

黄河泥沙的絮凝形态学和絮体构造模型问题

金同轨, 高 湘, 张建锋, 王华军, 张树德, 陈保平

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要:从黄河高浊度水在分子絮凝剂作用下的干扰沉降现象出发,叙述了黄河泥沙颗粒与高分子聚合物链状分子间的吸附作用、黄河泥沙絮凝过程的比表面积模型。结合分形理论在絮凝形态学中的应用,对有限扩散凝聚、弹射凝聚和反应控制凝聚等三种凝聚模型进行了简介,同时讨论了絮体的分形和高分子聚合物的分形。文章对几种分形维数的计算方法作了简介。以黄河泥沙颗粒絮凝后形成的微小絮体为代表,讨论了絮体的构造模型,以及自由沉降和干扰沉降状态下,不同的絮体构造模型及模型的适用可能。

关键词:泥沙;干扰沉降;絮凝形态学;分形;絮体构造模型

中图分类号:TV149; TU991.22; O641

文献标识码:A

文章编号:0468-155X(2003)05-0069-05

悬浊液中的固体颗粒一般用重力沉淀的方法将其与水分离并去除,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。在某些状态下,水中的固体微粒在不投加混凝剂时也能发生自动絮凝。混凝形态学的研究有助于从微观角度阐明絮体在成长过程中的变化,成为近年来的重要研究方向。蒋展鹏、汤忠红在许保玖教授的创导下在我国首先进行了混凝形态学的开创性研究^[1]。

对黄河泥沙而言混凝形态学的研究甚为重要,因为以黄河高浊度水为代表的高浓度悬浊液属于干扰沉降状态,这种状态对人工强化絮凝所需的絮凝剂品种的选择、絮凝过程和絮体构造都有不可忽视的影响,这比研究处于自由沉降状态的悬浊液絮凝过程及形态要复杂。在我国,黄河高浊度水的净化往往采用高分子聚合物进行絮凝,这样在研究黄河泥沙絮凝形态学及絮体浓缩时必然会涉及到高分子聚合物的分形、高分子聚合物的链状分子与泥沙颗粒表面积的吸附机理及其絮凝过程,以及絮体的密度变化和结构模型等重要问题。

1 黄河泥沙颗粒与高分子聚合物链状分子的吸附

固体微粒絮凝时,微粒表面与混凝剂的作用可用 Langmuir 吸附方程来描述^[2]

$$\frac{C_a}{S} = \Gamma = \frac{\Gamma_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

式中 C_a 、 C_e 分别是混凝剂被固体微粒吸附的浓度和在水中剩余的浓度 (mol/L); Γ_m 为固体微粒对混凝剂的最大吸附量 (mol/m²); S 为分散相的表面积 (m²/L); K 为吸附—脱附反应的平衡常数。

这时,最佳混凝剂投量 C_0 由下式给出

$$C_0 = C_a + C_e = \frac{\theta}{K(1-\theta)} [1 + K S \Gamma_m (1-\theta)] \quad (2)$$

式中 $C_a/S = \theta \Gamma_m$ 。

收稿日期:2002-06-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50078043)

作者简介:金同轨(1935-),男,江苏常熟人,教授,市政工程专业博士生导师。

当吸附良好时, $C_a \gg C_r$, 有

$$C_{\theta} \approx C_a = \Gamma_m \theta S \quad (3)$$

式中 θ 为分散相表面上混凝剂分子的覆盖率(%)。

此式表明最佳投药量与水中固体粒子的表面积成正比, 在一般的地面水中, 由于固体粒子浓度较低, 而影响混凝剂投量的其他因素往往较多, 使得 S 值的作用不一定占主要地位, 因而式(3)未有实际应用。而对于黄河高浊度水为代表的高浓度悬浮液, 经过金同轨等人的研究认为, 在此情况下固体粒子表面积数值大, 对投药量起主要控制作用, 固体粒子表面吸附理论可以直接成功地应用于实际的高分子聚合物投量控制^[3]。

金同轨等人的实验室研究和生产性动水研究结果表明, 对于黄河泥沙而言, 水中非均匀颗粒的比表面积 S_0 (m^2/kg) 是泥沙颗粒因素重要代表性参数, 它与泥沙浓度有同样的重要意义^[3], 即

$$S_0 = \sum \frac{6p_i}{\rho_s d_i} \div 100\% \quad (4)$$

式中 d_i 为泥沙颗粒直径(m); p_i 为粒径为 d_i 的泥沙占全部重量的百分比(%); ρ_s 为颗粒的密度(kg/m^3)。

而且, 比表面积参数对黄河高浊度水的自然沉速也有决定性的影响。比表面积模型已被国内公认^[4]。

但以上仅是宏观上的研究和实践, 对高分子聚合物与水中泥沙颗粒的吸附形态、絮凝过程、有效吸附的起始覆盖率和絮凝后沉速达到极大值时的最大覆盖率和干扰沉降状态对吸附的影响都有必要作进一步的研究。蒋展鹏和汤忠红成功地做了电镜观察^[5], 有很好的启示作用。

2 分形理论在絮凝形态学中的应用

一般在宏观上可将分形看作为大小碎片聚集的状态, 是没有特征长度的图形、构造和现象的总称。自相似性和标度不变性是判断所研究对象是否属分形的重要依据^[6]。

絮体的结构和性能是混凝研究中十分重要的特征, 它的形成往往具有分形的特征^[7,8]。通过分形构造分析, 可用一非整数维来描述不规则体的无规程度, 为这些看起来形状复杂而又不规则的絮体形态提供了一种数学框架, 从而得以作出定量的描述。一般认为分维不同反映了絮凝体结构所具有的开放程度不同, 在混凝研究中, 应用分维可以对不同条件下形成的絮体结构进行更为准确的数学描述。

3 絮体的分形和高分子聚合物的分形

按照分形的定义, 物体的质量 M 与其微观特征长度 R 之间的关系可表示为

$$M(R) \propto R^{D_f} \quad (5)$$

式中 D_f 为分形维数。

对于絮凝体, 通常以其当量直径(于絮凝体平面投影面积相同的圆的直径)作为特征长度。显然在欧几里德体系中三维体的维数是 3, 对于非欧几里德体系的物体 $D_f < 3$, 具有 $D_f < 3$ 的物体就属分形。

絮凝体的成长是一个随机过程, 具有非线性特征, 逐步形成的絮体在有限范围内具有自相似性和标度不变性, 因此具有分形的特征。

一般来说, 絮凝体的分形维数值越大, 絮凝体越密实。

早在 60、70 年代, 人们就开始提出不同的凝聚模型。文献[6]将它们归纳为三类, 即:

- ① 有限扩散凝聚模型(Diffusion - Limited Aggregation), 简称为 DLA 模型;
- ② 弹射模型(Ballistic Aggregation), 简称 BA 模型;
- ③ 反应控制凝聚模型(Reaction - Limited Aggregation), 简称 RLA 模型。

这三类模型中的每一类又分成两种, 单体(Monomer)凝聚和集团(Cluster)凝聚(见图 1)。

在水处理研究中, 往往以硫酸铝作为凝聚剂, 大多采用弹射模型中的 Vold 模型和 Sutherland 模

型^[8]。对于以粗分散系为主和粘土微粒中以伊利土为主要组成的黄河泥沙和以高分子聚合物来进行絮凝的条件下应用 RLCA 模型和 DLCA 模型是有可能的^[9,10]。

丹保等计算了铝盐絮凝体在通常投药量范围内的分形维数 $D_f = 1.6 \sim 2.0$ ^[11]，且与 ALT(铝离子投量与浊度的比值)有关，随 ALT 比增大 D_f 减小。Li 和 Ganczarczyk 总结了絮体分形研究结果，提出分形维数通常在 1.4 ~ 2.8 之间^[7]。

	反应控制	弹射	有限扩散
单体凝聚	EDEN  $D=3.00$	VOLD  $D=3.00$	WITTEN-SANDER  $D=2.50$
集团凝聚	RLCA  $D=2.09$	SUTHERLAND  $D=1.95$	DLCA  $D=1.80$

图 1 分形生长的三类基本模型(按张济忠《分形》)

Fig.1 Three basic models of fractal growth

电镜研究表明^[12]，高分子聚合物同样具有分形特征。在水处理中多采用溶于水中的线型高分子聚合物，由于高分子链之间存在着排斥作用，使高分子链体积膨胀，溶胀后的高分子线团需用自避无规行走(SAW)模型描述^[5]。Flory 利用平均场理论来处理 SAW 模型，认为对于一个聚合度为 N 的高分子链，在三维空间中其均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 与 N 的关系为

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu} \sim N^{6/5} \tag{6}$$

所谓末端距是指高分子链的第一个链节与最后一个链节间的距离，将此式与式(5)作对比，显见高分子聚合物是一个典型的分形体，其分形维数 $D_f = 1/\nu \approx 1.66$ ，高分子线团在结构上具有很好的自相似性。

4 分形维数的计算方法

由于水中的絮体极易破碎，直接测量其质量和特征长度然后通过式(5)来计算分形维数的方法无法实现。目前计算分形维数的方法有图像法^[7,13]、粒径分布法^[13,14]、沉降法^[15]以及光散射法^[16]等。

图像法可通过显微摄影技术，对水中的絮凝体进行放大拍摄，运用计算机图像处理软件分析絮体图像，可以测得絮凝体的投影面积 A ，周长 P 或某特征长度 R ，按式(7)或式(8)求二维或三维分形维数

$$P \propto R^{D_p} \tag{7}$$

$$A \propto P^{D_p} \text{ 或 } A \propto R^{D_p} \tag{8}$$

粒径分布法有稳定分布和非稳定分布两种计算方法，后者更为通用。该法用不同的粒度分析仪器获得颗粒的体积分布和粒度分布曲线，然后通过相应的计算模式推求分形维数。

沉降法认为颗粒沉速与粒径具有如下关系

$$v \propto R^c \tag{9}$$

在斯托克斯公式成立前提下，有

$$\rho_e \propto v/R^2 \propto R^{c-2} \tag{10}$$

又

$$M \propto \rho_e \cdot R^3 \propto R^{c+1} \tag{11}$$

结合式(5)及式(11)，得

$$D_f = c + 1 \tag{12}$$

因此，可根据沉速及其粒径的关系曲线推求 D_f 。

光散射法是用激光照射絮体，测其小角度散射光强度 $I(Q)$ 。该法认为散射光强度与参数 Q 在一

定条件下存在指数关系

$$I(Q) \propto Q^{-D_f} \quad (13)$$

$$Q = (4\pi n\lambda) \sin(\theta/2) \quad (14)$$

式中 Q 为散射角 θ 及入射激光波长 λ 的函数; n 为介质的相对折射率。

分形维数可通过 $I(Q)$ 与 Q 的双对数直线关系求得。

由于图像法直观,且在计算机图形技术较为成熟的条件下处理方法比较简单,所以它是目前比较常用的计算分形维数的方法。应当指出,各种方法计算出的分形维数不具有可比性,一般认为,只有同一种方法计算出的分形维数才可以比较絮凝体的密度。

5 絮体的构造模型问题

具有分形特征的絮体是随机生长的,此时絮体在形成过程中不受其他絮体的干扰。对于高浓度悬浊液而言,固体粒子往往在絮凝过程和沉降过程中相互拥挤干扰,以至形成界面沉降,这种状况下形成的絮体与无干扰条件时的絮体在形态和结构方面有可能不同。

对于最简单的片状粘土微粒,奥尔芬提出了边-面缔合模型和边-边缔合模型^[17](见图2)。

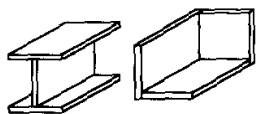


图2 片状微粒结合模型

Fig.2 Aggregation model of sheet particles

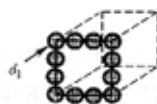


图3 球形颗粒结合模型

Fig.3 Aggregation model of sphere particles

对于主要由形状不规则颗粒构成的黄河粘性泥沙在自动絮凝后形成的微小絮体,陈保平、金同轨提出了正方形的空间骨架模型^[18](图3)。经过计算,此模型对于黄河泥沙有较好的适应性。

经过人工絮凝的黄河泥沙,在不受干扰情况下成长的絮体会具有分形构造,但是在干扰条件下所形成的絮体构造模型,适用粒子的随机充填系统进行计算机模拟的方法^[19]。根据絮体在形成过程中和浓缩过程中,随高分子聚合物投量和固体粒子浓度的变化而计算不同的粒子接触点和空隙率,从而可以确定不同密度的絮体构造模型,这为从絮体的性质和结构来研究沉淀和浓缩过程提供了一条新的思路。

6 结语

黄河泥沙的自然絮凝和人工絮凝,是以吸附理论为基础的。对于非均匀的泥沙颗粒,在与絮凝剂分子互相吸附时决定因素之一是泥沙颗粒的比表面积。有效絮凝的决定因素是絮凝剂分子对泥沙颗粒表面的覆盖率。用分形理论来研究黄河泥沙絮凝过程的形态学,是当代研究絮凝过程的一种新方法,它有可能对絮凝过程以及絮体构造模型作新的进一步研究,从而对絮体的基本特性、高浊度水絮凝沉淀及沉泥浓缩等处理工艺的优化控制,有可能提供较先进的理论基础和更完善的计算方法。

参考文献:

- [1] 蒋展鹏,尤作亮. 混凝形态学的研究进展[J]. 给水排水,1998,24(10):70~75.
- [2] Stumm, M., and O'Melia, R. Stoichiometry of Coagulation. J. AWWA, 1968,60(5):514~529.
- [3] 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颗粒表面积关系的研究[J]. 西安冶金建筑学院学报,1985,(2):46~57.
- [4] 崔福义,李圭白. 我国水处理混凝投药技术的研究与发展. 中国水工业科技与发展[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2000.
- [5] 汤忠红,蒋展鹏. 混凝形态学——一条研究混凝过程的新路子[J]. 中国给水排水,1987,3(5):4.
- [6] 张济忠. 分形[M]. 北京:清华大学出版社,1995.

- [7] Da-Hong Li, and J.Ganszarczyk. Fractal Geometry of Particle Aggregates Generated in Water and Wastewater Treatment Processes. Environ. Sci. Technol. 1989,23(11):1385 – 1389.
- [8] 王晓昌,丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨——1.从絮凝体分形构造谈起[J]. 环境科学学报,2000,20(3): 257 – 262.
- [9] S.Tang et al. Fractal Morphology and Breakage of DLCA and RLCA Aggregates, J. Colloid Interface Sci. 2000,221,114 – 123.
- [10] L.Derrendiger, and G.Sposito. Flocculation Kinetics and Cluster Morphology in Illite/NaCl Suspensions. J.Colloid Interface Sci. 2000,222,1 – 11.
- [11] Tambo, N., and Watanabe, Y. Physical aspect of flocculation process 1. The floc density function and aluminium floc. Water Research, 1979,13,409 – 419.
- [12] 李后强. 胶束形成分形研究[J]. 物理化学学报,1994,10(3):241.
- [13] Logan, B.E., and Kilps, J.R. Fractal Dimensions of Aggregates Formed in Different Fluid Mechanical Environments. Water Research, 1995,29,443 – 453.
- [14] Jiang, Q., and Logan, B.E. Fractal Dimensions of Aggregates Determined from Stead-state Size Distributions. Environment Sci. Technol. 1991,25,2031 – 2038.
- [15] Li, D.H., and Ganszarczyk, J. Stroboscopic Determination of Settling Velocity, Size and Porosity of Activated Sludge Flocs. Water Research, 1987,21:257 – 262.
- [16] Bushell, G., and Amal, R. Measurment of Fractal Aggregates of Polydisperse Particles Using Small – Angle Light Scattering. J. Colloid Interface Sci. 2000,221,186 – 194.
- [17] H.范.奥尔芬著. 粘土胶体化学导论. 许冀泉等译. 北京:农业出版社,1982.
- [18] 陈保平,金同轨. 黄河高浊度水自然沉淀某些规律的新探索[J]. 泥沙研究,1991,(3):62 – 67.
- [19] 铃木道隆. 均一径球形テングム充填粒子集合体の配位数に関する考察. 化学工学论文集,1980,6.(1):59 – 63.

Consideration on the Morphology and Floc Structure of the Yellow River Silt

JIN Tong-gui, GAO Xiang, ZHANG Jian-feng, WANG Hua-jun, ZHANG Shu-de, CHEN Bao-ping

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

Abstract: Based on the hindered settling phenomena of the Yellow River high – turbidity water with polymer flocculant, this article discusses the interaction between silt particles from the Yellow River and molecule chain of the polymer, and the model of specific surface area in the flocculating process of the Yellow River silt particles. Combined with the application of fractal theory for flocculation morphology, three kinds of aggregation models are introduced. The fractal of flocs and the polymer molecule are discussed too. In addition, some kinds of calculation methods on the fractal dimension are introduced. Taking the micro-floc formed with silt particles as an example, the floc structure models and the methods dealing with the different floc structure models at the condition of free settling and hindered settling are discussed.

Key words: silt; hindered settling; flocculation morphology; fractal; floc structure model