

水处理絮凝动力学模型研究进展

滕建标¹, 丁爱中¹, Catherine Biggs²

(1. 北京师范大学水科学研究院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875

2. 英国谢菲尔德大学化学过程与工程系, 谢菲尔德 S1 3JD)

摘要 文章综述了水处理中絮凝动力学方面的研究进展。在分析絮凝机理基础上, 分别回顾了异向絮凝动力学、差速沉降絮凝动力学和同向絮凝动力学的研究历程, 从絮凝机理的认识过程到模拟模型的发展, 详细介绍了模型的应用情况, 并揭示了尚未解决的关键问题。

关键词 絮凝动力学 层流 紊流 水处理

Flocculation Dynamics Modelling in Water Treatment Review

Teng Jianbiao¹, Ding Aizhong¹, Catherine Biggs²

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, College of water science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Department of Chemical and Process Engineering, the University of Sheffield, Sheffield S1 3JD)

Abstract The paper reviewed the progress of flocculation dynamics applications in the field of water treatment. On the analysis of flocculation mechanism, perikinetic flocculation, orthokinetic flocculation and differential sedimentation were respectively described in terms of theory development and modeling progress. Many of unresolved critical issues were discussed when the models were applied in practice.

Key words flocculation dynamics laminar flow turbulent flow water treatment

水处理絮凝动力学的研究主要着重于絮凝过程中水体颗粒粒径的变化, 其研究对象是水体中的广义颗粒物, 包括矿物颗粒、无机和有机的胶体、高分子、有生命的细菌、藻类等, 这些微粒实体的粒度通常大于 1 nm, 其上限可达数十到上百微米^[1]。随着现代物理学和化学基础理论的快速发展以及实验仪器的发明和改进, 絮凝动力学在水处理行业中的应用正受到人们越来越多关注, 水处理絮凝基础理论研究已从定性阐述发展到半定量或定量模型描述, 目前已逐步建立了多种基于不同条件的絮凝颗粒运动和碰撞数学模型, 并且不断进行优化。本文阐述了水体颗粒絮凝理论的发展过程和模拟模型技术的进展, 以及目前的研究热点和未来需要解决的问题。

1 水处理絮凝动力学机理

水处理中絮凝颗粒粒径的增大是由于絮凝的结果, 这种粒径增大的絮凝过程可以分解为两个过程: 絮凝颗粒运动接近过程和碰撞粘结过程。絮凝颗粒能否接近接触, 取决于絮凝颗粒的相对运动和相互碰撞, 是碰撞频率的问题; 絮凝颗粒能否碰撞粘结, 取决于絮凝颗粒之间短程微观力和流体作用, 是碰撞效率的问题。因此, 絮凝效果的好坏取决于絮凝颗粒的本身性质及所处流体的水力条件。通常认为, 絮凝颗粒的碰撞由三种作用所引起^[2]: 由絮凝颗粒布朗运动引起的异向絮凝、由流体运动引起的同向絮凝和由絮凝颗粒沉速差异引起的差速沉降。这三种不同的作用过程致使絮凝颗粒相互碰撞, 且对不同

19 宋业林. 化学水处理技术问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995, 162-163

收稿日期: 2006-07-18

第一作者简介: 孙惠国(1970-), 男, 1992年毕业于山东工业大学化学工程系化学工程专业, 在读硕士学位, 高级工程师。从事教学、科研, 主要研究方向: 功能高分子合成、水处理工程。E-mail: shg198805312005@sina.com

粒径絮凝颗粒三种作用效果不尽相同。Han 和 Tchobanoglous 等人指出：异向絮凝只对粒径小于 1 μm 的絮凝颗粒有明显作用，差速沉降只有当絮凝颗粒粒径大于 10 μm 时才有明显作用，而同向絮凝对 1~1 000 μm 颗粒粒径都有明显的影响^[3,4]。

2 絮凝动力学基础模型

由絮凝动力学机理可知，水体中颗粒絮凝取决于两个过程：絮凝颗粒的接近接触和碰撞粘结，即絮凝颗粒的碰撞频率和碰撞效率。碰撞频率又可以分为三类：即由布朗运动产生的碰撞频率函数，由流体运动导致的碰撞频率函数和由差速沉降产生的碰撞频率函数。由于不同机理对不同粒径的颗粒絮凝影响程度差异很大，因而实际研究中常常根据所研究的絮凝颗粒粒径范围忽略某种或几种作用机理对絮凝颗粒碰撞频率的影响。碰撞效率是描述颗粒物碰撞时发生粘结的概率，根据碰撞颗粒物自身的性质和流动水体的影响在 0 到 1 之间变化。碰撞效率越大，表明颗粒物越不稳定，碰撞时越容易相互粘结。

1917 年，Smoluchowski 基于 6 条假设，率先建立了无机离子的离散型絮凝动力学方程^[2]：

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^c (i, j) N_i N_j - N_k \sum_{i=1}^c (i, k) N_i \quad (1)$$

其中下标 i, j, k, c 为絮凝粒子的粒径，t 为絮凝时间，是碰撞效率函数，(i, j) 是粒径分别为 i 和 j 的颗粒物之间的碰撞频率函数。N_i, N_j 分别是粒径为 i 和 j 的颗粒物单位体积数量。时至今日，该方程仍然是讨论水处理絮凝动力过程的基础。

2.1 水处理异向絮凝动力学模型

当絮凝颗粒粒径较小时，异向絮凝对絮凝影响较大。Smoluchowski 根据前述的假设率先推导出了异向絮凝的絮凝碰撞频率方程^[2]：

$$(i, j) = \frac{2KT}{3\mu} \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right) (d_i + d_j) \quad (2)$$

其中，K 是 Boltzmann 常数，T 是流体的绝对温度，μ 是流体粘度，d_i, d_j 分别为絮凝颗粒 i 和 j 的直径。

式(2)简单明了的描述了异向絮凝作用下絮凝颗粒的絮凝速率，至今仍然被广泛的应用，但式(2)忽略了流体和絮凝颗粒间分子作用力对碰撞的影响。Fuchs, Ho 和 Higuchi 最先研究了分子间作用力对颗粒异向絮凝的影响，给出了在考虑絮凝颗粒分子作用力情况下的絮凝速度方程，但是他们依然没

有考虑流体对颗粒碰撞的影响。Spielman 最先考虑了流动水体对异向絮凝的影响，他通过重新估算在流体作用力下絮凝颗粒的扩散度来校正碰撞速率函数，得到所谓的曲线模型，将水处理絮凝动力学模型向前推进了一大步。在前人研究基础上，Valioulis 和 Han 同时考虑了絮凝颗粒间的范德华力、电子斥力以及流体作用力，建立了一个新的絮凝动力学模型。随后，Han 又分析了这些作用力对动力学模型的影响程度，并在 2002 年用实验进行了验证^[5-10]。

2.2 水处理同向絮凝动力学模型

由水体运动导致的同向絮凝可以显著的促进絮凝颗粒的碰撞，加速它们之间的絮凝速度。自 Smoluchowski 开始，对同向絮凝研究不断深入并取得了许多成果。Greene 比较了各种流体状态下絮凝颗粒碰撞函数的差别，发现层流状态下的碰撞函数不能很好的描述紊流状态下的絮凝^[11]。Krutzer 指出对于相同的能量扩散速率，紊流状态下的絮凝速度高于层流状态下的絮凝速度^[12]，可见在不同的流体状态下，絮凝颗粒的同向絮凝速率有很大的差异。因此，下面就层流絮凝模型和紊流絮凝模型分别进行讨论。

2.2.1 层流同向絮凝动力学模型

层流条件下絮凝颗粒的运动相对简单，容易描述。Smoluchowski 假设当絮凝颗粒在层流剪切带动下发生絮凝时，絮凝颗粒作直线运动且不受其分子作用力的影响，给出了层流剪切下絮凝颗粒的絮凝速率方程^[2]：

$$(i, j) = \frac{1}{6} \frac{du}{dy} (d_i + d_j)^3 \quad (3)$$

Swift 和 Oles 验证了式(3)能较好的描述层流状态下的絮凝^[13,14]。但是，Smoluchowski 没有考虑流体对絮凝颗粒运动的影响。Curtis and Hocking 考察了层流状态下水体对单一分散体系絮凝颗粒絮凝效率的影响，比较了实验测量和模型计算所得碰撞效率的差异，他们的工作对后续的研究具有重要的指导意义^[15]。Batchelor 和 Green 进一步研究了流动水体对颗粒絮凝的影响，成功模拟了流动水体影响下球状颗粒的絮凝^[16]。后来，研究者认识到分子间作用力同样对同向絮凝影响巨大，轨迹分析法成为研究者常用的研究流动水体和分子间作用力对颗粒絮凝影响的方法。1977 年，Van 和 Mason 估算了范德华力、电子斥力和流动水体对相同尺寸球形颗粒的絮凝碰

撞频率的影响,校正了絮凝碰撞效率函数^[17]。Adler 和 Higashitani 等采用与 Van 和 Mason 相似的方法计算了层流条件下各种尺寸絮凝颗粒物的碰撞频率,得出了当絮凝颗粒物尺寸相同时絮凝速率最快的结论^[18,19]。Lawler 通过试验估算了层流条件下絮凝颗粒物的同向絮凝速率效率,发现考虑流体水力学作用得到的絮凝速率比不考虑时要低 5 个数量级,且当絮凝颗粒的粒径相差较大时几乎不发生碰撞^[20]。

2.2.2 紊流同向絮凝动力学模型

研究发现,紊流更接近流体的实际情况,有关絮凝过程中的紊流动力学问题一直是研究讨论的焦点。1941 年, Kolmogoroff 提出了各向同性模型^[21]。各向同性模型是研究流体紊流本质的一个有效工具,为后续的紊流絮凝研究奠定了理论基础。

1943 年, Camp 和 Stein 提出了著名的速度梯度公式,引入能量要素来计算速度梯度,大大的推动了絮凝理论的发展。但 Camp 公式也有一定的局限性,湛含辉指出 Camp 公式在某些条件下与事实不符^[22]。

Saffman 和 Turner 根据 Kolmogoroff 的各向同性理论推导出了紊流碰撞频率函数^[23]:

$$(i,j) = \sqrt{\frac{1}{15}} (d_i + d_j)^3 \sqrt{\frac{1}{\mu}} \quad (4)$$

尽管 Saffman 公式最初并非应用于水处理絮凝当中,但是 Manley 和 Mason, Delichatsions, Brakalov 都证明该式能较好的描述紊流条件下的水处理絮凝,因而得到了广泛应用^[24-26]。1962 年, Levich 基于紊流扩散理论,把紊流扩散度当作一个常数,从分析粒子的加速碰撞出发,提出了紊流条件下絮凝速率的理论公式^[27],开拓了紊流同向絮凝研究的一个新方向。Delichatsions 和 Probstein 基于不规则紊流扩散和碰撞自由程的原理提出了紊流状态下絮凝速度的理论公式^[28]。尽管这些公式不尽相同,但是却有一个共同点,那就是紊流条件下的絮凝速度跟剪切速度成正比,差别只是比例系数而已。相对层流状态下的絮凝,紊流状态下流动水体的影响更加显著。因此,紊流条件下的絮凝效率要低很多^[29]。

2.3 水处理差速沉降絮凝动力学模型

相对于同向絮凝和异向絮凝来说,差速沉降与颗粒物自身的物理性质关系非常密切。在自然水体和工程处理系统中,差速沉降导致的絮凝是一个非常重要的过程。因此,众多研究者对其展开了大量的研究。

1939 年, Findhensen 最先提出了差速沉降的碰撞速率函数,描述不同粒径的颗粒物在重力作用下的碰撞频率。上世纪 60 年代以后,差速沉降絮凝研究取得了许多重要成果。Davis, Melik 和 Fogler 研究了范德华力和流动水体对球形颗粒物之间差速沉降碰撞频率的影响,建立了差速沉降曲线模型^[30,31]。Han 和 Lawler 等通过分析絮凝颗粒轨迹的方法估算了它们间的碰撞效率函数^[3]。但是,他们都是假设所有的颗粒物密度是一致的,这与事实明显不符。

Wacholder 和 Sather 在考虑水动力学影响的情况下,研究了不同密度的球形颗粒物对碰撞效率的影响,最先在这方面取得进展。Mazzolani 和 Stolzenbach 发展了 Wacholder 和 Sather 的研究成果,在其基础上又考虑了范德华力对差速沉降导致的碰撞效率的影响^[32,33]。

3 结论和展望

从 Smoluchowski 发表经典方程起,对水处理絮凝动力机制的研究至今还不足 100 年。由于絮凝现象在水处理中的普遍性和重要性,水处理絮凝在理论分析和试验技术方面都取得了重要的发展。综合起来,水处理絮凝动力学研究已取得了重大成就,但在许多方面又需要长期深入的研究,笔者认为有以下几方面。

(1) 深入研究水处理絮凝动力学对于水处理絮凝理论的发展和实际工程的应用具有重要的科学意义。前期对水处理絮凝动力学的研究偏重于碰撞机理、速度梯度理论,以及水动力学和分子间作用力对碰撞的影响,后期分形理论的引入大大的促进了水处理絮凝动力学的发展。

(2) 一些深层次水处理絮凝动力学问题仍未能得到解决。现有的理论计算模型大部分是在理想的状态下,在诸多假设前提下导出(譬如忽略某种作用力或者机理的影响),这在表征复杂的实际流体情况时有很大偏差。

(3) 虽然 Kolmogoroff 各向同性理论的絮凝动力学机理已取得了一些有益的进展,并且在工程实践中得到应用,但是紊流状态下颗粒碰撞的微观流体力学作用仍然不太清楚。因此,针对更接近实际流体形式的紊流的理论模型和计算模式的研究,是水处理絮凝科学领域中的重要研究课题。

(4) 在流体不同流态下,不同密度、具有分形结构的颗粒物在水动力学和分子作用力影响下的絮凝

仍是今后一个重点研究方向。

参考文献

- 1 汤鸿霄.微界面水质过程的理论与模式应用[J].环境科学学报, 2000,20(3):2-9
- 2 Thomas D N, Judd S J, Fawcett N. Flocculation modeling: a review[J]. Water Research, 1999, 33:1579-1592
- 3 Han M Y, Lawler D F. Interactions of two settling spheres: Settling rates and collision efficiency [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1991,117(10):1269-1289
- 4 Tchobanoglous G, Burton F L, Stensel H D. Wastewater Engineering: Treatment, and Reuse [M]. New York: 4th ed. Metcalf and Eddy Inc., McGraw Hill Inc., 2003
- 5 Ho N F, Higuchi W I. Preferential aggregation and coalescence in heterodispersed systems [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1968, 57(3):436-442
- 6 Spielman L A.Viscous interactions in Brownian coagulation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1970, 33 (4):562-571.
- 7 Valioulis I A, List E J. Collision efficiencies of diffusing spherical particles: hydrodynamic, van der waals and electrostatic forces[J].Advances in Colloid and Interface Science,1984, 20(1): 1-20
- 8 Han M Y. Mathematical Modeling of Heterogeneous Flocculant Sedimentation [D]. Austin: University of Texas, 1989
- 9 Han M Y, Lee H K, Lawler D F. Collision efficiency factor in brownian coagulation including hydrodynamics and interparticle forces[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(4): 69-75
- 10 Han M Y, Lee H K. Collision efficiency factor in Brownian coagulation: Calculation and experimental verification[J]. Colloids and Surfaces, 2002, 202(1):23-31
- 11 Greene M R, Hammer P A, Olbricht W L. The Effect of Hydrodynamic Flow Field on Colloidal Stability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 167(2): 232-246
- 12 Krutzer L L M, Folkersma R, Van Diemen A J G, Stein H N. Influence of density differences between disperse and continuous phases on coagulation [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1993, 46(6):59-71
- 13 Swift D L, Friedlander S K. The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow[J]. J. Colloid Interface Sci., 1964,19: 621-647
- 14 Oles V. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 154(2):351-358
- 15 Curtis A S G, Hocking L M. Collision efficiency of equal spherical particles in a shear flow[J]. Trans. Faraday soc., 1970, 66(570):1381-1390
- 16 Batchelor G K, Green J T. Hydrodynamic interaction of two small freely-moving spheres in a linear flow field [J]. J. Fluid Mech., 1972, 56(2):375-400
- 17 Van de Ven TGM, Mason SG. The microrheology of colloidal dispersions VII: Orthokinetic doublet formation of spheres [J]. Colloid and Polymer Science, 1977, 255(5): 468-479
- 18 Adler P M. Heterocoagulation in shear flow[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(1):106-115
- 19 Higashitani K, Ogawa R, Hosokawa G, Matsuno Y. Kinetic Theory of Shear Coagulation for Particle in a Viscous Fluid [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1982, 15(4):299-304
- 20 Lawler D F. Physical aspects of flocculation: from microscale to macroscale[J]. Water Science and Technology, 1993, 27(10), 165-180.
- 21 Batchelor G K. The Theory of Homogeneous Turbulence[M], New York: Press Syndicate of the University of Cambridge. 1953:2
- 22 湛含辉, 张晓琪, 罗定提. 混凝机理的研究现状及其定义[J]. 株洲工学院学报, 2003, 17(5): 5-10
- 23 Saffman P G, Turner J S. On the collision of drops in turbulent clouds[J]. J Fluid Mech, 1956, 1:16-30
- 24 Manley R J, Mason S G. Particle motions in sheared suspensions III: Future observations on collisions of spheres [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1955, 33(5):763-773.
- 25 Delichatsios M A. Particle coagulation in steady turbulence flows: application to smoke aging[J]. J.Colloid Interface Sci, 1980, 78: 163-174
- 26 Brakalov L B, A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size[J]. Chem Eng Sci, 1987, 42:2378-2383
- 27 Levich V G. Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall [J], Englewood Cliffs, N.J. 1962:116-120
- 28 Delichatsios M A, Probst R F. Coagulation in turbulent flow-theory and experiment[J]. J.Colloid Interface Sci, 1975, 51: 394-345
- 29 Spielman L A, Hydrodynamic aspects of flocculation[M]. NATO ASI Series E: 1985, 88:207-232
- 30 Davis R H. The rate of coagulation of a dilute polydisperse system of sedimenting spheres[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1984, 145:179-199
- 31 Melik D H, Fogler H S. Gravity-induced flocculation. Journal of Colloid and Interface Science[J]. 1984, 101(1):72-83
- 32 Wacholder E, Sather N F. Hydrodynamic interaction of two unequal spheres moving under gravity through quiescent viscous fluid[J].Journal of Fluid Mechanics, 1974, 5 (3):417-437
- 33 Mazzolani G, Stolzenbach K D, Elimelech M. Gravity-induced coagulation of spherical particles of different size and density [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 197(2):334-347

收稿日期: 2006-12-21

第一作者简介: 滕建标(1982-), 北京师范大学在读硕士.E-mail:tengjianbiao@163.com