

颗粒形态与异向聚沉速率

——凝形态学的动力学研究之一^①

蒋展鹏 傅 涛 杨志华 祝万鹏^②

(清华大学)

Tu 991.22

摘 要

从经典凝理论出发,对高岭土、凹凸棒土、聚苯乙烯乳胶等三种不同形态的胶体体系,进行了大量的聚沉实验。在理论计算与实验结果对比分析的基础上,对颗粒的作用半径与等效半径进行了较为细致的分析,证实了经典凝理论对球形颗粒聚沉动力学的偏差,并找出形态因素影响异向聚沉反应速率常数的根据。

1 经典凝理论中的聚沉动力学

随着工农业生产发展对水需求量的日益增长,水处理技术及其凝理论得到了深入的研究,凝形态学(Flocculation Morphology)作为一个新的分支学科也在不断地发展完善^[1,2],它为凝技术的研究开辟了一条新路子。近年来凝形态学的研究多在于水中颗粒,凝剂水解产物以及矾花的形态对凝影响的观察与归纳,而形态对凝动力学的影响及其理论依据则研究很少。本文着重讨论凝形态学的动力学问题。

在凝过程的聚沉动力学中,根据聚沉作用的内在决定因素的不同,一般分为异向聚沉和同向聚沉两类^[3,4]。异向聚沉作用是由于胶体颗粒间的 Brown 运动所导致的相互碰撞而产生;同向聚沉作用则是由于胶体颗粒间的速度梯度产生相互碰撞而引起。由于颗粒的 Brown 运动无时不有,在同向聚沉的同时伴随着异向聚沉。所以讨论同向聚沉作用的时候,一般是将

此时的异向聚沉作用小到可以忽略的情况。本文讨论的是异向聚沉作用,有关同向聚沉作用与胶体颗粒形态的关系将另文讨论。

用电解质聚沉胶体时一般有两种聚沉方式,即当电解质浓度没有足够大时,颗粒间的碰撞效率 α (造成粘附的碰撞数与总碰撞数之比) < 1 称为慢速聚沉;当电解质浓度足够大时, $\alpha = 1$ 称为快速聚沉。本文所研究的聚沉均属于快速聚沉,其 $\alpha = 1$ 。

在经典的凝动力学理论中,以均匀球形颗粒假设为基础,从 Fick 第一定律出发,得到异向聚沉动力学公式^[5]:

$$-dN/dt = 16\pi RDN_0 \quad (1)$$

式中 N_0 ——胶体的初始颗粒数

R ——球形颗粒的半径

D ——颗粒的扩散系数

对于所假设的球形颗粒,扩散系数 D 有如下关系:

$$D = \frac{k_0 T}{6\pi\mu R} \quad (2)$$

① 本研究为国家自然科学基金项目

② 本校 92 届毕业生俞军参加了部分实验工作

式中 k_0 ——玻尔兹曼常数

T ——体系绝对温度

μ ——动态粘度

将式(2)代入式(1)得:

$$-dN/dt = \frac{8k_0T}{3\mu} N^2 \quad (3)$$

于是异向聚沉反应速度 k

$$k = 16\pi RD \quad (4)$$

$$\text{或} \quad k = \frac{8k_0T}{3\mu} \quad (5)$$

$$\text{即} \quad -dN/dt = kN^2 \quad (6)$$

从式(5)可以看出,异向聚沉反应速率常数是与颗粒粒径无关的量,这是以球形颗粒的假设为基础的结果。但是实际情况并非这样,本文将从不同形状的非球形颗粒间的异向聚沉,深入讨论形态因素对它的影响。为了方便首先介绍文中常用的三个半径的概念:

a. 作用半径 R_0 ,指决定非球形颗粒之间相互碰撞几率的半径。由于胶体颗粒旋转 Brown 运动的作用,作用半径 R 通常指非球形颗粒的最大半径长度。

b. 体积径 r_0 ,非球形颗粒的体积径是指与其同体积的球形颗粒的半径,即文中粒径实验测得值。

c. 等效半径 R ,这是一个虚拟的半径,每一种非球形颗粒都同球形颗粒一样其存在的体系也具有一定的扩散系数,如果这个扩散系数对应一个球形颗粒的半径,则这个虚拟的半径就是这种非球形颗粒的等效半径。等效半径与扩散系数的对应关系: $D = k_0T/6\pi\mu R$

显然,对于球形颗粒以上三种半径的关系应为: $R_0 = r_0 = R$

2 实验

2.1 主要仪器设备

日立 S-450 型扫描电子显微镜

80XY-I 型超精度粒度分布仪

DBJ-621 型六联混凝搅拌机

CX-250 型槽式超声波清洗器

722 型分光光度计

2.2 实验方法与结果

2.2.1 胶体颗粒的形态观察

将高岭土、凹凸棒土、聚苯乙烯乳胶(Latex 乳胶)等三种样品分别溶于蒸馏水中,以超声波将其分散成 $1\mu\text{m}$ 左右较为稳定的胶体体系,用玻璃棒蘸少许于干净的盖玻片上,风干后镀金膜于扫描电镜下观察,见图 1,结果列于表 1。

表 1 观察结果

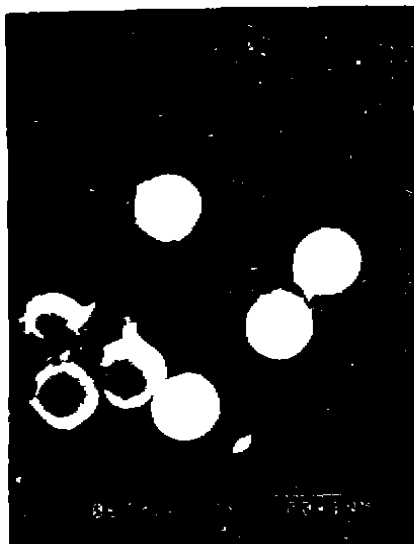
样品	形状	轴比(长轴之比)
高岭土	六边片状	4
凹凸棒土	长条状	10
Latex 乳胶	球状	1



高岭土



凹凸棒土



乳胶

图1 电镜照片

2.2.2 粒度分析

将分散好的三种样品在 80XY-Ⅱ 型超精度粒度分布仪上分析,测得三种颗粒体积径 v_0 , 见表 2。

表2 样品的粒度

样品	高岭土	凹凸棒土	Latex 乳胶
粒度粒度 ($2v_0$) (μm)	0.80	0.93	0.99

2.2.3 动力学实验

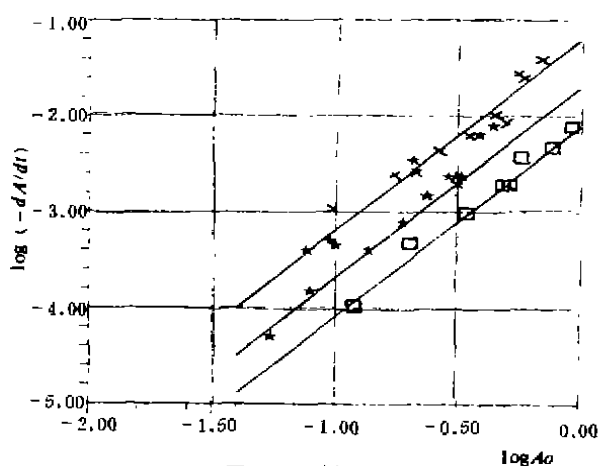


图2 双对数图

×凹凸棒土 ★高岭土 □乳胶

在分散好的不同浓度的三种样品中分别投加脱稳剂 (NaCl 溶液), 快速搅拌混合后静置, 求出在 $t=0$ 时刻的吸光度变化速度。见图 2, 方

法如下:

根据式 (6), 两边取对数得

$$\log\left(-\frac{dN}{dt}\right)_{t=0} = 2\log(N_0) + \log k' \quad (7)$$

由于颗粒数 (N) 与其吸光度 (A) 有着正比关系, 式 (7) 可变形为:

$$\log\left(-\frac{dA}{dt}\right)_{t=0} = 2\log(A_0) + \log k' \quad (8)$$

$$k = k' / n \quad (9)$$

式中 n ——比例常数

$$n = 500\left(\frac{C_2}{2C_1^2} - \frac{1}{C_1}\right) \quad (10)$$

式中 C_1 ——单个颗粒体系的光散射系数

C_2 ——两个颗粒相连体系的光散射系数

它们可以通过查阅光散射手册获得^[6]。

由式 (8) 知, $\log(-dA/dt)$ 对 $\log(A_0)$ 作图, 以斜率为 2 的直线拟合, 见图 2。由直线的截距可求得反应速率常数 k' , 进而求得真实反应常数 k , 结果列于表 3。

表3 异向聚沉反应速率 ($t=20 \pm 2$ s)

样品	截距 ($\log k'$)	反应常数 (k')	真实反应常数 ($k = k' / n \times 10^3$)
Latex 乳胶	-2.12	0.0076	1.13×10^{-17}
片状高岭土	-1.63	0.023	2.21×10^{-17}
凹凸棒土	-1.22	0.060	5.45×10^{-17}

3 形态因素对异向聚沉速率常数的分析

3.1 经典理论计算与实验结果的比较

根据式 (5) 知, 经典理论中异向聚沉速率常数是一个与粒径无关的量。

将 $k_0 = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $T = 293 \text{ K}$, $\mu = 1.03 \times 10^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}$, 代入式 (5) 得:

$$k = 1.05 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$$

将计算数据与表 3 中的实验数据比较得:

a. 经典理论中反应速率常数的计算值与粒径大小无关, 因而这三种样品的异向聚沉反应速率的大小均相等, 而实验值中可明显看出:

$$k_{\text{凹凸棒土}} > k_{\text{高岭土}} > k_{\text{乳胶}}$$

b. 实验值均大于相应的计算值。

可见颗粒的大小、形状等形态因素, 对异向聚沉反应速率常数有着较大影响。那么如何定量地表述这种影响呢?

3.2 形态因素对经典理论的修正

非球形颗粒在异向聚沉中, 形态因素对速

率常数的影响是通过作用半径(R_0)与等效半径(R)而起作用的。

3.2.1 等效半径

等效半径是一个关联体系扩散系数的量,由于非球形颗粒在体系中的移动方向可以与颗粒的三个垂直方向中的任一个平行,因此颗粒扩散系数可以有三个表达式:

$$\begin{aligned} D_1 &= k_0 / 6\pi\mu R_1 \\ D_2 &= k_0 / 6\pi\mu R_2 \\ D_3 &= k_0 / 6\pi\mu R_3 \end{aligned} \quad (11)$$

式中 D_1, D_2, D_3 ——三个不同方向的扩散系数

R_1, R_2, R_3 ——三个不同方向的等效半径

如果颗粒移动时无取向,总扩散系(D)可为其三个方向的平均值,即

$$D = \frac{1}{3}(D_1 + D_2 + D_3) = \frac{k_0 T}{48\pi\mu} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right) \quad (12)$$

与总扩散系数(D)对应的等效半径(R)有如下关系:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right) \quad (13)$$

为便于讨论,将所研究的颗粒看作一个旋转椭球体,则 $R_2 = R_3$,它相当于一个椭球平面绕自身的一个轴旋转而成的空间体。描述椭球体可用两个参数:旋转轴半径 $a = R_1$,最大旋转轴半径 $b = R_2 = R_3$ 。轴比 $J = a/b$,它可以表示颗粒偏离球形的程度。 $J = 1$ 即为球体; $J < 1$ 为长圆体,当 $J \ll 1$ 即 $a \gg b$ 时,可简化为棒状颗粒; $J > 1$ 为扁圆体,当 $J \gg 1$ 即 $a \ll b$ 时,可简化为片状颗粒。

Perrin 等曾从理论上导出旋转椭球体的阻力系数与轴比的关系^[7]。本文在它的基础上,利用等效半径 R 与阻力系数 f 的正比关系

$$f = 6\pi\mu R \quad (14)$$

得到等效半径与轴比的关系:

$$\begin{aligned} &\text{长球体(棒状)} (J < 1) \\ &\frac{R}{r_0} = \frac{(1 - J^2)^{1/2}}{J^{2/3} \ln \left[\frac{1 + (1 - J^2)^{1/2}}{J} \right]} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} &\text{扁圆体(片状)} (J > 1) \\ &\frac{R}{r_0} = \frac{(J^2 - 1)^{1/2}}{J^{2/3} \operatorname{tg}^{-1} (J^2 - 1)^{1/2}} \end{aligned} \quad (16)$$

式中 r_0 ——颗粒体积径

R ——颗粒等效半径

显然,对于球形颗粒 $R/r_0 = 1$ 。 R/r_0 值的大小直接反映出形态因素对等效半径影响的大小。

3.2.2 作用半径

根据体积径 r_0 及作用半径 R_0 的定义,通过体积转化的计算,可得两者的关系:

$$\begin{aligned} &\text{长圆体(棒状)} \\ &R_0/r_0 = J^{-2/3} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &\text{扁圆体(棒状)} \\ &R_0/r_0 = J^{1/3} \end{aligned} \quad (18)$$

3.2.3 反应常数分析比较

将等效半径(R)决定的扩散系数(D)代入式(4),得

$$k = \frac{8k_0}{3\mu} (R_0/R) \quad (19)$$

将式(15)、(16)、(17)、(18)分别代入式(19),得异向反应速率常数表达式:

$$\begin{aligned} &\text{长圆体(棒状)} \\ &k = \frac{8k_0 T}{3\mu} \left(\frac{\ln \left[\frac{1 + (1 - J^2)^{1/2}}{J} \right]}{(1 - J^2)^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} &\text{扁圆体(片状)} \\ &k = \frac{8k_0 T}{3\mu} \left[\frac{J \operatorname{tg}^{-1} (J^2 - 1)^{1/2}}{(J^2 - 1)^{1/2}} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} &\text{球体} \\ &k = \frac{8k_0 T}{3\mu} \end{aligned} \quad (5)$$

对式(20)、(21)、(5)作图 3,由图可以看出:

a. 同样轴比时, $k_{\text{扁}} > k_{\text{棒}} > k_{\text{球}}$ 。

b. 轴比趋于 1 时,三者趋于相等;轴比越大,三种样品的异向反应速率常数差别越大,见表 4。

由表 4 中的数据可以看出,通过混凝形态学理论计算所得结果基本与实验结果相符。实验证明了混凝形态学提出的颗粒形状必将对混凝动力学产生影响的观点具有一定的正确性,相对于经典的混凝理论有了新的提高。

4 结论

颗粒的形态因素对胶体的异向聚沉速率有

纤维球——砂滤料直接过滤的研究

周北海

王占生

全浩

Tu PP1. 24

(中日友好环境保护中心)(清华大学)(中日友好环境保护中心)

摘 要

介绍一种新开发的滤料,纤维球——砂双层滤料的试验概况。阐述不同的进水水质、滤料级配及滤速对直接过滤的影响。

1 前言

直接过滤由于省去了沉淀池和(絮凝池或接触池)污泥收集装置,水中悬浮物质等的去除均需在滤床内进行。因此,截泥能力大的滤料则是直接过滤运行成功的关键之一。

早期的滤池是以天然石英砂为滤料,砂子在水过滤领域中占有举足轻重的地位,后来有

了破碎的无烟煤粒和其它天然材料,也有使用椰子皮和水稻皮以及卵石和砂子的混合物作过滤材料。

由于深床过滤多采用下向流方式,上述颗粒滤料组成的滤床在用水进行反冲洗后,均存在“水力筛分”现象,不利于过滤,这是颗粒滤床的一大弱点。

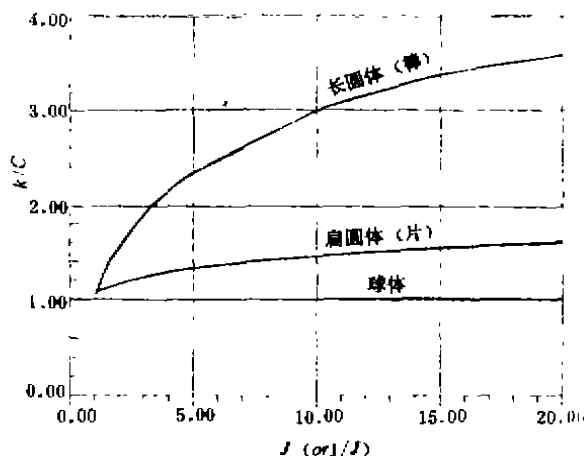


图3 不同轴比下反应常数

表4 异向反应速率常数计算值与实验值比较

样品	轴比	形态学计算值(s^{-1})	实验值(s^{-1})
Latex 乳胶(球)	1	1.05×10^{-17}	1.13×10^{-17}
高岭土胶体(片)	4	1.47×10^{-17}	2.24×10^{-17}
凹凸棒土胶体(棒)	10	3.26×10^{-17}	5.45×10^{-17}

较大的影响,经典理论对形态因素的忽略是不恰当的。混凝形态学从作用半径与等效半径出发,通过理论分析较好地将形态因素引入了混凝动力学之中,并得到了定量的关系。形态因素影响的大小可通过轴比来反映:轴比越大形态因素的影响越大;同样轴比下棒状颗粒较片状颗粒的影响为大。

5 参考文献

1. 汤忠红、蒋展鹏“混凝形态学——一条研究混凝过程的新路子”《中国给水排水》1987年, Vol. 3, No. 5
2. 巴宾科夫《论水的混凝》中国建筑出版社, 1982
3. 王果庭《胶体稳定性》科学出版社, 1990
4. 许保玖《当代给水及废水处理原理》高等教育出版社, 1990
5. 王琪《化学动力学导论》吉林人民出版社, 1982
6. Pagonis et. al《Table of light scattering function for spherical Particles》Detroit, Wayne State Univ. press, 1957
7. 陈忠琪、戴国光《胶体化学》高等教育出版社