

引入分形维数的絮体粒径分布规律及其守恒关系

金鹏康, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:采用显微摄影技术, 通过混凝实验分析了腐植酸絮凝体的粒径分布规律. 结果表明, 腐植酸絮体的粒径呈现对数正态分布. 从混凝动力学基本方程出发, 考虑到腐植酸絮体构造的不规则性(分形维数), 分析了颗粒数量、颗粒平均体积和标准偏差之间存在的守恒关系, 该守恒关系可以大大简化基本方程的求解, 更简便地预测混凝过程中絮体的粒径分布.

关键词:腐植酸; 混凝; 粒径分布; 对数正态分布; 守恒

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0078-05

The Fractal Characteristics of Particle Size Distribution and Conservation Relationship

JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang

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

Abstract: Using a microscopic technique, the characteristics of particle size distribution of Al-humic flocs were studied. The results showed that Al-humic floc size followed a lognormal distribution. By introducing the lognormal distribution and fractal dimension into the fundamental kinetic equation of flocculation, a conservation relationship was obtained between the total number of particles, average floc volume and standard deviation of floc size distribution. Significance of the relation can greatly simplify the complicated procedure of kinetic analysis and enable a more accurate evaluation of floc size distribution.

Key words: humic acid; coagulation; particle size distribution; lognormal size distribution; conservation

在混凝过程中, 絮体粒径随时间变化, 研究其粒径分布规律对絮凝池及沉淀池的合理设计具有实际指导意义. 近年来对絮体粒径分布的研究, 都集中在对混凝动力学基本方程的数值求解. Friedlander 和 Wang 等于 20 世纪 60 年代提出了絮体的自我守恒规律(Self Preserving)^[1], 指出在经过足够长的时间后, 絮体粒径分布与初始颗粒无关, 最终都会趋近于同一分布, 根据这一分布可大大简化混凝动力学基本方程数值求解的繁琐过程并省去求解过程中的诸多假设. 20 世纪 80 年代, 许多学者对絮体自我守恒规律提出了一些新的见解和修正^[2~4], 使絮体的粒径分布规律的研究得到了长足进展.

80 年代后期, 国内外学者根据絮凝过程的随机性和非线性特征, 运用分形理论(Fractal Theory)的研究成果, 指出了絮体的分形构造特征^[5~7], 然而将絮体的分形特征引入絮体的粒径分布的研究迄今很少报道. 本文通过对天然有机物的代表物质——腐植酸进行混凝实验, 用显微摄影技术分析计算腐植酸絮体的粒径分布, 引入分形维数对絮体粒径分布特征进行了理论分析, 得出了絮体的平均粒径、标准偏差和颗粒数量之间的守恒关系.

1 实验概述

原水用从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐植

酸配制. 将提取出的腐植酸在碱性条件下溶解并用 0.45 μm 滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性有机物.

以硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)作为混凝剂进行混凝实验, 混凝杯罐为边长 10cm, 高 15cm 的立方体, 水样体积为 800mL, 腐植酸浓度按 TOC 计为 10mg/L 左右, 并加入 10mg/L NaHCO_3 以调节水中碱度. 混凝操作条件为: 快速搅拌 (200r/min) 1min; 慢速搅拌 (20r/min) 30min; 静沉 60min, 混凝温度 25 ± 1 , pH 值 5.0 ± 0.05 .

采集不同搅拌历时形成的絮体并用蒸馏水稀释以防止图像分析过程中絮体进一步成长, 各搅拌历时的絮体通过显微摄影系统采集图像, 输入计算机进行粒度分析.

2 实验结果

将不同搅拌历时下的絮体粒径分布进行整理, 横坐标为对数坐标下的絮体粒径, 纵坐标为正态分布下的累积分布百分数, 即对实验所得的腐植酸絮体粒径进行对数正态分布处理. 根据对数正态分布

收稿日期: 2003-01-10; 修订日期: 2003-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50278076); 陕西省自然科学基金项目 (2002E215)

作者简介: 金鹏康 (1974~), 男, 博士, 主要研究方向为腐植酸混凝化学成因及絮体构造.

的数学意义,关于絮体粒径的密度分布函数 $n(d, t)$ 为:

$$n(d, t) = \frac{N}{\sqrt{2} \ln} \exp\left\{ \frac{-[\ln(d/d_{50})]^2}{2\ln^2} \right\} \frac{1}{d} \quad (1)$$

式中 d 为絮体特征长度; d_{50} 为其平均值; 为该分布基于 d 的标准偏差; N 为总颗粒数. 令:

$$x = \frac{[\ln(d/d_{50})]}{\ln} = \frac{\ln d - \ln d_{50}}{\ln} = a \ln d + b \quad (2)$$

其中 $a = 1/\ln$, $b = -\ln d_{50}/\ln$, 则 1 式变为 $n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{2}} \exp\left\{ \frac{-x^2}{2} \right\} \frac{1}{d}$. 通过上述推导,如果在对数

坐标系中,测定的数据呈直线关系,就可以用对数正态分布来表征絮体粒径分布特征.

如图 1 所示,在不同搅拌历时,腐植酸絮体粒径在对数正态坐标上呈现较好的直线关系,通过该直线的斜率可求出粒径分布的标准偏差,累计 50% 的对应粒径即为该时刻絮体的中值粒径或平均粒径^[8]. 从图 1 推算出絮体平均体积和标准偏差随时间的变化关系见图 2 和图 3. 从图 2 和图 3 可以看到,絮体平均体积随搅拌时间的延长而逐渐增加,并最终趋于一个平衡值,而标准偏差在起初变化比较大,10min 后基本上不随时间发生变化.

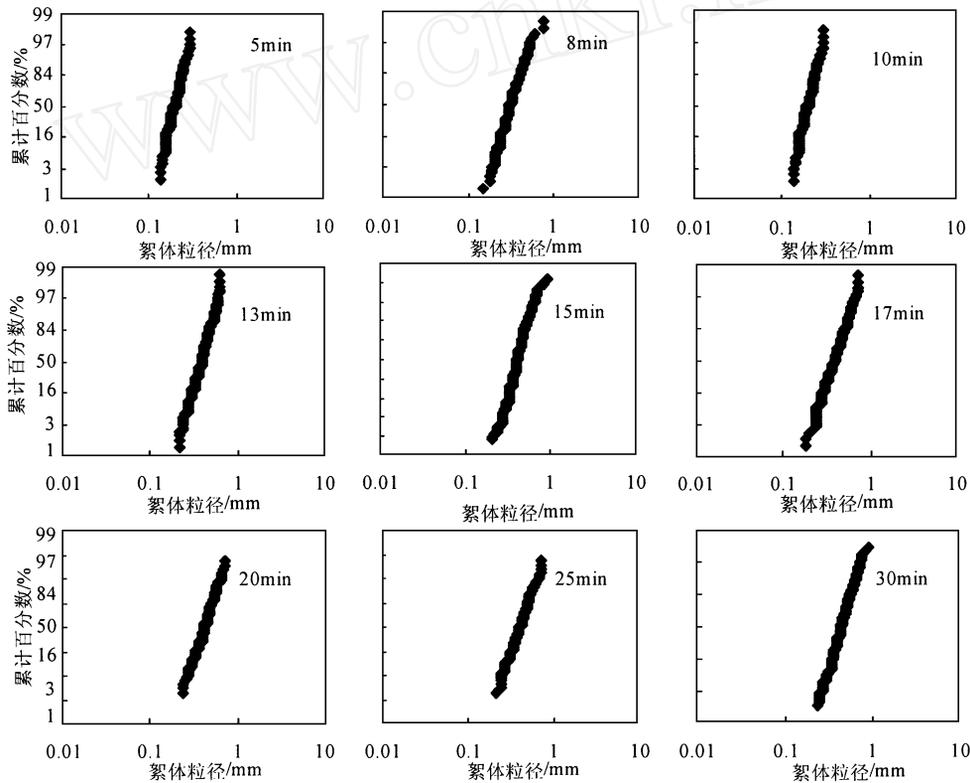


图 1 腐植酸絮体在不同搅拌历时的粒径分布曲线

Fig. 1 Alum-humic floc size distribution at different agitation time

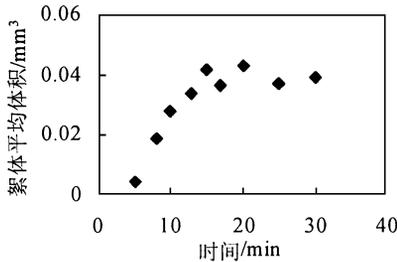


图 2 絮体平均体积随时间变化情况

Fig. 2 Variation of average floc volume with time

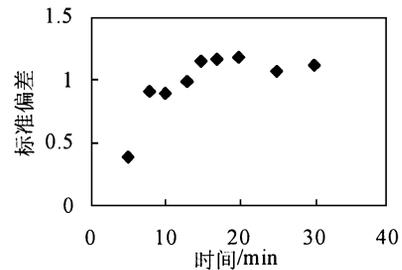


图 3 絮体粒径标准偏差随时间变化情况

Fig. 3 Variation of standard deviation with time

3 讨论

引入絮体粒径分布函数的混凝基本方程为^[9]:

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v (v - v_1, v_1) n(v - v_1, t) \cdot n(v_1, t) dv_1 - n(v, t) \int_0^v (v, v_1) n(v_1, t) dv_1 \quad (3)$$

式中 $n(v, t)$ 是絮体的密度分布函数, v 和 v_1 分别为不同颗粒的体积, (v, v_1) 是体积为 v 和 v_1 2 颗粒的碰撞系数. 在本研究中, 颗粒碰撞主要是在剪切力场下发生的, 因此, $(v, v_1) = K(v^{\frac{1}{3}} + v_1^{\frac{1}{3}})^3$ (式中 $K = \frac{1}{2}G$, G 为速度梯度). 由于腐植酸絮体呈现分形构造^[7], 腐植酸絮体的体积 v 和其特征长度具有 $v = ad^D$ 关系式(式中 a 为系数, D 为分形维数).

$$\begin{aligned} \frac{dM_p}{dt} &= \frac{1}{2} \int_0^v (v_1 + y)^p n(v_1, t) (v_1, y) n(y, t) dv_1 dy - \int_0^v v^p n(v, t) (v, v_1) n(v_1, t) dv_1 dv \\ &= \frac{1}{2} \int_0^v (v_1 + y)^p n(v_1, t) (v_1, y) n(y, t) dv_1 dy - \int_0^v v^p n(y, t) (y, v_1) n(v_1, t) dv_1 dy \quad (7) \end{aligned}$$

在方程 4 中, 由于 (v, v_1) 关于 v 和 v_1 对称, 可以将 v^p 写成 $(v^p + v_1^p)/2$, 因此方程 7 又可转换成:

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v [(v_1 + y)^p - v_1^p - y^p] n(v_1, t) (v_1, y) n(y, t) dv_1 dy \quad (8)$$

对于 $p=0$ 有:

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= - \frac{K_1}{2} \int_0^v \left(\frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \right)^2 \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dv_1}{v_1} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dy}{y} \left(v_1^{\frac{1}{D}} + y^{\frac{1}{D}} \right)^3 \\ &= - \frac{K_1}{2} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{v_1^{\frac{3}{D}} dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dy}{y} \\ &\quad - \frac{K_1}{2} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{y^{\frac{3}{D}} dy}{y} \\ &\quad - \frac{K_1}{2} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{3v_1^{\frac{1}{D}} dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{y^{\frac{2}{D}} dy}{y} \\ &\quad - \frac{K_1}{2} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{3v_1^{\frac{2}{D}} dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{y^{\frac{1}{D}} dy}{y} \\ &= - K_1 \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{v_1^{\frac{3}{D}} dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dy}{y} \\ &\quad - K_1 \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v_1/v_{150})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{3v_1^{\frac{1}{D}} dv_1}{v_1} \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(y/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{y^{\frac{2}{D}} dy}{y} \end{aligned}$$

根据分形理论, (v, v_1) 表述如下^[10]:

$$(v, v_1) = K_1 (v^{\frac{1}{D}} + v_1^{\frac{1}{D}})^3 \quad (4)$$

相应的 $K_1 = \frac{1}{2} G v_0^{1-\frac{3}{D}}$, 其中 v_0 为初始颗粒体积. 考虑到絮体的分形构造, 根据方程 1 并结合对数正态分布的特性, 絮体粒径分布函数可写为:

$$n(v, t) = \frac{N}{D \sqrt{2} \ln} \exp\left[\frac{-\ln(v/v_{50})^2}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{1}{v} \quad (5)$$

上式是以体积 v 为参数的密度函数, 其 p 次矩的积分为:

$$M_p = \frac{1}{D \sqrt{2} \ln} \int_0^v v^p \exp\left[\frac{-\ln^2(v/v_{50})}{2D^2 \ln^2} \right] \frac{dv}{v} \quad (6)$$

对方程 3 右边乘以 v^p 并对其从 0 到 v 进行积分, 令 $v - v_1 = y$, 则有:

$$= - K_1 [M_{\frac{3}{D}} M_0 + 3 M_{\frac{1}{D}} M_{\frac{2}{D}}] \tag{9}$$

$$\frac{dM_1}{dt} = 0 \tag{10}$$

对 $p = 2$ 进行同样处理有:

$$\frac{dM_2}{dt} = 2 K_1 [M_{\frac{3}{D+1}} M_1 + 3 M_{\frac{1}{D+1}} M_{\frac{2}{D+1}}] \tag{11}$$

在 M_p 中, M_0 即为颗粒总数 N , M_1 代表水中颗粒的总体积. 上面 10 式揭示了水中颗粒的总体积在

$$\frac{dM_0}{dt} = - K_1 M_1^2 v_g^{\frac{3}{D}-2} \exp(- D^2 \ln^2) \left[\exp\left(\frac{9}{2} \ln^2\right) + \exp\left(\frac{5}{2} \ln^2\right) \right] \tag{13}$$

$$\frac{dM_2}{dt} = 2 K_1 M_1^2 v_g^{\frac{3}{D}} \exp(3 D \ln^2) \left[\exp\left(\frac{9}{2} \ln^2\right) + \exp\left(\frac{5}{2} \ln^2\right) \right] \tag{14}$$

同时对 12 式微分有:

$$\frac{dM_0}{dt} = - M_1 v_g^{p-1} \exp\left(- \frac{D^2}{2} \ln^2\right) \frac{\left[\frac{D^2}{2} d(\ln^2) + d(\ln v_g) \right]}{dt} \tag{15}$$

$$\frac{dM_2}{dt} = M_1 v_g \exp\left(\frac{3D^2}{2} \ln^2\right) \frac{\left[\frac{3D^2}{2} d(\ln^2) + d(\ln v_g) \right]}{dt} \tag{16}$$

根据方程 13、14、15、16, 可以得到下列关系式:

$$\frac{d(\ln v_g)}{d(\ln^2)} = \frac{D^2 - \frac{3D^2}{2} \exp[(D^2 - 3D) \ln^2]}{\exp(D^2 - 3D) \ln^2 - 2} \tag{17}$$

对 17 式进行求解, 有:

$$\frac{1}{v_g} \left[\frac{1 - 2 \exp(3D - D^2) \ln^2}{\exp[(D^2 - 3D) \ln^2 - 2]^3} \right]^{\frac{D}{2(D-3)}} = C (\text{常数}) \tag{18}$$

因为 $M_0 = N = M_1 v_g^{p-1} \exp\left(- \frac{D^2}{2} \ln^2\right)$, 代入 18 式有:

$$\frac{N}{\exp\left(- \frac{D^2}{2} \ln^2\right)} \left[\frac{1 - 2 \exp(3D - D^2) \ln^2}{\exp[(D^2 - 3D) \ln^2 - 2]} \right]^{\frac{D}{2(D-3)}} = C M_1 = C_1 (\text{常数}) \tag{19}$$

方程 18、19 说明在混凝过程中, 絮体粒径分布中的一些参数存在守恒关系. 本实验中, 絮体的分形维数是二维的, 其平均值为 1.47. 而上述推导过程中的分形维数是三维的, 它们之间的关系可以近似为 $D = \frac{3}{2} D_1$ (式中 D 为三维分形维数, D_1 为二维分形维数). 将实验测定的分形维数以及图 2、图 3 中的平均体积和标准偏差按照方程 18 进行计算, 计算结果如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 在不同搅拌历时, 平均体积和标准偏差基本上在一条水平直线周围, 呈现守恒关系, 在试验上证实了平均体积和标准偏差存在方程 18 中的守恒关系.

在混凝过程中对絮体的粒径分布进行测定是相当困难的, 通过显微摄影需要大量的图片进行分析解析^[7]; 采用库而特颗粒计数仪 (Culter Counter) 来

混凝过程中不随时间变化, 是一个常数的内在规律.

另外, 根据对数正态分布函数的性质, 可以知道:

$$M_p = M_1 v_g^{p-1} \exp\left[\frac{D^2}{2} (p^2 - 1) \ln^2\right] \tag{12}$$

式中 v_g 为絮体平均体积. 根据上式, 将各个 M_p 分别代入方程 9、11 有:

分析絮体的粒径分布的缺陷是操作复杂, 絮体易于破碎^[11, 12]; 采用扩散电池法测定需要至少 5min 时

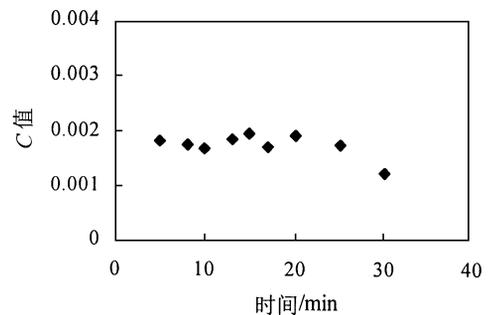


图 4 根据方程 17 计算出的 v_g 与 C_1 的恒量关系

Fig. 4 Conserving quantities calculated by Eq. 17

间去扫描 1 组 10 个区域的絮体, 在这一过程中, 絮体容易发生凝聚^[2]; 采用电凝胶分析仪分析需要 2min 的时间, 也存在絮体的凝聚问题^[2]. 而上述 2

个方程的守恒关系省略了对絮体粒径分布进行实际测定时仪器和分析方法所带来的误差,同时大大简化了方程 3 的复杂求解.而且更重要的是在每个方程中只有 2 个变量关系,这样,只要知道初始颗粒的特征,就可以根据方程 18 计算出常数 C 值,再测定出任一时刻的平均体积以及絮体的分形维数,就可以计算出任一时刻的标准偏差,从而得到絮体的对数正态分布函数,对混凝过程中的粒径分布进行全面的了解.

4 结论

(1) 实验结果表明,腐植酸絮体的粒径分布规律呈现对数正态分布规律.

(2) 从混凝动力学基本方程出发,颗粒数量 N 、颗粒平均粒径(或体积)或标准偏差之间存在一定的守恒关系,该守恒关系的存在可以大大简化基本方程的求解过程,简便地反映混凝过程中絮体的粒径分布,同时可以避免仪器测定所带来的误差和烦琐操作.

参考文献:

- [1] Friedlander S K , Wang C S. The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion[J]. J. Colloid Interface Science , 1966 ,**22**(1) : 126 ~ 132.
- [2] Lee K W. Conservation of particle size distribution during Brownian coagulation [J]. J. Colloid Interface Science , 1985 ,**108**(1) :199 ~ 206.
- [3] Lee K W. Change of particle size distribution during Brownian coagulation [J]. J. Colloid Interface Science , 1983 ,**92**(2) :315 ~ 325.
- [4] Meesters A , Ernst M H. Numerical evaluation of self-preserving spectra in Smoluchowski theory [J]. J. Colloid Interface Science , 1987 ,**119**(2) :576 ~ 587.
- [5] Meakin P. Fractal aggregates[J]. Advances in Colloid Inter Sci. , 1988 , (28) : 249 ~ 331.
- [6] Li D , Ganczarczyk J. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes [J]. Environ Sci Tech. , 1989 , **23**(11) : 1385 ~ 1389.
- [7] 金鹏康, 王晓昌. 腐植酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件. 环境科学学报[J], 2001 , **21**(增刊) : 23 ~ 29.
- [8] Wang X C , Tambo N. Kinetic study of fluidized pellet bed process . Development of mathematic model[J]. Journal Water SRT-Aqua , 1993 , **42**(3) : 155 ~ 165.
- [9] Smoluchowski M V. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik luoider loesungen [J]. Z. Physical Chemistry , 1971 ,**92**(1) : 129 ~ 168.
- [10] Logan B E , Kilps J R. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments[J]. Water Research , 1995 , **29**(2) : 443 ~ 453.
- [11] 金鹏康, 王晓昌. 絮凝体的物理特性[J]. 西安建筑科技大学学报 , 2001 , **33**(4) :316 ~ 319.
- [12] Lawler D F , Lzurieta E , Kao C P. Changes in particle size distributions in batch flocculation[J]. J. AWWA , 1983 , **75**(12) : 604 ~ 611.