为探究絮凝体微观形态结构、混凝机理及动力学过程 ,分析了传统絮凝模型的假设与试验结果相矛盾的问题 ,阐述了絮凝体分形生长模型、絮凝动力学模型和分形絮凝体破碎模型等典型絮凝分形模型的特点与应用条件 .絮凝体分形生长模型是研究形成结构致密絮凝体途径的基础 ,絮凝动力学模型的研究使颗粒碰撞频率函数更适于数值模拟 ,絮凝体破碎模型对混凝工艺运行条件控制 ,以及絮凝剂优选和絮凝设备优化等有实际指导意义 .絮凝模型拓展研究应以定量描述絮凝体的形态和结构为重点 .

关键词 水处理 ;絮凝过程 ;分形理论 ;模型

中图分类号 :TU991.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-1980(2008)02-0165-05

水处理絮凝过程的动力学特性是影响絮凝效果的重要因素 .近年来 ,随着分形理论在絮凝过程动力学研究中的应用 ,出现了一系列分形成长模型 ,从絮凝体生长、破碎和絮凝动力学等方面更好地完善了传统的絮凝模型 .

分形理论(fractal theory)产生于 20 世纪 60 年代 .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 .其外表特征一般是极其破碎、无规则和复杂的 ,而内部特征则具有自相似性和自仿射性^[1] .借助分形理论认识随机且无序的水处理絮凝过程是近年来的研究热点 ,在我国尚属起步 .为了探究絮凝体微观形态结构、混凝机理及动力学过程 ,本文通过传统絮凝模型假设与试验结果相矛盾问题的分析 ,根据典型分形成长模型特点、应用条件和分形理论建立起一系列模型 ,以其模拟结果指导絮凝工艺应用 .

1 问题的提出

传统的 Smoluchowski 模型假设颗粒是没有孔隙的实心球体 ,碰撞结合在一起后形成的絮凝体仍是密实的球体^[2] ,这显然与絮凝体是包含颗粒和封闭水在内的多孔隙结构的实际情况不符 .絮凝过程中 ,常会出现絮凝体松散和不易沉降等现象 ,影响水处理效果 .用分形理论及分形维数 D 描述颗粒与小絮凝体在不规则絮凝体结构内部的填充程度 ,能很好地描述和分析絮凝体结构的形成、絮凝体生长和破碎过程等 ,体现物理化学条件和水力条件等因素对絮凝过程的影响 .研究表明 ,絮凝体是分形物体 ,其空隙率 ϵ 是絮凝体粒径的函数 ,当絮凝体的粒径增加时 , ϵ 也随之增加^[2] :

$$\epsilon = 1 - SR^{D-3} \tag{1}$$

式中 : R ——絮凝体的特征长度 ; S ——常数 . D 是反映颗粒粒径与其密度之间关系的参数 ,通常在 1 ~ 3 之间 . D 值越大 , ϵ 越小 ,絮凝体越密实 ,反之亦然 .当 $D = 3$ 时 ,絮凝体相当于无空隙的致密球体(表 1) .

表 1 絮凝体分形维数 D

Table 1 Flocs fractal dimension D		
研究系统		分形维数 D
硫酸铁絮凝体 ^[3-4]	$d < 0.65 \mu\text{m}$	2.30
	$d > 0.65 \mu\text{m}$	2.80
黏土-硫酸铝絮凝体 ^[3-4]	硫酸铝剂量低	1.95
	硫酸铝剂量高	1.60
黏土-聚合氯化铝絮凝体 ^[3-4]	聚合氯化铝剂量低	1.97
	聚合氯化铝剂量高	1.70
氯化铁($d < 0.75 \mu\text{m}$)絮凝体 ^[4]		2.30
黏土-聚合氯化铝絮凝体 ^[4]		1.20 ~ 1.40
胶乳球体和硫酸铝絮凝体 ^[4]		1.50 ~ 1.90
胶乳球体和氯化钠絮凝体 ^[4]		1.40 ~ 2.00
滤池出水中絮凝体 ^[3]		1.73

注 : d 为粒径 .

2 絮凝体分形生长模型

絮凝体分形生长模型包括:扩散控制模型(diffusion limited aggregation,DLA 模型)、反应控制聚集模型(reaction limited aggregation,RLA 模型)、弹射凝聚模型(ballistic aggregation,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、相互碰撞情况分为两部分,即单体聚集和絮团聚集^[5-6]。这些模型适用于理想体系,而实际过程尤其是混凝过程中颗粒物的聚集大多为复杂分形以及多重分形结构^[7]。金鹏康等^[8]运用 DLA 模型对絮凝体的成长过程进行了二维模拟。模拟结果表明,分形维数 D 均随着模拟絮凝体尺寸的增大而减小,而絮凝体内部孔隙率则随着絮凝体尺寸的增大而增大。絮凝体孔隙率增加是絮凝体密度减小、结构松散以及分形维数降低的主要原因。

Tambo 等^[9]研究了絮凝体形态、密度和分形结构模型,并通过大量试验数据和计算机模拟分析,提出了铝盐絮凝体的密度函数和分步成长絮凝体模型(stepwise growth model of floc)。铝盐絮凝体的密度随其粒径的增大而减小,其密度函数为

$$\rho_e = \rho_f - \rho_w = \frac{a}{d_f^{K_\rho}}$$
 (2)

式中: ρ_e 、 ρ_f 、 d_f ——絮凝体的有效密度、密度和直径; ρ_w ——水的密度。系数 a 和指数 K_ρ 仅与铝离子投量和浊度的比值 R_{ALT} 有关。 D 与 K_ρ 的关系^[10-11]为

$$D = 3 - K_\rho$$
 (3)

在通常的投药量范围内, K_ρ 随 R_{ALT} 的增大而增大, $K_\rho = 1.0 \sim 1.4$,相应铝盐絮凝体分形维数 $D = 1.6 \sim 2.0$ (表 1)。

随后 Tambo 等^[9]根据 Sutherland 集团凝聚模型的基本构思(即絮凝体的成长过程是初始颗粒结成小的集团、小的集团再结成大的集团的分步成长过程),按图 1 所示的分步成长絮凝体模型将絮凝体成长过程理想化。假设^[9]:(a)各级集团的空隙率都是相同的,即 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n = \epsilon$ (b)每一级的颗粒都是由 m 个低一级的颗粒结合而成,得到絮凝体分形维数表达式:

$$D = 3 + 3\ln(1 - \epsilon) / \ln[m(1 - \epsilon)]$$
 (4)

因为 $1 - \epsilon < 1$,所以 $D < 3$,且 D 与絮凝体的成长级数 n 无关,仅与每一步参与结合的低一级颗粒个数 m 及空隙率

ϵ 有关。在分步成长絮凝体模型的基础上,Tambo 等^[9]提出了促进致密型絮凝体生成的 2 个途径:降低空隙率 ϵ 的脱水收缩(mechanical syneresis)模式和增加初始颗粒数量 m 的逐一附着(one-by-one attachment)模式。分步成长絮凝体模型的提出使形成致密絮凝体的混凝工艺成为研究热点。

谭万春^[15]应用计算机模拟技术,在二维空间内采用单体凝聚、集团-集团凝聚 2 种模型对颗粒凝聚过程进行模拟,得到了多种形态的絮凝体。通过改变黏附概率、黏附位置、颗粒数量与浓度、扩散系数和运动路径等模拟参数,考察了絮凝体分形维数、密度和孔隙率随模拟变化的影响规律,得到形成特定形态絮凝体的控制参数。在研究絮凝体结构时,应用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察絮凝体,将絮凝体分为絮粒、絮团和絮网 3 个不同生长阶段,通过颗粒结合位置符合正四面体的假设,建立了絮凝体结构模型。

3 分形理论在絮凝动力学研究中的应用

近年来,利用分形理论研究絮凝动力学取得了初步进展。Jiang 等^[16]认为传统的絮凝动力学模型建立在欧基里德比例关系之上,而絮凝体已被证实是分形物,因此需要修改传统模型。分形絮凝体($D < 3$)的粒径比欧基里德物体($D = 3$)大,因而前者碰撞频率较高,由此 Jiang 等^[16]结合分形理论提出新的颗粒碰撞频率模型,以探讨布朗运动、流体剪切与差速沉降等不同水流条件下的絮凝体特征。

Du 等^[17]在传统聚合球体模型(CS 模型,见图 2)的基础上,运用分形理论提出颗粒直线碰撞下的聚合分形球体模型(CFS 模型)(图 3),并假设(a)所有絮凝体都是由密实的初始颗粒组成(b)在特定系统下,CFS

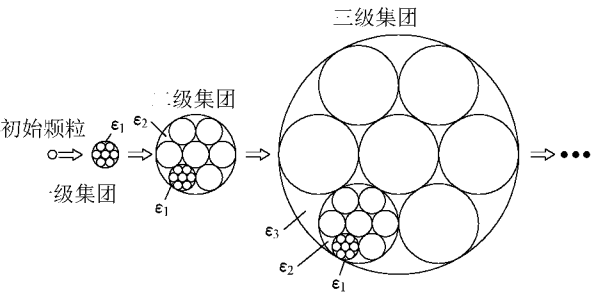


图 1 分步成长絮凝体模型
Fig.1 Stepwise growth model of flocs

模型中的絮凝体分形维数都是固定的,与絮凝体粒径无关 (c)当两絮凝体碰撞结合后,新生成絮凝体的分形维数与之前两碰撞絮凝体的分形维数一致.

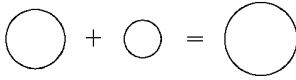


图 2 聚合球体模型

Fig.2 The coalesced sphere assumption

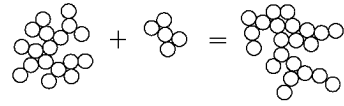


图 3 聚合分形球体模型

Fig.3 The coalesced fractal sphere assumption

CFS 模型下的颗粒碰撞频率表达式如下.

布朗运动:

$$\beta_{Br} = \frac{2kT}{3\mu} (V_i^{1/D} + V_j^{1/D}) (V_i^{-1/D} + V_j^{-1/D}) \quad (5)$$

流体剪切:

$$\beta_{Sh} = \frac{G}{\pi} V_0^{1-3/D} (V_i^{1/D} + V_j^{1/D}) \quad (6)$$

差速沉降:

$$\beta_{DS} = \begin{cases} \frac{g}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{-1/3} \frac{\rho_0 - \rho_w}{\rho_w} V_0^{1/3-1/D} (V_i^{1/D} + V_j^{1/D}) |V_i^{D-1/D} - V_j^{D-1/D}| & (2 \leq D \leq 3) \\ \frac{g}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{-1/3} \frac{\rho_0 - \rho_w}{\rho_w} V_0^{4/3-3/D} (V_i^{1/D} + V_j^{1/D}) |V_i^{1/D} - V_j^{1/D}| & (D < 2) \end{cases} \quad (7)$$

式中: β ——颗粒碰撞频率, cm^3/s ; V_i, V_j ——第 i, j 级颗粒的体积, cm^3 ; G ——速度梯度, s^{-1} ; V_0 ——初始颗粒的体积, cm^3 ; k ——玻兹曼常数, 本文取 $1.38 \times 10^{-16} \text{g} \cdot \text{cm}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$; T ——绝对温度, K ; μ ——流体的绝对黏度, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$; ρ_0, ρ_w ——初始颗粒和液体的密度, g/cm^3 ; g ——重力加速度常数.

若式 (5)~(7) 中 D 取 3, 则为传统 Smoluchowski 模型的颗粒碰撞频率表达式, 即絮凝体是无空隙致密球体. 该模型的提出改进了 Jiang 等^[16]的成果, 使碰撞频率函数更适合于数值模拟. 池年平等^[18-19]对此也进行了相关研究.

4 分形絮凝体破碎理论

絮凝过程中若出现絮凝体破碎现象, 细小颗粒或絮凝体碎片易从沉淀池中流出并穿透滤层而影响最终出水水质. Spicer 等^[20]认为, 絮凝体成长主要经历 3 个阶段 (a) 最初以絮凝体成长为主, 颗粒聚结形成絮凝体, 其粒径迅速增长 (b) 絮凝体形成粒径大而多孔的结构, 在水流剪切力作用下易发生破碎 (c) 絮凝体成长与破碎相互平衡, 其粒径分布趋于稳定.

Mühle^[21]认为, 紊流中絮凝体破碎与其粒径有关, 且破碎形式分为“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, 受黏性力作用表面会被腐蚀, 即初始颗粒或微絮团从絮凝体表面剥落下来, 而粒径比 λ 大的絮凝体易变形, 在脉动压差应力作用下会发生大规模破裂, 裂成大小相似的碎片.

Tambo 等^[22]通过铝盐絮凝体理论及试验的分析得出: 絮凝紊动搅拌强度增大, 絮凝体的最大粒径就减小. 絮凝体发生破碎的临界条件是令絮凝体破碎和结合的力相等, 由此, 在某一搅拌强度下的絮凝体最大直径 $d_{\max}$ 为:

$$d_{\max} = \begin{cases} K^* \varepsilon_0^{-1/1+K_\rho} & (d_{\max} \gg \lambda) \\ K \varepsilon_0^{-3/3+K_\rho} & (d_{\max} \leq \lambda) \end{cases} \quad (8)$$

式中: ε_0 ——单位体积内有效能量耗散率, $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; K^*, K ——常数. Tambo 等^[22]又提出絮凝体相对结合强度 (relative binding strength) 的表达式:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{-2/3} \left[\frac{d_{2-\max}^{(3+K_{\rho 2})}}{d_{1-\max}^{(3+K_{\rho 1})}} \right]^{2/3} \quad (9)$$

式中: σ_2/σ_1 ——絮凝体的相对结合强度; a_1, a_2 ——系数; 下标 1, 2——絮凝体 1 和絮凝体 2. 李冬梅等^[23]通过对光散射颗粒分析仪 (PDA) 动态监测结果的分析得到: 搅拌强度过高, 絮凝体间的结合键容易被强剪切力

打断形成散碎絮凝体,搅拌强度过低,絮凝体间的结合键较弱,在较长时间剪切絮凝条件下,絮凝体易破碎,粒径迅速下降。以上2种情况,絮凝体的分形维数都较低。

Yeung^[24]结合分形理论与絮凝体密度来解释絮凝体破碎现象,采用微观力学技术测定 $6\sim 40\mu\text{m}$ 的单个絮凝体,研究絮凝体的强度、破碎形式与分形维数之间的关系,认为:分形絮凝体形成有随机性,絮凝体中最小横断面(最容易发生絮凝体破碎的断面)的大小和位置也有随机性,絮凝体强度由最小横断面的大小和位置决定,而与其粒径无关,絮凝体是“表面腐蚀”还是“大尺度破裂”取决于最小横断面的位置。对于密实絮凝体而言(D 较大)“表面腐蚀”一般出现在周边,即在表面使初始颗粒或微絮团剥落下来要比在中间破裂简单得多;当絮凝体较松散时(D 较小),其最小横断面可出现在絮凝体内任何一个位置,即可能发生“大尺度破裂”。

Higashitani等^[25]对二维剪切流场下絮凝体变形与破碎过程的研究表明,破碎片中的平均颗粒数量 $\langle i \rangle$ 与流场强度 Γ 有关,即 $\langle i \rangle \propto \Gamma^{-D}$,分形维数 D 为1.8。絮凝体在流场中通过“大尺度破裂”破裂成更小的碎片。当絮凝体的分形维数相同时,其破碎形式就相同,这与Yeung等^[24]的研究是一致的。

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,提高后续处理效果。

5 结 语

a. 分形理论为准确描述和分析随机、无序的絮凝过程提供了一种新的方法,有助于解决试验结果与传统理论假设的矛盾,合理地解释絮凝体的几何特征与形态结构。

b. 依据分形理论建立一系列模型,有助于促进和启发对絮凝体微观结构、形态、混凝机理、动力学过程的深入探究。絮凝过程中颗粒物聚集过程不可避免地与其他过程相结合,故絮凝体结构大多数为复杂分形以及多重分形结构。絮凝体分形成长模型使形成致密絮凝体的混凝工艺倍受关注;在颗粒直线碰撞下的CFS模型使碰撞频率函数更适合于数值模拟;用分形絮凝体破碎模型研究絮凝体强度、破碎形式与分形维数之间的关系,对致密絮凝体形成、絮凝体强度等混凝工艺运行条件控制,以及絮凝剂优选和絮凝设备优化等有实际指导意义。

c. 现有的絮凝体观测技术还只是二维观测,仅能获得絮凝体投影结构和表面形态。发展实时观测絮凝体成长过程技术,研究开发微米级的分辨率对于絮凝体内部结构进行三维观察与定量分析^[6]非常必要。

d. 分形理论应用于絮凝过程的研究在国内尚处于起步阶段,研究主要集中于形态生成、分布与转化表征等,对絮凝体形态与结构等定量描述则少见。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] THOMAS D N, JUDD S J, FAWCETT N. Flocculation modelling: a review[J]. Wat Res, 1999, 33(7):1579-1592.
- [3] LI D H, GANCZARCZYK J. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(11):1385-1389.
- [4] KRAMER T A, CLARK M M. Incorporation of aggregate breakup in the simulation of orthokinetic coagulation[J]. Jour Colloid Interface Sci, 1999, 216:116-126.
- [5] CHELLAM S, WIESNER M R. Fluid mechanics and fractal aggregates[J]. Wat Res, 1993, 27(9):1493-1496.
- [6] 杨铁笙,熊祥忠,詹秀玲,等. 黏性细颗粒泥沙絮凝研究概述[J]. 水利水运工程学报, 2003(2):65-77.
- [7] 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.
- [8] 金鹏康,王晓昌,郭坤. 絮凝体的DLA分形模拟及其分形维数的计算方法[J]. 环境化学, 2007, 28(1):5-9.
- [9] TAMBO N, WATANABE Y. Physical characteristics of flocs- I. The floc density function and aluminium floc[J]. Wat Res, 1979, 13:409-419.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] TAMBO N, WANG X C. The mechanism of pellet flocculation in a fluidized-bed operation[J]. Jour Water SRT Aqua, 1993, 44(2):67

- 76.
- [13] TAMBO N ,WANG X C. Control of coagulation condition for treatment of high-turbidity water by fluidized pellet-bed operation[J]. Jour Water SRT Aqua ,1993 4(4) :212-222.
- [14] TAMBO N ,WANG X C. Application of fluidized pellet-bed technique in the treatment of highly colored and turbid water[J]. Jour Water SRT Aqua ,1993 4(5) :301-309.
- [15] 谭万春. 黄河泥沙絮凝形态学研究 :絮体生长的计算机模拟与絮体模型[D]. 西安 :西安建筑科技大学 ,2005.
- [16] JIANG Q ,LOGAN B E. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions[J]. Environ Sci Technol ,1991 , 25(12) :2031-2038.
- [17] 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.
- [18] 池年平. 基于分形维数絮凝检测指标的研究[D]. 重庆 :重庆大学 ,2006.
- [19] 陆谢娟. 絮凝过程形态学分析方法的应用[D]. 武汉 :武汉理工大学 ,2003.
- [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] MÜHLE K. Floc stability in laminar and turbulent flow[C]//DOBIAS B. Coagulation and Flocculation. New York : Marcel Dekker , 1993 355-390.
- [22] TAMBO N ,HOZUMI H. Physical characteristics of flocs :I . Strength of floc[J]. Wat Res ,1979 ,13 :421-427.
- [23] 李冬梅 施周 金同轨 ,等. 含沙高浊度水最佳絮凝条件的确定[J]. 水处理技术 ,2006 3(3) :15-18.
- [24] 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.
- [25] HIGASHITANI K ,JIMURA K. Two-dimensional simulation of the breakup process of aggregates in shear and elongational flows[J]. Jour Colloid Interface Sci ,1998 204 :320-327.

Flocculation kinetics incorporating fractal growth model in water treatment

ZOU Lin , CHEN Wei , LIN Tao , WANG De-guan

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

Abstract : In order to investigate the microscopic structure of flocs and the mechanisms and the dynamic process of coagulation , the contradictions between assumptions in traditional models and experimental results were analyzed , and the characteristics and application conditions of the flocs fractal growth model , flocculation kinetic model and flocs break-up model were presented. The stepwise growth model is a foundation of compact flocs formation study. The flocculation kinetic model makes particle collision equation easier to simulate. The flocs break-up model can help to optimize the operation , flocculant and equipment in the coagulation process. It is recommended that the quantitative description of the morphology and structure of flocs be the emphasis of further study of floc model.

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