# 混凝动力学方程的蒙特卡罗模拟

## 金鹏康<sup>1,2</sup>,刘 欢<sup>1</sup>,张 静<sup>1</sup>,王晓昌<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院、陕西西安710055:2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹),陕西西安710055)

摘 要:建立了蒙特卡罗方法求解 Smoluchowski 方程,该方法通过产生随机数序列,从概率密度函数出发进 行随机抽样,模拟颗粒的凝聚过程,同时记录特征量的模拟结果以得到问题的解.蒙特卡罗计算方法则是利 用计算机模拟离子碰撞情形,克服了有限差分法在体积分数较小时的上述弊端,并节省了大量运算过程和繁 冗的中间假设.研究结果表明在凝聚过程中,无论是布朗运动还是剪切力作用,颗粒的形态对其尺寸分布均 有较大的影响,分形维数越低,絮体尺寸分布越集中,小颗粒尺寸数目较多, 剪切力场下凝聚过程中的颗粒分 布受其影响尤为显著. 研究结果同时表明,布朗运动下颗粒尺寸分布受时间影响甚微,颗粒尺寸分布变化不 显著,而剪切力场下颗粒的粒径分布受时间影响甚大,随絮凝时间的延长,大颗粒尺寸所占的比例逐渐增加, 关键词:混凝;动力学方程求解;蒙特卡罗方法;分形

中图分类号:X703.5 文献标识码:A 文章编号:1006-7930(2008)03-398-05

1917 年,波兰物理学者冯、斯莫卢霍夫斯基(Marian Von Smoluchowski)基于扩散理论,提出了描 **试离散分布颗粒凝聚过程中的动力学方程**:

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{c} (i,j) n_i n_j - a n_k \sum_{i=1}^{c} (i,k) n_i$$
(1)

式中:i, j, k指不同尺寸的颗粒物:c为最大颗粒的尺寸:n为颗粒尺寸分布函数:(i, j)是颗粒尺寸为 i和;两颗粒的碰撞频率函数;为碰撞效率.

但随着混凝的进行,这种颗粒物的离散分布状态不复存在,颗粒粒径逐渐趋向于连续分布状态,因 此, 1966 年 Friedlander 和 Wang 在 Smoluchowski 的基础上,提出了颗粒尺寸连续分布的碰撞模型,其 方程如下:

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \left[ (v - v_1, v_1) n(v - v_1, t) n(v, t) dv_1 - n(v, t) (v, v_1) n(v_1, t) dv_1 \right]$$
(2)

式中:n(v,t)代表 t 时刻絮凝体的尺寸分布函数:v和  $v_1$  是颗粒体积:  $(v, v_1)$ 是体积分别为 v和  $v_1$ 两 颗粒的碰撞频率函数: 是碰撞效率.

关于 Smoluchowski 方程的求解方法可以归纳为两种<sup>[1-2]</sup>:一种是将方程转化成能够有解析解的形 式,从而得到近似的解析解:另一种是基于数学模型的矩方法(The moment method)和有限差分方法 (Finite Difference). 但就上述两种方法而言,产生的误差较多. 近年来,对混凝动力学方程的求解方法 发展方向为不进行直接的数值计算,而是对混凝本身的动力学过程进行模拟,在模拟颗粒混凝过程的同 时把相关参数记录下来,从而得到问题的解。这种方法也就是所谓的计算机模拟实验。从计算机模拟 所采用的方法来看,计算机模拟实验又可分为两种类型[34]:一种类型为随机模拟方法或统计试验方法, 又称蒙特卡罗方法(Monte-Carlo method);另一类是确定性模拟方法.在混凝过程中由于颗粒的凝聚 具有随机性[56],因此在进行模拟实验时所采用的方法多为蒙特卡罗方法[7]. 然而,由于混凝过程中颗 粒碰撞的随机性,形成的絮凝体形状也具有不规则性, 大量的研究结果表明,絮凝体具有分形构造特

**收稿日期**:2007-12-29 修改稿日期:2008-05-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20547001,50708088);陕西省教育厅专项科研基金资助项目(05J K233);高等学校博士学科 点专项科研基金(20040703006)

作者简介:金鹏康(1974-),男,陕西兴平人,博士,副教授,主要从事水和废水的物理化学处理技术研究.

征,其结构与传统概念的规则体系相差甚大<sup>[89]</sup>.因此,分形体系下混凝动力学方程的求解必然和传统 意义上的动力学方程求解具有很大的差异.本论文正是基于上述考虑,介绍了蒙特卡罗方法在混凝动 力学方程求解中的应用,以及蒙特卡罗算法计算过程中的相关特征,并采用蒙特卡罗方法对混凝动力学 方程进行了求解,分析比较了不同分形构造的絮凝体动力学特征.

Smoluchowski 方程的变量说明 1

#### 1.1 碰撞频率函数

引起混凝的动力因素有三种,即布朗运动、剪切力或紊流场、差异沉降. 这三种动力作用机制所形 成的混凝模式依然遵从方程的混凝基本方程,所不同的是影响混凝机制的碰撞函数 (v,v). 由于差异 沉降引起的混凝动力学在颗粒级别上和布朗运动以及剪切力作用下的颗粒级别相差较大,本论文中不 涉及差异沉降引起的混凝动力学方面的计算.

如前所述,由于混凝过程中形成的絮凝体具有分形构造特征,因此,传统意义上的碰撞频率函数和 分形体系下的碰撞函数必然存在显著差异.表1即为两种情形下布朗运动和剪切力下的颗粒碰撞频率 函数.

表 1 不同情形下碰撞频率函数		
140.	Brownian Motion	Fluid Shear
Euclidean Theory	$\frac{2kT}{3\mu}(v_{1}^{V3}+v_{j}^{V3})(v_{i}^{-1/3}+v_{j}^{-1/3})$	$\frac{G}{(v_{l}^{V3}+v_{j}^{V3})^{3}}$
Fractal Theory	$\frac{2kT}{3\mu}(v_{i}^{1/D}+v_{j}^{1/D})(v_{i}^{-1/D}+V_{j}^{-1/D})$	$\frac{G}{v_0^{(1-3/D)}} \left( v_1^{1/D} + v_j^{1/D} \right)^3$

表 1 中, T 为绝对温度(本文设定为 298 K); k 为玻尔兹曼常数;  $\mu$  为粘滞系数; G 为速度梯度; D 为 分形为数,其余符号同前.

1.2 变量说明

(1) 各尺寸颗粒的数目:用向量 N 表示各尺寸级别的颗粒数目,元素 N;表示尺寸级别为;的颗粒 的总数目. 用变量 *m* 表示系统中总颗粒的数目.

(2) 颗粒编号:用向量 M 表示颗粒编号:每个元素的值是颗粒的尺寸级别数:例如:第i个颗粒的 尺寸级别是"2",那么  $M_i$  的值为"2", 当  $M_i$  的值为"0"时,则认为此颗粒经过碰撞与其他颗粒发生凝聚 结合成新的颗粒而不存在了。由于所有颗粒在起始时刻都是一级颗粒,因此所有的元素初始值均为1. 设系统中向量 M 总共有 h 个元素.

(3) 颗粒体积: $l_i$ 表示颗粒的直径: $v_i$ 表示尺寸级别为;的颗粒的体积.

#### 蒙特卡罗算法说明 2

#### 2.1 混凝初始状态

(1) 系统是单分散系统,也就是说所有颗粒的尺寸大小都一样,都是一级颗粒,其它尺寸级别的颗 粒都是凝聚的结果.选择1000个颗粒进行计算,颗粒的直径选10微米.用公式表达如下所示.

$$N_1(0) = 1000$$
  $N_l(0) = 0$   $(l > l_1)$   $t = 0$ 

(2) 颗粒的尺寸级别都是 1, 即:  $M_i = 1$ , 系统中 M 的元素个数为 1 000.

(3) 颗粒总数目为1000,即:  $m = \sum_{l=1}^{N_l} N_l(0) = 1000 = N(0)$ 

(4) 为了比较容易的分析颗粒尺寸分布规律,通常用无量纲的颗粒体积 来表示:

 $= \frac{v}{2}$ 

## 式中:v(t)是 t 时刻颗粒的平均体积.

Yes

Yes

No

Change of parameters

Particle size distribuion of primary particles

Random producing Particle i,j and Calculationg

Producing a random number R between 0-1

 $R < \beta(i,j) / \beta_{max}$ 

1

 $t=t+\Delta t \ N \leq \frac{1}{2}N(0)$ 

Output results

蒙特卡罗方法计算框图

The computing flow chart of Monte-Carlo method

 $\beta_{\rm max}N(t)$ 

 $\Lambda t =$ 

No

No Change of parameters

图 1

Fig. 1

## 2.2 程序计算框图

400

混凝过程的程序计算框图如图 1 所示. 任意时刻 从 h 个编号的颗粒中随机抽取两个颗粒,颗粒的编号 为  $M_p$ 、 $M_q$  颗粒的尺寸分别为 i, j.  $M_p = i, M_q = j$ . 按 照表 1 计算两颗粒的碰撞频率函数  $(v_i, v_j)$ ,并计算 t 时刻的 max. 产生一个 0~1 之间的随机数,如果 R $<(v_i, v_j)/max$ ,认为体积分别为  $v_i$  和  $v_j$  的两颗粒发 生凝聚,产生体积为  $v_k$  的颗粒. 否则认为颗粒不会凝 聚. 当 t 时刻颗粒数目小于初始颗粒总数目的一半时 则认为混凝已经完全发生,程序运行结束.

## 3 模拟结果

## 3.1 蒙特卡罗计算方法与有限差分法分析比较

混凝动力学方程的有限差分法计算比较成熟,其 计算结果已被大量采用.为了验证本研究采用的蒙特 卡罗计算方法的正确性,将实验结果同有限差分法的 计算结果作了对比,见图 2. 从图 2 中可以看出,蒙特

卡罗计算结果和有限差分法的计算结果吻合比较好.二者比较大的出入是有限差分法在体积分数较小时,分布函数值较大.这一原因应该是有限差分法初期的假设以及初期颗粒离散程度较大的原因,这一结果也在其它研究中发现<sup>110]</sup>,而蒙特卡罗计算方法则是利用计算机模拟离子碰撞情形,克服了有限差分法在体积分数较小时的上述弊端,并节省了大量运算过程和繁冗的中间假设.



3.2 布朗运动下的模拟结果

图 3 为布朗运动作用下颗粒碰撞的蒙特卡罗模拟结果.在该条件下,考虑了具有不同构造特征的 絮凝体分布情况,即对具有不同分形维数的颗粒间的碰撞情况进行了分析计算.从图 3 中可以看出,在 布朗运动作用下,絮凝体的粒径分布呈现山峰形分布特征,在左侧该分布较右侧陡.而且,初始颗粒的 分形维数越小,无量纲尺寸分布图像越窄,分形维数越大,尺寸分布图像相对宽阔.这说明,当颗粒分形 维数比较小时,系统中的颗粒的尺寸大多集中在平均尺寸附近,也就是说系统中颗粒的尺寸分布比较均 一.反之,分形维数较大时,颗粒的尺寸分布相对来讲比较离散.

## 3.3 剪切力场下的模拟结果

7

图 4 为剪切力作用下颗粒碰撞的蒙特卡罗模拟结果.

同样,在该条件下,也考虑了具有不同构造特征的絮凝体分布情况.从图4可以看出,在剪切力场下的 颗粒粒径分布特征也呈现山峰形分布特征,但其分布较布朗运动分布宽泛,说明剪切力对颗粒间的凝聚 影响显著.而且,初始颗粒的分形维数越小,尺寸分布越 靠左,而且分布函数的下降趋势越迅速.这一结果说明 初始颗粒分形维数越小,小尺寸的颗粒占的份额较多,颗 粒尺寸分布比较集中,这一点和图3中的分析结果相类 似.

比较图 3、图 4 可以看出,无论是布朗运动,还是剪切 力场,颗粒形态对其粒径分布的影响是相同的,颗粒的分 形维数越小,即颗粒越疏松,其颗粒尺寸分布越集中,小 颗粒尺寸数目较多.大量的研究结果表明<sup>[11-13]</sup>,分形维 数越小,颗粒结构越松散,在动力作用下,易于破碎而难 于形成大的絮凝体,从而造成比较集中的粒径分布特征, 本研究的模拟结果也说明了这一现象.



3.4 不同絮凝时刻的絮凝体粒径分布规律



#### 图 5 不同时刻絮凝体的粒径分布情况



图 5 为布朗运动和剪切力场两种作用下不同时刻絮凝体粒径分布的蒙特卡罗模拟结果,其中图 5 (a)为布朗运动的模拟结果,图 5(b)为剪切力场下的作用结果. 从图 5 中可以看出,布朗运动下颗粒尺 寸分布受时间影响甚微,颗粒尺寸分布变化不显著,这应该与布朗运动的本身有关. 布朗运动主要作用 于微小尺寸的颗粒,当颗粒成长到一定大小布朗运动已不起主导作用. 但是图 5(b)说明,剪切力场对 颗粒的粒径分布随时间影响甚大:随絮凝时间的延长,大颗粒尺寸所占的比例逐渐增加. 这与实际的混 凝是相符合的.

4 结 论

论文建立了蒙特卡罗计算机模拟方法,对布朗运动和剪切力场下的混凝动力学基本方程进行了模 拟计算,可得到以下几点结论:

(1) 蒙特卡罗计算方法则利用计算机模拟离子碰撞情形,克服了有限差分法在体积分数较小时的 计算弊端,节省了大量运算过程和繁冗的中间假设,能够得到比较理想的模拟计算结果.

(2) 在剪切力场下的颗粒凝聚,分形维数越小,尺寸分布越靠左,而且分布函数的下降趋势越迅速. 这一结果说明初始颗粒分形维数越小,小尺寸的颗粒占的份额较多,颗粒尺寸分布比较集中.布朗运动 下的颗粒凝聚也具有上述特征,但是其影响较弱.

(3) 布朗运动主要作用于微小尺寸的颗粒,因此布朗运动下颗粒尺寸分布受时间影响甚微,颗粒尺 寸分布变化不显著;但是,剪切力场下由于水动力学的持续增加,颗粒的粒径分布受时间影响甚大,随絮 凝时间的延长,大颗粒尺寸所占的比例逐渐增加.

## 参考文献 References

[1] GOTOR M Z, ROSNER D E. Aggregate size distribution evolution for Brownian coagulation-sensitivity to an im-

proved rate constant [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274: 502-514.

- [2] MEIMAROGLOU D, ROUSSOS A I, KIPARISSIDES C. Part IV: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes. Acomparative study between Monte Carlo and the generalized method of moments [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 5620-5635.
- [3] TANDON P, ROSNER D E. Monte Carlo simulation of particle aggregation and simultaneous restructuring [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 213: 273-286.
- [4] KIM J W, KRAMER T A. Improved models for fractal colloidal agglomeration: computationally efficient algorithms [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 253: 330 349.
- [5] 王晓昌,金鹏康. 腐殖酸铝盐絮凝体的动态特性[J]. 环境科学,2002,23(4):71-75.
  WANG Xiao-chang, JIN Peng-kang. A study on the dynamic properties of Al-humic flocs[J]. Environmental Science, 2002,23(4):71-75.
- [6] 金鹏康,曹 宇,王晓昌. 絮凝体的物理特性[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2001, 33(4): 316-320.
  JIN Peng kang, CAO Yu, WANG Xiao-chang. A review on the physical properties of flocs[J]. J. Xi an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2001, 33(4): 316-320.
- [7] EFENDIEV Y, ZACHARIAH M R. Hybrid Monte Carlo method for simulation of two-component aerosol coagulation and phase segregation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249: 30-43.
- [8] WANGXC, JIN P K, GREGORYJ. Structure of Al-humic flocs and their removal at slightly acidic and neutral pH [J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2002, 2(2): 99-106.
- [9] 金鵬康,王晓昌.引入分形维数的絮凝体粒径分布规律及其恒量关系.环境科学,2004,25(1):78-82.
  JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang. The fractal characteristics of particle size distribution and conserving quantities
  [J]. Environmental Science, 2004, 25(1):78-82.
- [10] LEED G, BONNERJ S, GARTONL S, et al. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data[J]. Water Research, 2002, 36(4): 1056-1066.
- WANGXC, JIN P K. Fractal nature of flocs and compact floc formation [J]. J. Xian University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2005, 2004, 36(3): 253-262.
- [12] LOGAN B E, KILPS J R. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments[J].
  Water Research, 1995, 29(2): 443-453.
- [13] LIX, ZHANGJ, LEEJ H W. Modeling particle size distribution dynamics in marine waters [J]. Water Research, 2004, 38: 1305-1317.

## Kinetic simulation of coagulation by Monte-Carlo method

JIN Peng-kang<sup>1,2</sup>, LIU Huan<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, WANG Xiao-chang<sup>1</sup>

(1. School of Envir. & Muni. Eng., Xi an Univ. of Arch. & Tech., Xi an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China (XAUAT), Xi an 710055, China)

Abstract Based on the probability density function and random number arrays, Monte-Carlo method is to simulate the coagulation process, and record many characteristic parameters to gain the numerical solutions. By simulating particle collision conditions, the method is used to overcome a large number of assumptions in the traditional numerical methods and save a great deal of computing process. The results showed that in the process of coagulation, under the condition of both Brownian motion and fluid shear, the morphological characteristics of flocs play important role in the particle size distribution, the lower of the fractal dimension of flocs, the more concentrated of the size distribution, indicating the flocs with smaller size were formed. This is more notable for the coagulation by shear force. The results also showed that the time has little effect on the particle size distribution for the coagulation by Brownian motion. While for the coagulation by shear force, the time has great effect on the particle size distribution and the proportion of the particles with larger size is increasing with the increase of flocculation time.

Key words: coagulation; Kinetic equations solutions; Monte Carlo method; f ractal

402

<sup>\*</sup>Biography J IN Peng-kang, Associate Professor, Ph. D., Xi an 710055, P. R. China, Tel: 0086-13379217572, E-mail: pkjin @ xauat.edu.cn