

黄河泥沙架桥絮凝聚集体的分形

李冬梅¹, 金同轨², 谭万春³, 梅 胜¹, 王和平¹

(1. 广东工业大学 建设学院, 广东 广州 510643; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 长沙理工大学 化学与环境工程系, 湖南 长沙 410076)

摘要:处理含沙量在 $20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ 以上的高浊度水, 必须采用高分子絮凝剂进行固-液分离。在这些工艺中架桥絮凝是最常见的颗粒凝聚机理。然而, 对有关架桥絮凝体的构造特性知之甚少。本文采用沉降技术并结合黄河泥沙架桥絮凝体的电镜照片, 对絮体分形特征进行了研究。从沉降实验数据求得稳定态泥沙絮体质量分维 $D_3 = 1.930 \pm 0.05$, 这表明絮体具有高度多孔的分形构造。运用分维模型及图像处理技术得到的二维分维值 D_2 证明, 如果假定所有的泥沙絮体在层流范围沉降, 则会低估了质量分维值。

关键词:黄河泥沙; 架桥絮凝; 阳离子高分子聚合物; 絮体结构; 分形; 沉降

中图分类号: X131.2, TV149; TU991.22; O641

文献标识码: A

文章编号: 0468-155X(2005)01-0073-06

1 引言

以黄河高浊度水为代表的高浓度悬浊液存在相当多的处理问题(尤其是其沉速低)。为加速其沉淀, 往往采用加入高价阳离子电解质或高分子聚合物进行混凝后去除。对含沙量在 $20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ 以上的高浊度水, 必须采用高分子絮凝剂^[1,2]。现行高浊度水给水设计规范及文献^[3]中都采用非离子型及阴离子型 PAM 为主。近年开始采用阳离子型絮凝剂^[3], 分子量 $M = 10 \times 10^4$, 处理效果较差。虽然近几年国内外均有分子量为数百万甚至达 2000×10^4 的产品, 但均未见使用于高浊度水处理的报道。经初步实验^[4], 投加较高分子量的高分子絮凝剂, 无论沉速还是沉淀后余浊, 效果远优于文献^[3]所述及的内容。

投加阳离子高分子絮凝剂进行架桥絮凝的目的是能产生用作特定用途特征的颗粒絮体。尽管架桥絮凝应用范围较广, 但与投加无机盐引起颗粒的凝结一样, 没有被很好地理解, 这无疑是因为架桥絮凝是一高度复杂的工艺^[5]。

许多年以来, 颗粒絮体结构从数学意义上讲是不可分类的。然而, 为了更好地理解且控制絮凝过程, 有必要获取这些信息。由 Mandelbrot 提出的分形数学理论能解释复杂的絮体结构^[6]。分形结构具有自我相似性与标度不变性。本文以黄河泥沙加入高分子絮凝剂形成的架桥絮凝体为研究对象, 从絮体的沉速、有效质量密度、干固体质量和形貌分析探讨了絮体的分形结构特征。

光散射技术已被众多的研究者用于探索絮体的分形特性。但其对于结构密实性的确定只适于小的、开放的絮体, 而架桥絮凝体粒径可能非常大。由于这些大粒径絮体的存在, 静电光散射可能变得不适用^[7]。

沉降是文献中用于描述絮体特征的另外一种技术^[8,9]。然而, 多年来关于流体流经絮体与它在沉降数据分析上的意义存在相当大的争论^[9,10]。Veerapaneni 和 Wiesner^[10]使用 Happel 模型和分形几何学概念广泛地模拟了絮体的渗透性是其径向距离的函数, 液体流经絮体的阻力随着分维值的增加而增加。

收稿日期: 2003-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50078043)

作者简介: 李冬梅(1972-), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为水处理理论与技术。

然而,对于一个给定的分维,发现液体流经絮体的阻力随着絮体粒径的增加而增加。对絮体与初始粒子的半径比大于 500 且分维大于 2 时,发现絮体经历了相同粒径的不可渗透球体所经受力的 95%。因此,对于大的及/或密实的絮体可以预料到有少量的液体流经它。本项研究采用沉降技术得到的絮体的分维值分析探讨了投加阳型高分子絮凝剂后黄河泥沙架桥絮凝聚集体的分形构造特征。

2 理论回顾

形成于任意过程的颗粒絮体通常是质量分形体,其质量 $m(R)$ 正比于幂律为 D_3 的絮体的半径 $R^{[11]}$

$$m(R) \propto (R)^{D_3} \quad (1)$$

式中 D_3 -质量分维,与物体的不规则程度或空间充填容量相一致,能表征絮体的密实性。

假定絮体呈球状且没有溶剂流经它,在层流区域对絮体建立如下的沉降关系^[7,11]

$$V_{\infty} \propto \frac{2r_0^2 g}{9\mu_L} (\rho_p - \rho_L) \left(\frac{R}{r_0} \right)^{D_3-1} \quad (2)$$

式中 V_{∞} 为絮体的终了沉速(m/s); μ_L 为流体介质的粘度(kg/m/s); g 为重力加速度(m/s²); ρ_L 为流体介质密度(kg/m³); ρ_p 为初始颗粒的密度(kg/m³); r_0 为初始粒子的半径(m)。点绘絮体的终了沉速与粒径于双对数坐标上,其斜率即为质量分维。

常见的絮体呈椭圆体形状。因此,有必要将椭圆体的尺寸转换成“当量球体”的直径絮凝,这个当量值即 Stokes 粒径或动力粒径^[8,12],它用测定絮体在流体介质中的沉速以换算成粒径值,比其他任何测定粒径的方法更能反映絮粒的基本动力学特性。这种当量球体与椭圆球有着相同的沉速。方程(2)是以 Happel 和 Brenner^[8] 的研究(用沉降分析法测定絮体的沉降速度来划分粒度分布)为基础,用来转换椭圆球的尺寸成当量球体的直径^[12]

$$d_{ST} = x \left[0.8284 + 0.168 \left(\frac{y}{x} \right) + 1.033 \times 10^{-2} \left(\frac{y}{x} \right)^2 - 1.264 \times 10^{-3} \left(\frac{y}{x} \right)^3 + 3.728 \times 10^{-5} \left(\frac{y}{x} \right)^4 \right] \quad (3)$$

d_{ST} 是当量球体直径, y 和 x 分别是垂直沉降方向的椭圆球絮体不再翻转时的投影面积对应的垂直与水平的最大尺寸。方程(3)对 $0.1 < y : x < 20$ 是有效的。

在许多工业状态中,初始粒子在粒径方面呈多分散性。因此,絮体的沉降方程最好根据有效质量密度 ρ_e 写出^[7,11,13]

$$V_{\infty}^2 = \frac{4d_{ST}g}{3\rho_L C_d} (\rho_e - \rho_L) \quad (4)$$

式中 C_d 是当量球体的阻力系数(与流体介质的粘度有关); ρ_e 为絮体的有效质量密度(即代表着絮体内部结构的密实程度,受初始粒子粒径、原始颗粒浓度、搅拌强度与时间、絮凝剂分子量与投加量等的影响)(kg/m³)。

使用上述方程式,絮体的有效质量密度 ρ_e 可从被测絮体的沉速和当量球体直径计算出来。根据下式与计算得到的 ρ_e 计算出絮体的干固体质量 $m(d_{ST})^{[13]}$

$$m(d_{ST}) = \frac{\pi d_{ST}^3 \rho_p (\rho_e - \rho_L)}{6(\rho_p - \rho_L)} \quad (5)$$

对于在层流区域内(雷诺数 $Re < 0.1$)沉降的物体,阻力系数能用 Stokes 定律^[13]来计算

$$C_d = 24 Re^{-1} \quad (6)$$

式中

$$Re = V_{\infty} d_{ST} \rho_L / \mu_L \quad (7)$$

在层流区域之外沉降的物体, Jiang 和 Logan^[14] 对 $0.1 < Re < 10$ 范围内阻力系数的计算提出了如下公式

$$C_d = 29.03 Re^{-0.871} \quad (8)$$

因此,雷诺数的计算决定了絮体在哪个范围内沉降。一旦使用方程(6)或方程(8)计算出合适的阻力系数,则絮体的有效质量密度可从方程(4)计算出来,从而使用方程(5)计算絮体的干固体质量。

3 实验

3.1 材料

泥沙取自黄河上游青铜峡,含沙量测定采用比重瓶(100mL)置换法。泥沙用广州市市政管网水浸泡 1 周并间歇搅拌,此时泥沙颗粒能均匀分散在水溶液中形成浓悬浊液。贮备的 85kg/m³ 和 30kg/m³ 的高浊度水是通过高速混合与稀释到给定的最终浓度而制备。

实验用泥沙的颗粒分析结果如下:

取一定量黄河泥沙样品,参照标准 ISO13320-1:1992(E)用激光粒度分布仪进行湿法样品粒度分布的测定,测得结果为:泥沙的直径平均粒径 $d(0.5) = 5.145\mu\text{m}$,体积平均粒径 $D[4,3] = 6.485\mu\text{m}$,表面积平均粒径 $D[3,2] = 3.144\mu\text{m}$,比表面积 $S_0 = 1.9082\text{m}^2/\text{g}$ 。

泥沙颗粒级配曲线见图 1。

试验用阳离子型高分子絮凝剂 F04240PWG(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、欧洲饮用水使用许可要求。技术参数如下:分子量为 800~1000 万;电荷密度为 5%~10%;阳离子度为 15%~20%;由于 CP 易水解,均为当日或隔日配制,配制浓度为 0.10%。

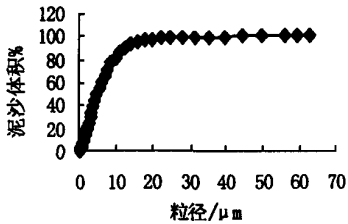


图 1 泥沙颗粒粒径的累计分布曲线

3.2 实验步骤

实验装置系统图如图 2 所示。

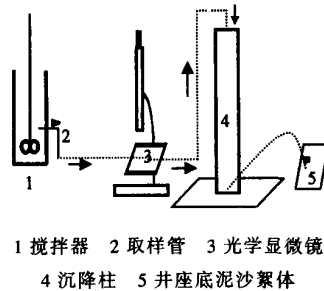


图 2 沉降实验装置

Fig.2 Device for sediment settling test

絮凝器皿为有机玻璃制方罐,尺寸为 100 × 100 × 200mm,水样体积为 1 000 mL。搅拌桨是一个平板叶片,尺寸为 60 × 40 × 1mm,距离方罐底部 25mm。直径为 5mm 的取样管安装在方罐内液面下一定深度处。典型的取样速度约为 20ml/min。CP 剂量范围:5~20mg/L。搅拌速率变化范围是:120~300rpm,搅拌时间为 10s~10min。

实验中,将泥沙悬浊液引入方罐并在合适的速率下搅动,将 CP 溶液(0.1%)用移液管吸至方罐,于快速搅拌下 300r/min(速度梯度 $G = 235\text{s}^{-1}$)向 1L 水样中加入一定量的 CP,快速搅拌持续 10s 后转入慢速搅拌 120r/min($G = 69\text{s}^{-1}$),从透光率脉动分析仪(PDA)读数反映出泥沙絮体粒径到达相对稳定态的时间,在絮体粒径到达相对稳定态时取样分析。

3.3 架桥絮凝体形态学特征

使用扫描电子显微镜观察泥沙絮体形态学特征。扫描时所用的干化泥沙絮体样品是在临界点干燥仪中干燥得到,样品经喷金处理后便可放在电镜载物台上观察与摄像。

3.4 沉降

沉降实验在直径为 3.12cm 的沉降柱中进行。沉降仪器由三个独立的部分组成:沉降柱、筛板、回收井底座(全部沉降距离为 20cm),能被套上与脱掉。柱内装有 0.34M(2%)NaCl 溶液(用来模拟黄河水的实际含盐量水质环境)。产生于方罐实验装置中的泥沙絮体通过内径为 5mm 的取样管进入玻璃载物皿,经 0.34M(2%)NaCl 溶液稀释后在光学显微镜下观察并求出泥沙絮体的当量粒径,然后将此絮体轻轻地移入沉降柱。测量出泥沙絮体在柱内的沉速为 V_s 。絮体到达回收井底座后,慢慢地将柱推向侧边,将该泥沙絮体留在井内,用于以后分析与扫描电镜实验。

3.5 分维的确定

根据拍摄的稳定态时的絮体照片,利用密度-密度相关函数基于计盒维数中的网格法理论计算经图像处理后的絮体的二维分维 $D_2^{[15]}$;根据式(1),将絮体 $m(d_{st})$ 与 d_{st} 沉降实验数据点绘在双对数坐标

系中,所得直线斜率即为三维分维 D_3 。

4 结果及讨论

4.1 稳定态泥沙絮体的分维值与阻力系数的修正

在絮凝到达相对稳定态时,假定絮体的所有粒径符合层流条件,应用方程(1)得到质量分维 $D_3 = 1.681 \pm 0.05$ (见图 3)。然而,使用分维模型密度 - 密度相关函数(网格法)通过图像处理计算稳定态时电镜扫描照片(如图 5a)的分维为 $D_2 = 1.824 \pm 0.05$ 。可以看出, D_2 值比 D_3 值大,显然一些架桥絮凝体的沉降状态并不符合层流标准 ($Re < 0.1$)。

图 4 给出了使用阻力系数 C_D 修正后的絮体的干固体质量与当量粒径数据。修正阻力系数后获得的质量分维 $D_3 = 1.930 \pm 0.05$ (见图 4 直线斜率)。因此,如果错误地假定所有的絮凝体的运动状态处于层流条件,那就会低估了质量分维值。在分析絮体的絮凝性能与沉降特性时将会产生错误的信息。

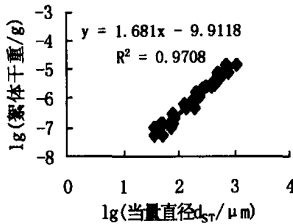


图 3 当 $Re < 0.1$ 时,泥沙絮体干质量与当量直径的函数关系

Fig.3 Dry solid mass of sediment aggregates versus equivalent sphere diameter when $Re < 0.1$

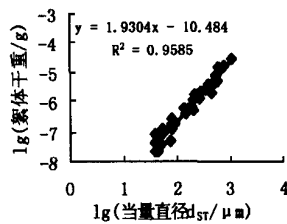


图 4 当 $Re \geq 0.1$ 时,泥沙絮体干质量与当量直径的函数关系

Fig.4 Dry solid mass of sediment aggregates versus equivalent sphere diameter when $Re \geq 0.1$

由于质量分维较低 ($D_3 = 1.930 < 2$ (欧氏空间平面维数)),反映了架桥絮凝体结构具有高度多孔的分形特性,絮体在沉降过程中将有流体介质流经架桥絮凝体。以 Veerapaneni 和 Wiesner^[10] 的研究结果为基础,一项简单的分析表明,架桥絮凝体会经受一种力,这种力是相同粒径不渗透球体所经受力的 0.875(为小的絮体)和 0.925(为大的絮体)倍之间。因此,对这里显示的数据,泥沙絮体的质量可能被过高估计,这将对较小的絮体更为重要。净余的结果是液体流过絮凝体可能造成质量分维的低估。

4.2 絮体分形结构于混凝与沉降性能的影响

絮体的分形结构可从电镜照片的微观结构说明。从图 5(b),图 5(d)可以看出,絮团之间存有相当大的空隙,形成大大小小的“空腔”,“空腔”的大小与分布影响着絮体结构形态。表面上看来很“密实”的絮团内部,还可能包围着相当一部分封闭水。封闭水的存在增大了絮团的总体积,从而降低了絮体的密度值。与快速搅拌时段形成的絮体相比,慢速搅拌阶段的泥沙絮团显得更加密实(图 5(b))。在稳定态到达之前,形成于早期的具有松散构造的泥沙絮体,随着碰撞次数的增加,不断生长、破碎、重组,逐步变得密实。然而,泥沙絮体的沉降速度却有所降低。这是由于泥沙絮体具相同尺寸时,较低分维(图 5c, $D_2 = 1.783$)的絮体比较高分维(图 5a, $D_2 = 1.824$)的絮体有更高的渗透性,会经受更低的拖曳力,因而沉降速度增加,这种变化规律用 Stokes 公式无法解释。国外研究者也有实验证明^[16],当比较对象具有相同的质量、横截面积、

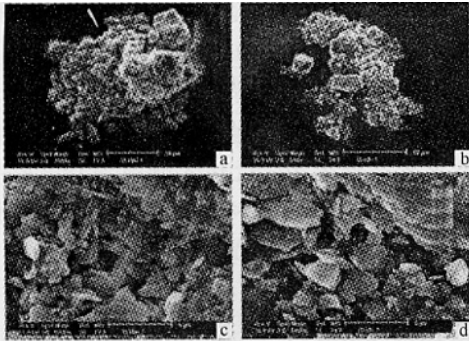


图 5 泥沙絮体分形结构扫描电镜照片

($G_1 = 69s^{-1}$,絮凝时间 10min. a.500X, b.5000X)
($G_2 = 235s^{-1}$,快速絮凝 10s. c.500X, d.5000X)

(G 表示速度梯度;X 表示放大倍数)

Fig.5 Scanning electron micrograph of fractal structure of sediment aggregates

($G_1 = 69s^{-1}$,flocculation time 10min.
magnification multiple a.500X; b.5000X)

($G_2 = 235s^{-1}$, rapid flocculation time 10s.
magnification multiple c.500X; d.5000X)

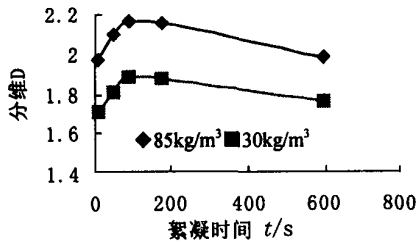
(G-velocity gradient; X-magnification multiple)

初始粒子密度时,由无机微小球粒构成的分形絮体的沉降速度比不可渗透球体或可渗透球体计算的预测值要快 4~8.3 倍(范围在 2~20)。沉降速度的这些差异可能是初始粒子在分形絮体内杂乱分布的结果。当分形絮体粒径增加时,絮团内部与絮团之间的空隙变得更大,可能允许更多的液体通过絮体内部,这种可能性比絮体内粒子均匀分布时的可渗透絮体所允许流过液体更大。与不可渗透或可渗透球体絮体的计算值相比,这些大孔隙使分形絮体单位横截面积上承受的阻力更小些。

分形体孔隙率随原始泥沙颗粒粒径增加而增加。更重要的是,分形絮体有一阶梯状质量分布,形成了这样的结构:在持续不断的剪切力的作用下,泥沙絮体从大而整个密度较低的絮体絮凝成为更密实填充的簇团。这些簇团间形成的大孔隙允许更大的内向流流过絮体,显著影响着絮体的沉降特性与混凝性能。

4.3 原始含沙量于絮体结构分形特性的影响规律

图 6 曲线表明,当悬浊液的原始含沙量为 30kg/m³ 时,絮体分形结构随絮凝时间的发展变化过程与 85kg/m³ 时基本一致。可以得出,含沙量在 20~30kg/m³ 以上的高浊度水的架桥絮凝体的分形特性很相似。但原水含沙量较高时的絮体结构要密实些,表现在絮体的质量分维值显著提高(见图 6)。正如 La



Mer 模型^[17]中的由覆盖面积确定絮凝概率一样,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。颗粒浓度越高,絮凝速率越快,在 CP 链较强的架桥作用能与吸附能的作用下,颗粒与/或絮体能获取较多的链的表面覆盖,形成的絮体孔隙率低。由于链与颗粒数的粘附概率 α 值及架桥作用存在着限值,架桥絮凝总是产生具有一定孔隙率的絮体,最后趋于相对平衡稳定的状态,分维值只有微小的降低。

图 6 不同原始含沙量下絮体质量分维随絮凝时间的变化曲线

5 结论

Fig.6 Relation between mass fractal dimension of aggregates and flocculation time at different raw sediment concentration

(1)沉降技术对于研究以黄河泥沙为代表的低浓度悬浮颗粒架桥絮凝体结构的密实性是极好的技术。从沉降实验数据计算得到的絮体干固体质量与当量球体直径的双对数坐标关系得到的质量分维,可用于表征泥沙絮体的分形结构特征。

(2)应用正确的阻力系数很重要。运用分维模型并结合图像处理技术得到的絮体图像的二维分维值 D_2 证明,如果假定所有的泥沙絮体在层流范围沉降,则会低估了质量分维 D_3 值,在分析絮体的絮凝性能与沉降特性时会产生错误的信息。

(3)稳定态时泥沙絮体质量分维 $D_3 < 2$,这说明表面上看起来“密实”的絮体内部存在相当大的空隙,这些大孔隙允许更大的内向流流过絮体,使分形絮体单位横截面积上承受的阻力更小些,这也是分形絮体的沉速较坚实球粒的沉速要大得多的原因所在。

(4)由于絮体分形结构形成,不同分维值导致絮体内部渗透性显著不同,因而引起絮体沉速的变化规律用 Stokes 定律无法解释。

(5)原始含沙浓度不同时形成的絮体分形结构的发展变化规律基本相同。但原始泥沙颗粒浓度越高,絮体的分形结构越密实,渗透穿过絮团内部的流体介质质量减少,分维显著提高。

参考文献:

[1] 陈保平,金同轨.高浊度水处理时聚丙烯酰胺投量与水中泥沙表面积关系的研究[J].西安冶金建筑学院学报,1985,(2):46-57.

[2] 傅文德主编.高浊度给水工程[M].北京:中国建筑工业出版社,1994.

[3] 费渭泉.用阳离子混合型 CP 混凝剂处理高浊度水的研究[J].给水排水,1998,24(4):54-58.

[4] 张建锋,金同轨,王华军.不同类型 CP 絮凝剂处理高浊度水的沉淀浓缩性能的比较.中国给水五十年回顾[M].北京:中国建工出版社,1999,123-126.

- [5] B.M.Moudgil, S.Behl. in: K.A.Matis (Ed.). Flotation Science and Engineering, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [6] B.B. Mandelbrot. The Fractal Geometry of Nature, W.A. Freeman, San Francisco, CA, 1982.
- [7] Sharna M. Glover., Yao-de Yan., Graeme J. Jameson et al. Bridging flocculation studied by light scattering and settling[J]. Chemical Engineering Journal 80(2000):3 – 12.
- [8] R.Hogg., R. C. Klimpel., D. T. Ray., in: B. M. Moudgil, P. Somasundaran (Eds.). Flocculation, Sedimentation and Consolidation, Engineering Foundation Conference, The Cloister, Sea Island, GA, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1986.
- [9] S.A.Veerapaneni., M.R.Wiesner. Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability, J. Colloid Interface Sci. 177 (1996):45 – 57.
- [10] D.N. Sutherland., C.T.Tan. Sedimentation of a porous sphere, Chem. Eng. Sci. 25 (1970):1948 – 1950.
- [11] P.Tang., J.Greenwood., J.A.Raper. A Model to Describe the Settling Behavior of Fractal Aggregates[J]. J. Colloid Interface Sci. 247, 210 – 219(2002).
- [12] 许保玖. 给水处理理论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [13] J. Happel., H. Brenner. Low Reynolds Number Hydrodynamics, 2nd ed, Noordhoff International Publishing, Leyden, 1973.
- [14] Q.Jiang., B.E.Logan. Fractal dimensions of aggregates determined from steady – state size distributions [J]. E.S&T, 1991, 25 (12):2031 – 2038.
- [15] 李冬梅, 谭万春, 黄明珠, 等. 絮凝体的分形特性研究[J]. 给水排水, 2004, 30(5):5 – 9.
- [16] X.Y.Li & B.E.Logan. Settling and coagulating behavior of fractal aggregates [J]. Water Science & Technology. 2000, 42(3 – 4):253 – 258.
- [17] La Mer, V.K., Rheological Phenomena of Clay Sols in Connection with the Charge Distribution on the Micelles[J]. Discuss. Faraday Soc. 1966, (42):248 – 257.

Fractal dimension of bridging flocculated aggregates for Yellow River sediment

LI Dong-mei¹, JIN Tong-gui², TAN Wan-chun³, MEI Sheng¹, WANG He-ping¹

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

2. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology,

Xi'an, 710055, China; 3. School of chemical and environmental engineering, Changsha

University of Science & Technology, Changsha, 410076, China)

Abstract: For high-turbidity waters with up to 20 ~ 30 kg/m³ of sediment, one must use high molecular weight polymeric flocculants to separate solid from liquid. Bridging flocculation is the most common particle aggregation mechanism in these processes. However, there is little knowledge about the structure formation of the aggregates. This paper describes the characteristics of fractal structure of bridging flocculated aggregates by using settling technique integrating with SEM photographs of Yellow-River sediment flocs. For bridging flocculated aggregates of Yellow-River sediment at the steady-state, the value of mass fractal dimensions D_3 calculated from the settling experimental data is 1.930 ± 0.05 which indicates higher porosity and larger impermeability of fractal structures of aggregates. By using fractal model integrated with photographic technology, one can obtain a fractal dimension value D_2 in a two dimensions space. The value of D_2 proves that an underestimated fractal dimension value if laminar flow is wrongly assumed to apply to all aggregates.

Key words: Yellow-River sediment; bridging flocculation; cationic high molecular weight polymer; aggregate structures; impermeability; fractal dimension; settling