

高浓度悬浊液絮体分形结构的发展变化研究

李冬梅¹, 金伟如², 王和平¹, 梅 胜¹, 谭万春³, 金同轨⁴(1. 广东工业大学 建设学院, 广东 广州 510643; 2. 深圳市水务(集团)有限公司 福田分公司, 广东 深圳 518031;
3. 长沙理工大学 化学与环境工程系, 湖南 长沙 410076; 4. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:以黄河泥沙为代表的高浓度悬浊液架桥絮凝实验研究表明,絮体结构具有分形特性。絮体的分形构造在从疏松多孔、开放的分枝状 DLCA 构造逐步演变到密实的最佳 RLCA 构造后,又开始呈现疏松脆弱结构的特征。絮体的最佳分形结构只能保持一段时间。絮体分形结构的发展变化规律可用参数“分维”来表征。利用“分维”作为定量控制工具以获取沉降性能与脱水性能良好的理想絮体构造。絮体分形结构还受含沙量、搅拌强度、搅拌时间等因素的影响。

关键词:高浓度悬浊液;分形构造;分形维数;发展演变

中图分类号: X131.2 ,TV149 ,TU991.22 ,O641 文献标识码: A 文章编号: 1001-692X(2005)03-0039-04

Study on Development and Evolution of Fractal Structures of Aggregates for High-Concentration Turbid Liquors

LI Dong-mei¹, JIN Wei-ru², WANG He-ping¹, MEI Sheng¹, TAN Wan-chun³, JIN Tong-gui⁴

(1. School of Construction, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China;

2. Futian Branch, Shenzhen Water Affairs (Group) Co., Ltd, Shenzhen 518031, China;

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China;

4. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Bridging flocculation settlement experiment for high-concentration turbid liquor (HCTL) represented by Yellow River sediments indicates that the structures of aggregates have a fractal property. Fractal structures of aggregates can change from a big size and loose and open-branching DLCA structure to a small size and minimum average void and compact optimum RLCA structure gradually, and then the fractal structures become loose and vulnerable again. The optimum fractal structure of aggregates will only have a certain lifetime. Development and evolution irregularity of fractal structures of aggregates can be characterized by the parameter 'fractal dimension D'. The 'fractal dimension D' can be used as a tool to obtain ideal structures of aggregates quantitatively, which has a better settling and dewatering behaviors. Fractal structures of aggregates are affected by raw turbidity of the liquor, stirring rates and stirring time, etc.

Key words: high-concentration turbid liquor; fractal structure; fractal dimension; development and evolution

许多实验现象及电镜照片研究表明^[1-3],絮体的结构及其形成过程具有分形特征。这种分形特性对调节颗粒污染物的传输与去除发挥着重要的作用,因此能否形成结构良好的絮体,在很大程度上影响着后续流程的运行工况、最终出水质量和成本费用。目前,对形成于架桥絮凝过程中的絮体结构的研究报道很少^[3-4]。笔者对以黄河高浊度水为代表的高浓度悬浊液投加阳离子高分子聚合物后形成的架桥絮体进行电镜扫描与显微摄像,采用沉降技术及计算机技术的图像分析,获取不同絮凝阶段絮体的粒径与结构密实性信息,以探讨具有相对开放结构的架桥絮体的絮凝机

理、结构发展演变过程及其分形特性。

1 实验

1.1 实验材料

泥沙取自黄河上游青铜峡,用广州市政管网水浸泡 1 周并间歇搅拌。贮备的 30 与 85 kg/m³ 的高浓度悬浊液是通过高速混合与稀释到给定的最终浓度而制备的。

阳离子型高分子絮凝剂 F04240SH(以下简称 CP)系法国 SNF FLOERGER 公司产品,为粉状水溶性聚合物,符合美国、欧洲饮用水标准。技术参数:分子量为 800 × 10⁴ ~ 1 000 × 10⁴;电荷密度(质量分数)为 5% ~ 10%;阳离子密度(质量分数)为 15% ~ 20%;CP 溶液质量分数为 0.05% ~ 0.10%,投加量为 10 mg/L。

1.2 实验步骤

收稿日期: 2004-07-13

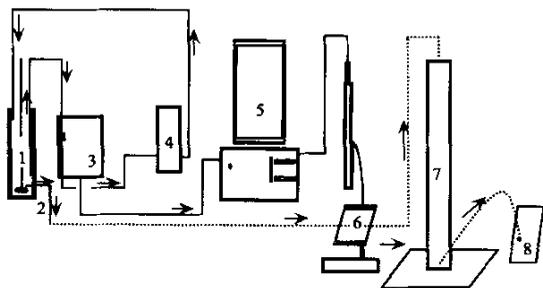
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50078043)

作者简介: 李冬梅(1972-),女,湖南娄底人,讲师,博士。

絮凝器皿为有机玻璃制方罐(100 mm × 100 mm × 200 mm),水样体积为1 L。搅拌桨是一个平板叶片(60 mm × 40 mm × 1 mm),其下端距方罐底部25 mm。将直径为5 mm的取样管安装在方罐内液面下一定深度处。实验时,将高浓度悬浊液引入方罐并在合适的速率下搅动,将CP溶液(质量分数为0.1%)用移液管吸至烧杯,于快速搅拌(300 r/min,速度梯度 $G = 235 \text{ s}^{-1}$)下向1 L水样中加入10 mL,持续快速搅拌10 s后转入慢速搅拌(120 r/min, $G = 69 \text{ s}^{-1}$),用脉冲光散射分析仪(PDA)计量悬浊液絮体粒径到达相对稳定态的时间。使用显微摄影仪、扫描电镜拍摄不同絮凝时间(10、50、180和600 s)及搅拌停止15 s后的絮体照片,并测试不同絮凝时间形成絮体的“分维”。

沉降实验在直径为3.12 cm的沉降柱中进行。柱内装有0.34 mol/L NaCl溶液。产生于烧杯实验装置中的泥沙絮体通过内径为5 mm的取样管进入玻璃载物皿(取样速度约为20 mL/min)稀释后在光学显微镜下观察并求出Stokes粒径(或动力粒径),然后轻轻地移入沉降柱。测量絮体在柱内的沉速(V_{∞})。待絮体到达沉降柱回收井底座后,慢慢地将柱推向侧边,将该絮体留在井内,使用显微摄影仪或在临界点干燥仪中干燥后,再使用喷金处理,用扫描电子显微镜进行观察和摄像,以确定絮体的形态学特征。

实验装置见图1。



1—搅拌机 2—取样管 3—PDA2000 4—蠕动泵;
5—计算机 6—显微摄影仪 7—沉降柱 8—絮体

图1 沉降实验装置

Fig.1 Experimental settling device

1.3 “分维”的确定

表1 不同絮凝阶段絮体形态学参数的变化

Table 1 Variation of aggregates morphology parameters at different flocculation stages

快速絮凝		慢速絮凝		平均有效 密度(ρ_e) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	平均孔 隙率(ϕ)	平均粒径 (d_{ST})/ μm	平均自由沉速 ($V_{\infty 1}$)($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D_2	D_3	粒径分布 方差(σ)
搅拌速率/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	时间/s	搅拌速率/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	时间/s							
			0	1.054	0.875 3	137.9	3.96	1.71	1.92	116.2
			50	1.275	0.809 8	120.2	3.91	1.79	1.99	102.4
300	10	120	180	1.449	0.727 9	113.1	4.34	1.83	2.15	94.5
			600	1.391	0.778 2	112.6	4.11	1.78	2.07	97.1

根据不同絮凝时间(10、50、180和600 s)拍摄的絮体照片及沉降实验数据,分别计算絮体的二维“分维” D_2 与三维“分维” D_3 ^[2]。

2 结果及讨论

2.1 絮体分形结构的PDA动态监测结果

絮体的分形结构可从PDA动态监测的R比值(R比值能间接反映泥沙悬浊液中颗粒的絮凝程度,并能评价悬浊液中平均颗粒(或絮体)粒径的相对大小)曲线间接得到体现(见图2)。快速絮凝期间,一旦将CP投入到高浓度泥沙悬浊液中,泥沙的絮凝速度将非常快,絮体粒径在10~15 s内即可到达峰值,此时泥沙颗粒的聚结作用占优势。但是,随着絮体粒径的不断增大,由于絮体分形结构形成而变得更加多孔而不坚实,抗剪切能力减弱而易于破碎,二者的综合作用结果使R指数在出现峰值后呈下降趋势,絮体结构发生了很大的变化。在慢速絮凝时间达600 s时,各种絮凝条件下的絮体粒径均已到达相对平衡态。

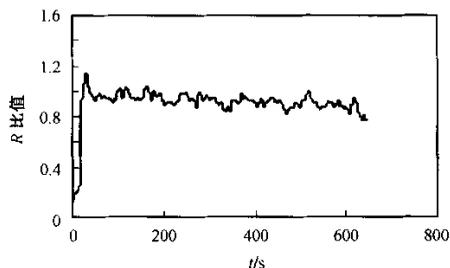


图2 R比值随絮凝时间(t)的变化

Fig.2 Ratio R versus flocculation time

2.2 絮体分形结构的发展变化特性

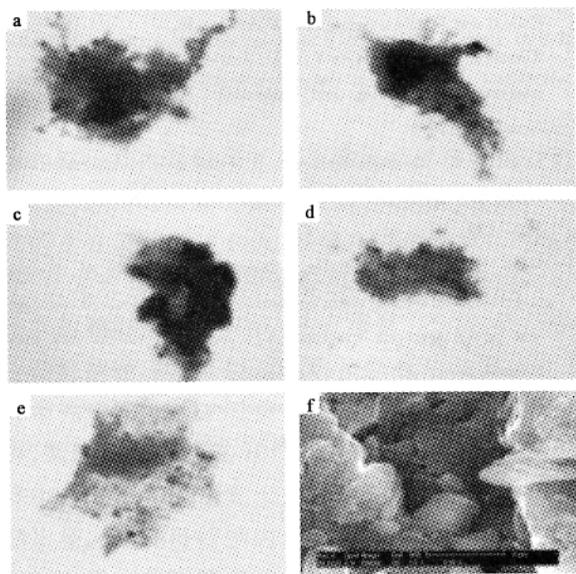
表1为原始含沙量 85 kg/m^3 的泥沙悬浊液经快速(300 r/min)搅拌10 s后转入慢速(120 r/min)搅拌,在不同的慢速絮凝时间下各形态学参数的变化情况。在絮凝时间为10、50、180、600 s时,絮体的“分维”首先呈增加趋势,增至某一数值后又以微小的幅度开始下降,停止搅拌后,絮体长大,“分维”进一步降低。整个絮凝阶段絮体分形构造的发展变化过程见图3(a)~图3(d)。

2.2.1 快速搅拌絮凝阶段

在快速絮凝阶段,一旦投入 CP,CP 链将迅速粘附到泥沙颗粒表面,然后试图继续向表面伸展,与颗粒的接触尽量达到最大,有利于得到链环和链端构象^[5]。此时,泥沙颗粒表面有大量的自由接触点,CP 链的活性很强,可成为泥沙颗粒的连接“骨架”(在图 3 中不可见),使大量的粒子迅速发生絮凝作用,悬浊液中絮体粒径瞬间(10 s 左右)到达最大值(见图 2)。快速絮凝阶段对絮体成长起主要作用的是 CP 链的架桥作用,形成的絮体孔隙率较大(见图 3(f)),密度小,沉降速率较低,平均粒径最大(见表 1,絮凝时间为 10 s)。“分维”较低($D_2 = 1.71, D_3 = 1.92$)。

2.2.2 慢速搅拌絮凝阶段

慢速絮凝阶段初期(絮凝时间为 50 s),由于结构相对较脆弱的絮体经受不住剪切流场作用,粒径较大的松散絮体开始破碎,粒径减小。另外,由于 CP 带有正电荷,它能通过电性中和的作用,使破碎后的絮体又吸引周围的小絮体及少量的原始泥沙颗粒;又由于絮体周围存在的剪切流场力使颗粒与絮体或絮体与絮体之间碰撞速率提高,它们之间互相渗透、互相吸引,在具一定活性的 CP 链的架桥作用下,破碎后的絮体结构变得更加紧密、结实,平均粒径减小(见图 3(b)和表 1)。“分维”不断提高($D_2 = 1.79, D_3 = 1.99$)。



a—絮凝时间 10 s (快搅结束时拍摄);

b—絮凝时间 50 s (慢搅过程拍摄);

c—絮凝时间 180 s (慢搅过程拍摄);

d—絮凝时间 600 s (慢搅结束时拍摄);

e—搅拌停止 15 s 后拍摄;

f—a 图的局部扫描照片(放大倍数为 5 000 倍)。

a~e 为絮体显微摄像照片(放大倍数为 180 倍)

图 3 不同絮凝时间的泥沙絮体分形结构照片

Fig.3 Microscopic micrograph of fractal structure of mudsands aggregates

在慢速絮凝阶段中期(絮凝时间为 180 s),絮体结构的密实程度为最佳,“分维”达最大值($D_2 = 1.83, D_3 = 2.15$)。此时,絮体孔隙率最小,粒度分布最集中,沉速最快(见图 3(c)和表 1)。这种最佳絮体结构只能保持一定的时间。这段时间将受到如下条件的限制:搅拌速率,搅拌时间,含沙量,泥沙表面积,泥沙与 CP 浓度比,CP 分子量,CP 链端到固体表面的吸附能和粒子之间的碰撞频率等。

当絮凝时间(600 s)较长时,CP 链的活性降低,在持续不断的剪切流场的作用下,絮体一直处于破碎、絮凝、再破碎、再絮凝的动态絮凝过程,从絮团上剥落下来的部分小絮体可能不再被吸附到絮团表面,絮体的平均 Stokes 球体粒径以微小的幅度降低(见图 2 和表 1)($D_2 = 1.78, D_3 = 2.07$)。再者,由于分形絮团具有一定的渗透性,不断有流体穿过絮团内部,使整个絮团的密实性受到影响(见图 3(d)),表现在絮体的“分维”也以微小的幅度减小。

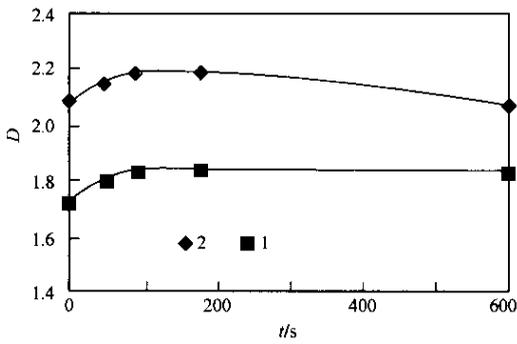
2.2.3 停止搅拌絮凝阶段

在停止搅拌后,笔者观察到有大量的中等粒径絮体出现,紧接着在异向絮凝情况下絮体生长到较大粒径(见图 3(e))表明混合絮凝阶段搅拌产生的剪切力能充分限制絮体生长。一旦去掉剪切场,在混合絮凝阶段形成的絮体相互间立刻扩散而进一步架桥絮凝形成更大的可以观察到的粒径。不过此时形成的较大粒径絮体的结构脆弱疏松,“分维”低($D_2 = 1.60$)。一旦发生振动,小絮体就从絮团上脱落下来,回到慢速搅拌结束后的状态。

以上结果表明:对于实际高浓度悬浊液处理工程的实施,合理控制絮凝阶段的快速与慢速搅拌时间很重要,否则絮体分形结构的最佳密实性将发生改变,影响絮体的沉降性能与后续的污泥脱水效果。虽然絮体的最佳结构还受其他因素的影响,如原始含沙量、搅拌强度、聚合物分子量、聚合物浓度等。

2.3 不同原始含沙量下的絮体分形结构的发展变化规律

图 4 表明,当悬浊液的原始含沙量为 30 kg/m^3 时,絮体的发展变化过程与原始含沙量为 85 kg/m^3 时基本一致。但原始含沙量较高时的絮体结构要密实些,表现在絮体的“分维”显著提高(见图 4)。正如 La Mer 模型^[5]与 Serge Stoll 计算机模拟^[6]的由覆盖面积确定絮凝速率一样,吸附到 CP 链上的颗粒数主要影响着絮凝速率,在某种程度上影响着絮体的结构。含沙量越高,絮凝速率越快,在 CP 链较强的架桥作用能与吸附能的共同作用下,颗粒与/或絮体能获取较多链的表面覆盖,形成的絮体孔隙率低,对应的“分维”也越高。



原始含沙量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) : 1—30 2—85

图 4 絮体“分维”随絮凝时间的变化

Fig.4 Relation between fractal dimension of aggregates and flocculation time

3 絮体分形结构的演变特性对沉速的影响

由于絮体分形结构一直处于发展变化过程,导致絮体的密实程度不断改变。絮体分形结构的变化规律引起自由沉速的变化规律用 Stokes 定律无法解释。在临界值 $D_3 = 2$ 的前后,沉速的变化规律完全相反(见表 1)。对 $D_3 > 2$ 的相当密实的絮体,当与该范围具有相同质量的较低“分维”的絮体相比时,由于二者经受着相同的重力,“分维”较大的絮体粒径较小,因而承受了较小的阻力而使沉速增加。当 $D_3 < 2$ 时,絮体的渗透性使得沉速显著增快,对平均密度较低的絮体,其沉速随着 D_3 的降低呈增加趋势。在这个区域,絮体是高度多孔的,絮体在沉降过程中所经受的流体阻力大大降低,沉速显著加快,与不渗透絮体相比,其沉速比按 Stokes 定律计算值平均要快 2~3 倍^[7]。

4 结论

a. PDA 动态监测结果能间接反映絮凝过程中絮体分形结构的真实变化过程。絮体构造由瞬间形成的“分维”较低的 DLCA 模式逐步过渡到“分维”较高的 RLCA 模式,最后趋于相对稳定构型。

b. 悬浊液中絮体的最佳分形结构发生在慢速絮

凝阶段的前期,此时的絮体结构最密实,沉速最快,“分维”最高。

c. 混合絮凝阶段搅拌产生的剪切力能充分限制絮体生长。在实际高浊水处理工程应用时,需合理控制絮凝阶段的快速与慢速搅拌时间,以获取沉降性能与脱水性能良好的理想絮体构造。

d. 絮体分形结构演变过程导致絮体内部渗透性显著不同,絮体沉速的变化规律用 Stokes 定律无法解释。当 $D_3 > 2$ 时, D_3 越大,絮体沉速越高;当 $D_3 < 2$ 时, D_3 越大,则絮体沉速越低。

e. 不同含沙量下絮体分形结构的发展变化规律基本相同。但悬浊液含沙量越高,絮体的分形结构越密实,“分维”提高越显著。

参考文献:

- [1] Biggs Simon, Habgood Michael, Jameson Graeme J, et al. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism[J]. Chem Eng J 2000, 80: 13 - 22.
- [2] 李冬梅, 金同轨, 梅胜, 等. 含沙高浊水架桥絮体的质量分形[J]. 中国给水排水 2004, 20(11) 52 - 54.
Li Dongmei, Jin Tonggui, Mei Sheng, et al. Mass fractal dimension of bridging flocculated aggregates in high turbid water with slit content[J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(11) 52 - 54.
- [3] 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.
- [4] Elimelich M, Gregory J, Jia X, et al. Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [5] La Mer V K. Rheological phenomena of clay soils in connection with the charge distribution on the micelles[J]. Discuss Faraday Soc, 1966, 42: 248 - 252.
- [6] Serge Stoll, Jacques Buffle. Computer simulation of flocculation progresses: the roles of chain conformation and chain/colloid concentration ratio in the aggregate structures[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998 (205) 290 - 304.
- [7] Li X Y, Logan B E. Settling and coagulating behavior of fractal aggregates [J]. Water Sci Technol 2000, 43(3/4) 253 - 258.