

高浓度悬浊液架桥絮凝分形体的形态学研究

李冬梅^{1,2}, 施周¹, 梅胜², 李志生², 金同轨³

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 广东工业大学 建设学院, 广东 广州 510006; 3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 对 85 kg/m^3 的黄河泥沙水进行了高浓度悬浊液架桥絮凝沉降试验, 考察了架桥絮凝分形体的形态学特性, 并用电镜观察了絮体构造。结果表明, 絮体结构及其形成过程具有分形特征; 参数“分维 D ”可用于定量表征分形絮凝体的形态学特性: ①絮体生长机制以 DLCA 与 RLCA 模式为主, 其生长模式从快速混合阶段的分枝状 DLCA 结构逐步向慢速絮凝阶段的密实 RLCA 构型演变; ②粒径分布在 3 个区域, 其曲线形状类似广义的正态分布, “分维”能定量确定絮体密实性与沉降特性达最佳时的粒径范围; ③分形结构的不断演变引起絮体内部渗透性显著不同, 分形絮体自由沉降规律不能用 Stokes 定律进行合理解释; ④在一定粒径范围内, 絮体有效质量密度与 Stokes 粒径存在双对数线性关系, 絮体的孔隙率是影响其密实性的主要原因; ⑤对相同含沙量的泥沙水絮凝时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成的无机混凝剂絮体结构与高分子架桥絮体分形结构相比, 具有絮体粒径小、结构脆弱, 能承受的剪切强度 G 值低等特点。

关键词: 高浓度悬浊液; 架桥絮凝; 分形絮凝体; 形态学特性; 分形维数 D

中图分类号: TU991.22 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)19-0095-05

Study on Morphologic Properties of Bridging Flocculated Fractal Aggregates for High Concentration Suspension

LI Dong-mei^{1,2}, SHI Zhou¹, MEI Sheng², LI Zhi-sheng², JIN Tong-gui³

(1. School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. School of Construction, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A high concentration suspension investigation was conducted on the Yellow River water with a silt concentration of 85 kg/m^3 , based on bridging flocculated settling experiments and SEM. The results indicate that the structure and formation process of the aggregates take on fractal characteristics, and fractal dimension D can be characterized into morphologic properties of fractal aggregates in quantity as follows: ① The growth mechanism of fractal aggregates is mainly of the diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) model and the reaction-limited cluster aggregation (RLCA) model. Their growth modes can change from an open-branching DLCA structure at the rapid mixing stage to a compact RLCA configuration at the slow flocculation stage; ② The data are distributed into three sized regions, the curve from the aggregates size distribution is similar to normal generalized distribution. The proper size distribution

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50078043); 广东工业大学博士基金资助项目(053024)

range resulted from the optimum compactness and settling characteristics can be obtained quantitatively by using the fractal dimension D ; ③ Continuous development and evolution of the fractal aggregate structures cause remarkably different permeate interior aggregates. The evolution irregularities of free sedimentation rates of fractal aggregates cannot be expressed by the Stokes Law; ④ Under a certain size limit, there is a linear correlation of the logarithm coordinates between effective mass density of aggregates and Stokes size. The porosity of a fractal aggregate is the main reason influencing the compactness of the aggregate; ⑤ When the aggregate fractal structure formed by the addition of an inorganic coagulant and a high molecular flocculant reach the optimum states with the same raw silt content, the floc of the former has a more frangible fractal structure, which can endure a lower G value of shearing strength.

Key words: high concentration suspension; bridging flocculation; fractal aggregates; morphologic properties; fractal dimension D

水处理系统中絮体的大小、形状、结构、沉降性能、密实性与强度等形态学特性,对颗粒污染物的传输与去除有着重要的作用,在很大程度上影响着后续流程的运行工况、最终出水水质和成本费用。有研究表明,絮体的结构及其形成过程具有分形特征。分形维数(简称分维)可用来描述和分析絮体结构的形成和“生长”^[1-4]。以黄河高浊度水为代表的高浓度悬浊液,常采用高价阳离子电解质或高分子聚合物混凝并沉淀分离。虽有文献提出用架桥絮凝过程的形态学特性来表征絮体结构的分形特征,但未曾对影响絮凝效果、沉降性能与脱水效果的各个形态学参数的变化规律进行系统研究。笔者以黄河泥沙水加入高分子絮凝剂所形成的架桥絮体为研究对象,采用沉降技术与图像分析技术,并结合絮体结构分形特性的表征参数“分维”随絮凝时间的变化规律,获取不同絮凝阶段分形絮凝体的形态学特征,以期得到粒度分布集中、结构密实,沉速快且脱水性能良好的絮体。

1 试验方法

1.1 试验材料与检测方法

泥沙取自黄河青铜峡,用市政管网水浸泡1周并间歇搅拌至泥沙颗粒均匀分散在水溶液中形成高浓悬浊液(含沙量为 85 kg/m^3),含沙量采用比重瓶(100 mL)置换法测定。泥沙粒度分布由英国马尔文公司产MS2000激光衍射粒度分析仪测定。

高分子絮凝剂(CP)采用分子质量为 $(8\sim 10)\times 10^6\text{ u}$ 的粉状阳型水溶性聚合物F04240SSH。由于CP易水解,故均当日或隔日配制,浓度为0.1%。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为10%,当日配制当日使用。

1.2 试验装置

试验装置见图1。

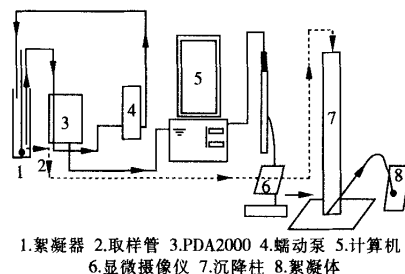


图1 沉降试验装置及流程

Fig. 1 Experimental settling device

絮凝器为有机玻璃制成,尺寸为 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 20\text{ cm}$,水样体积为1 L,内径为5 mm的取样管安装在液面下7 cm处,取样速度约 20 mL/min 。CP溶液在快速搅拌下迅速加入水样中,用脉冲光散射分析仪(Photometric Dispersion Analyzer, PDA)对整个絮凝过程进行动态监测。

沉降试验在直径为3.12 cm的沉降柱中进行。絮凝装置中产生的絮体通过取样管进入玻璃载物皿中,在显微镜下观察并求出Stokes粒径 d_{ST} ,然后测出单个絮体在沉降柱内的沉速,并将其置于临界点干燥仪中干燥后再经喷金处理用于电镜观察和摄像。

1.3 分维值的确定与形态学特性的表征方法

根据不同絮凝时间拍摄的絮体照片及沉降试验得到的数据,分别计算分形絮体的平面分维 D_A 与质量分维 D_V ^[1],由混凝、沉降试验数据与分维模型确定分形絮凝体的形态学特征。

2 结果与讨论

含沙高浊水架桥絮凝分形体的形态学特性可用

形态学参数如粒径、沉速、密度、孔隙率、絮体强度来表征。

2.1 絮体粒径的分布规律

粒径的大小直接影响着絮体的密实程度与沉降速度,而分维可定量确定絮体合适的粒径范围,图 2 是不同絮凝阶段分形体的粒径分布。

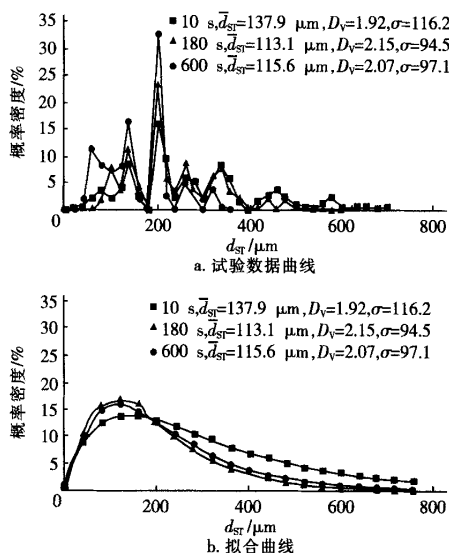


图 2 不同絮凝阶段分形体粒径分布

Fig. 2 Size distribution curves of fractal aggregates at different flocculation stages

图 2 显示不同絮凝阶段泥沙样品的粒径分布趋势基本一致,呈广义的正态分布,主要差异为粒径分布曲线的均值与均方差不同。由图 2 可看出,粒径分布呈现 3 个明显的区域:①粒径 d_{ST} 为 10 ~ 150 μm ,以“原粒子”与反应控制集团凝聚 (RLCA) 模式絮体为主体;②粒径 d_{ST} 为 150 ~ 300 μm ,以有限扩散集团凝聚 (DLCA) 与 RLCA 模式絮体为主体;③粒径 $d_{ST} > 300 \mu\text{m}$,以 DLCA 模式絮体为主体。

分形絮体结构形态见图 3。

电镜观察结果表明,快速絮凝 10 s 末的初始粒径主要处于第 3 区域 ($D_v = 1.68$),絮体具有足够开放的枝状结构;当絮凝时间在 10 ~ 60 s 或 > 300 s 时,粒径则处于第 2 区域,较长时间的剪切絮凝使絮体结构趋于密实;但剪切絮凝时间过长 (> 600 s) 时,部分密实絮体上的小絮粒或小絮体则被剥落而进入悬浊液,从而不能再与颗粒或小絮体紧密结合,而是较松散地连接或“挨”在一起,造成泥沙絮体形

态各异,主要表现为 DLCA 与 RLCA 构型;当絮凝时间合适时 (60 ~ 300 s),絮体结构密实,孔隙率下降,分维值较高,粒径主要处于第 1 区域。

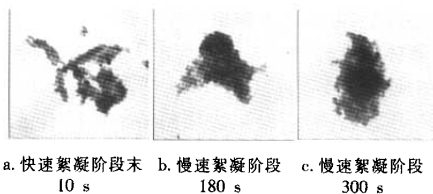


图 3 分形絮体结构形态显微照片 ($\times 60$)

Fig. 3 Microscopic micrographs of fractal aggregates structures (multiple 60)

絮凝阶段絮体形态学特征的演变在分维值逐渐升高至最高后又呈微小降低趋势中得到体现,这意味着絮体在较长时间的合适剪切流场作用下趋于密实。此外,结合图 2 可知,分维 $D_v > 2$ 时,粒径峰值的扩展范围较窄; D_v 值降低时,絮体平均粒径增大,粒径分布范围扩宽。在絮凝时间为 180 s 时 D_v 值最高,悬浊液中絮体粒度分布集中,粒径分布偏差最小 ($\sigma = 94.5$),絮体结构密实,具有较快的沉速,粒径大小最佳。这也反映出了剪切絮凝使分形絮体结构从高度开放逐步过渡到密实构型的过程,与从分形体性质预料的类似^[5]。

2.2 分形絮体的自由沉降特征

不同絮凝阶段絮体形态学参数的变化见表 1。

表 1 不同絮凝阶段絮体形态学参数的变化
Tab. 1 Variation of aggregates morphology parameters at different flocculation stages

絮凝时间 / s	平均自由沉降 / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	质量“分维” D_v	平均有效密度 $\rho_e / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
10	3.96	1.92	1 054
60	3.91	1.99	1 275
180	4.34	2.15	1 449
300	4.32	2.14	1 442
600	4.11	2.07	1 391

从表 1 可以看出,不同絮凝阶段絮体的自由沉降、密实性与分维值不同。这表明分形絮体的形态结构一直处于发展变化状态,这就导致了絮体内部渗透率的显著不同。自由沉降变化规律不能用 Stokes 定律进行合理解释。这是由于当 $D_v > 2$ 时,分维值越高则絮体越密实,从而粒径较小,使周围流体对其阻力较低,故沉速增加;而 $D_v < 2$ 时,絮体结构高度开放、多孔,分维值越高,密实度越大,则絮体在沉降过程中所受的流体阻力就越大,沉速变慢。国外研究者也有试验证明^[6],当比较对象具有相同

的质量、横截面积、初始粒子密度时,由无机微小球粒构成的分形体沉速比不渗透球体或可渗透球体计算的预测值要快 4~8.3 倍。

2.3 分形絮体的有效质量密度与孔隙率

絮体密度是表征絮体结构密实程度的一个非常重要的性能参数,对絮凝 180 s 所形成絮体的粒径及其密度进行测定,结果表明架桥絮体的有效质量密度 ρ_e 与当量粒径在双对数坐标上呈线性关系,结果见图 4。

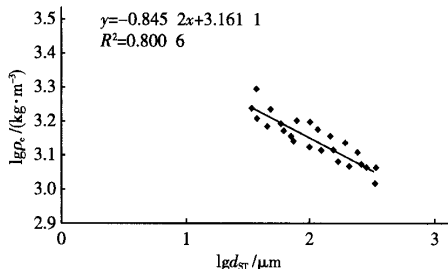


图 4 有效质量密度与 Stokes 直径的关系

Fig. 4 Relationship between efficient mass density and Stokes diameter

考虑到 d_{ST} 不同则 D_V 值不同,则有:

$$\rho_e = a \cdot d_{ST}^{(D_V-3)} \quad (1)$$

式中 a ——常数

D_V ——该值为 2.2~1.7

絮凝过程中泥沙絮体总是从瞬间生成粒径较大的且具有足够开放的结构逐步趋于密实构型,絮体分维值在絮凝过程的中间某一时段达到最高时,絮体结构的密实性达到最佳。

分形絮体内部结构见图 5。

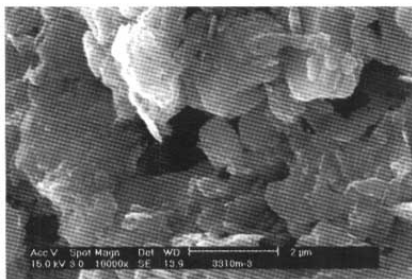


图 5 絮体“空腔”结构扫描照片 ($\times 10\,000$)

Fig. 5 Scanning electron micrograph of fractal aggregates “empty hole” (multiple 10 000)

由图 5 可以看出,絮体内部或絮体之间存在相当多的空隙,影响着絮体的结构形态,并降低了絮体

的密实度。Tambo & Wang 提出^[6],通过逐一脱水模式,改变絮凝条件能使絮体内部空隙水“甩”出去,降低絮体内部孔隙率,提高絮体的密度。在实际水处理工程中,可以改变剪切絮凝条件使絮体分形结构重组以获得密实性能良好的絮体结构。

2.4 分形絮体的强度

絮体的强度反映了絮体的抗破碎性能,它取决于粒子个数与粒子间键的强度,结构越密实则絮体越能承受较高的水力剪切作用。在相同含沙量 (10 kg/m^3) 原水中分别投加 CP 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 药剂,分别考察两种絮凝剂所形成泥沙分形絮体的强度。

结果表明,当絮体的分形结构达到最佳时,与 CP 所形成的絮体相比, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮体的水力剪切强度 G 值较低,絮凝时间较长,分形絮体分维 D_A 值也较大。这是由于 CP 链与泥沙粒子形成的架桥絮体粒径较大,CP 链成为颗粒与颗粒或颗粒与小絮体间的连接“骨架”所致。

絮体的扫描照片见图 6。

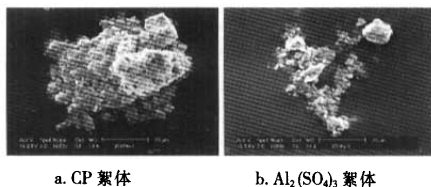


图 6 泥沙分形絮体形态学特性扫描照片 ($\times 1\,000$)

Fig. 6 Scanning electron micrograph of fractal structure morphology of silts aggregates (multiple 1 000)

由图 6 可知,CP 絮凝剂所形成的絮体主要以絮体—絮体的形式结合成网状构型为主,絮体内部孔隙率大且结合键牢固。而无机混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 所形成的絮体粒径较小,絮体内部颗粒与颗粒、颗粒与小絮体或小絮体之间疏松地“挨”在一起,絮团结构脆弱、孔隙率较低,这表明絮体内部的键能与作用能较弱,为促进颗粒与絮体在剪切流场作用下进一步紧密结合而不破碎,须降低 G 值和延长 t 值。

3 含沙量对絮体形态学特性的影响

在剪切流场作用下的分形絮凝体一直处于破碎、絮凝、再破碎、再絮凝的动态过程,整个絮凝阶段,絮体分维值首先呈增加趋势,至最大时絮体结构的密实程度最佳,悬浊液中絮体粒度分布集中,平均粒径最小,絮体自由沉速最快,静沉 20 min 后上清液的浊度也最低。但絮体的这种最佳分形结构只能

维持一段时间,当慢速絮凝时间较长(600 s)时,絮体分维值略有降低。在此基础上考察了不同含沙量下架桥絮体形态学特性的变化,结果见表 2。

表 2 含沙量对架桥絮体絮凝形态学特性的影响
Tab.2 Effects of silt content on flocculation morphologic properties of bridging flocculated aggregates

泥沙浓度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	絮凝时间/s	“分维” D_v
85	10	1.92
	60	1.99
	180	2.15
	600	2.07
50	10	1.89
	60	1.92
	200	2.08
	600	2.01
10	10	1.80
	60	1.86
	240	1.99
	600	1.91

由表 2 可知,当原水含沙量不同时,分形絮体结构的发展变化规律相似。但含沙量越高,对应的质量分维值也越高。这是因为絮凝速率主要受吸附到 CP 链上的泥沙颗粒数影响,含沙量越高则絮凝速率越快,在 CP 链较强的架桥作用与吸附作用下,颗粒与絮体的表面被较多的 CP 链覆盖,致使絮体孔隙率降低而产生较高的分维值。

因此,对于实际高浓度悬浊液的处理,“分维”特征参数可以用来定量表征絮体分形结构密实性达最佳的絮凝时间,可以反映出絮凝过程分形体形态学特征的发展演变规律,从而能合理控制絮凝操作条件,达到最佳混凝效果,获取沉降性能与脱水性能良好的密实絮体结构。

4 结论

① 分形絮体形态学特性可用絮凝形态学参数(如絮体的密度、孔隙率、粒径分布、自由沉速与絮体强度等)随参数“分维 D ”的变化规律定量表征。

② 絮体生长机制以 DLCA 与 RLCA 模式为主,其生长模式从快速混合阶段的分枝状 DLCA 结构逐步向慢速絮凝阶段的密实 RLCA 构型演变;不

同含沙量悬浊液的架桥絮体形态学特性变化规律相似,最佳状态下的絮体密实程度高,混凝、沉降与脱水性能最理想。

③ 粒径分布规律呈广义的正态分布,“分维”可定量确定分形絮体密实性与沉降性达最佳时的合适粒径范围。

④ 分形絮体构型的不断演变引起絮体内部渗透性显著不同,絮体自由沉降规律用 Stokes 定律不能合理解释。

⑤ 在一定粒径范围内,絮体有效质量密度与当量粒径存在双对数线性关系;孔隙率是影响絮体密实性的主要原因。在合适剪切强度下,分形体的最佳密实性与最高分维值同时出现。

⑥ 相同含沙量下无机混凝剂絮体与高分子架桥絮体分形结构达最佳时,由无机混凝剂生成的分形絮体粒径小、结构脆弱,能承受的剪切强度 G 值低,但小絮体内部较小的孔隙率产生了较高的质量分维 D_v 值。

参考文献:

[1] 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.
[2] Tang P,Greenwood J,Raper J A. A model to describe the settling behavior of fractal aggregates[J]. J Colloid Interface Sci,2002,247:210-219.
[3] 李冬梅,梅胜,金同轨,等. 黄河泥沙架桥絮体分形结构的动态演变研究[J]. 给水排水,2004,30(11):1-5.
[4] 李冬梅,施周,梅胜,等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响[J]. 环境科学,2006,27(3):488-492.
[5] Lech Gmachowski. Estimation of the dynamic size of fractal aggregates[J]. Colloids Surf A:Physicochemical and Engineering Aspects,2000,170:209-216.
[6] 王晓昌,丹保宪仁. 絮体形态学和密度的探讨——I:从絮体分形构造谈起[J]. 环境科学学报,2000,20(3):257-262.

E-mail:ldm108@163.com

收稿日期:2006-05-24