

絮凝条件对絮体分形结构的影响

李冬梅^{1,2}, 施周¹, 梅胜², 谭万春³, 金同轨⁴

(1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 2. 广东工业大学建设学院, 广州 510500; 3. 长沙理工大学化学与环境工程系, 长沙 410076; 4. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要:在 85kg/m^3 的含沙高浊水中投加阳离子高分子聚合物, 借助图像分析技术与沉降技术分析探讨了不同絮凝条件下泥沙絮凝形态学参数: 絮体粒径、絮体有效质量密度、絮体自由沉速、浑液面沉速与上清液余浊等的变化规律. 利用表征参数“分维”定量控制不同絮凝条件(如搅拌速率、搅拌时间、高分子浓度等)对含沙高浊水絮体结构分形特性的影响. 实验证明, 不适的絮凝条件将导致絮体分形构造疏松脆弱, 分维值低. 絮凝条件合适时(快速絮凝强度为: $r_1 = 300\text{r/min}$, $t_1 = 10\text{s}$; 慢速絮凝强度: $r_2 = 120\text{r/min}$, $t_2 = 180\text{s}$; CP 浓度: 0.1%), 絮体分形结构处于最佳状态. 该状态下的絮体具有粒径较大、沉速快、有效质量密度高、粒度分布均匀, 分维值最高($D_3 = 2.16$)的特点. 而且, 由静沉实验测得浑液面沉速高, 上清液余浊也低. 泥沙絮体分形结构达最佳时的混凝性能、沉降性能与结构密实性均较理想.

关键词:含沙高浊水; 架桥絮体; 絮凝条件; 絮凝形态学; 分形结构; 分形维数

中图分类号:X131.2; TV149; TU991.22 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)03-0488-05

Effects of Flocculation Conditions on Aggregates Fractal Structures

LI Dong-mei^{1,2}, SHI Zhou¹, MEI Sheng², TAN Wan-chun³, JIN Tong-gui⁴

(1. School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. School of Construction, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510500, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China; 4. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: By adding cationic high molecular weight polymer into high turbid water with slit content containing 85kg/m^3 , variation regularities of the following morphologic factors which can characterize fractal structural properties of aggregates under different flocculation conditions: such as aggregates sizes, efficient mass density of aggregates, aggregates free settling rate, turbid liquid layer settling velocity, residual turbidity of supernatant, are analyzed and discussed by using image analysis and settling technologies. The characteristic parameter “fractal dimension D ” can be used to quantitatively control the effects of flocculation conditions such as stirring rate, stirring time, high molecular weight polymer concentration on the fractal properties of aggregates structures of high turbid water with slit content. It is found in experiment that when flocculation conditions are improper, fractal structures of aggregates will become loose and fragile and the value of fractal dimension D is low. When the flocculation conditions are proper (rapid flocculation strength and time separately is $r_1 = 300\text{r/min}$, $t_1 = 10\text{s}$; slow flocculation strength and time separately is $r_2 = 120\text{r/min}$, $t_2 = 180\text{s}$; polymer concentration is 0.1%), the fractal structures of bridging-flocculated aggregates reach the optimum compactness. Under this optimum conditions, aggregates have such characters as a bigger size, a faster free settling rate, a higher efficient mass density, size distribution in turbid suspended liquor uniform and the value of fractal dimension D is the highest ($D_3 = 2.16$). Furthermore, the results testing from the static settling experiment indicate that the settling rate of turbid liquor layer is fast and the residual turbidity of supernatant is low also. The following behaviors of silt aggregates, such as coagulation properties, settling behaviors and the properties of structural compactness are all ideal.

Key words: high turbid water with slit content; bridging-flocculated aggregates; flocculation condition; flocculation morphology; fractal structure; fractal dimension

在给水处理系统中, 絮体的结构和形态在很大程度上影响着水处理流程的运行工况、最终出水质量和成本费用, 而絮体结构受到絮凝条件的制约. 实验与电镜照片研究表明, 泥沙颗粒形状各异, 絮体表面和内部具有高度不规则性, 具有自相似结构与标度不变性, 这表明絮体的结构及其形成过程具有分形特征^[1~4]. 分形维数(简称分维)概念可用来描述颗粒与小絮体在不规则絮体结构内部的填

充程度, 能很好地描述和分析絮体结构的形成和“生长”, 一般地, 絮体结构越密实, 分维值越高^[2~4]. 本文以“分维”作为定量控制参数, 借助沉降技术与图像分析技术对不同絮凝条件下 85kg/m^3 的含沙高

收稿日期: 2005-01-10; 修订日期: 2005-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50078043)

作者简介: 李冬梅(1972~), 女, 博士后, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术.

浊水架桥絮凝形态学参数进行分析与研究,探讨了絮凝条件对泥沙絮体分形结构的影响,并得出絮凝效果达最佳时的絮凝条件.

1 材料与方法

1.1 材料与试验装置

1.1.1 原水的配制

泥沙取自黄河青铜峡,用市政管网水浸泡1周并间歇搅拌至泥沙颗粒均匀分散在水溶液中形成浓悬浊液.贮备的85kg/m³含沙高浊水是通过高速混合与稀释该浓悬浊液制备而成.实验用泥沙由英国马尔文公司产MS2000激光衍射粒度分析仪进行湿法样品粒度分布测定,泥沙颗粒级配曲线见图1.

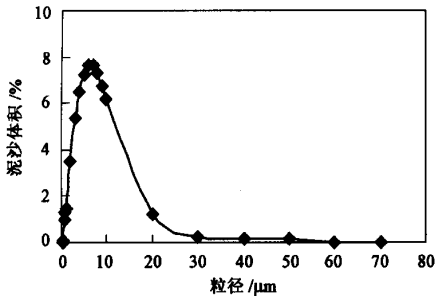
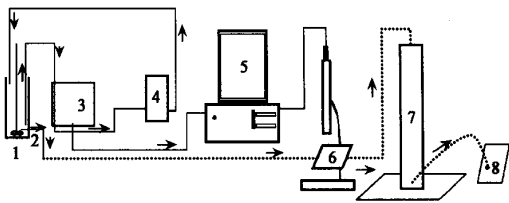


图1 泥沙颗粒的粒径分布曲线
Fig.1 Sizes distribution curve of mudsands particles

1.1.2 实验方法

以分子量为800×10⁴~1000×10⁴的粉状阳型水溶性聚合物F04240SH为高分子絮凝剂(以下简称CP),对含沙量为85 kg/m³的悬浊液进行架桥絮凝沉降实验.絮凝器皿为有机玻璃方罐,尺寸为100mm×100mm×200mm,水样体积为1L,直径为5mm的取样管安装在液面下70mm处,取样速度约为20mL/min.CP溶液在快速搅拌速率下迅速加入水样中,持续5~50s后转入慢速搅拌,用脉冲光散射分析仪(Photometric Dispersion Analyzer,PDA)对整个絮凝过程进行动态监测.

沉降实验在直径为3.12cm的沉降柱(全部沉降距离为25cm)中进行.方罐实验装置中产生的絮体通过内径为5mm的取样管进入玻璃载物皿,所取泥沙絮体样稀释后放在显微镜下观察并求出当量粒径d_{ST},然后将絮体轻轻移入沉降柱,测出絮体在柱内的沉速为v.絮体到达沉降筒底座后,慢慢将沉降柱推向侧边,取出沉降底座井内的絮体,经临界点干燥仪干燥后再经喷金处理用于电镜观察与摄像.实验装置如图2所示.



1. 絮凝器; 2. 取样管; 3. PDA200; 4. 蠕动泵;
5. 计算机; 6. 显微摄像仪; 7. 沉降柱; 8. 絮体

图2 沉降实验装置

Fig.2 Experimental settling device

1.2 分析方法

(1) 絮体形态学特征 絮体经临界点干燥仪干燥后再经喷金处理采用扫描电镜摄像,并结合沉降数据与分维模型计算确定.

(2) 絮体当量粒径d_{ST} 通过体视显微摄像仪测试絮体的长轴与短轴得到.

(3) 絮体自由沉速v₁ 由沉降实验测得的单个絮体在单位时间内的沉降高度并利用絮体当量粒径与容器筒径修正求得^[5].

(4) 絮体有效质量密度 从被测絮体的自由沉速和当量球体直径根据下式^[2]计算得到:

$$v_1^2 = \frac{4d_{ST}g}{3\rho_L C_d}(\rho_s - \rho_L) \tag{1}$$

式中,v₁是修正后的絮体终沉速;C_d是当量球体的阻力系数.

(5) 分维值的测定 对不同絮凝时间(10s、50s、180s、600s)拍摄的絮体照片,借助密度-密度相关函数并结合分形数学理论中关于计盒维数计算方法的网格法理论计算经图像处理絮体的二维分维D₂^[1];根据沉降实验数据,运用絮体的干质量m(d_{ST})与当量球体直径d_{ST}的关系^[2](式2)计算质量分维D₃:

$$m(d_{ST}) \propto (d_{ST})^{D_3} \tag{2}$$

根据式(2),将絮体m(d_{ST})与d_{ST}数据点绘在双对数坐标系中,所得直线斜率即为质量分维D₃.

2 结果与讨论

2.1 搅拌速率对絮体分形结构的影响

含有一定比例悬浮固体的高浊度水,在混凝与絮凝过程中对搅拌速度有着特殊的要求.控制搅拌速度能提供工程上所需要的某种密实程度的絮体(具有较高的分维值D)^[6].

2.1.1 快速搅拌速率r₁

数据分析结果表明(表 1),不同搅拌速率下形成的絮体结构存在很大的差异. 搅拌速率过高(450r/min)或过低(120r/min)时的絮凝效果均较差. 而搅拌速率合适(300r/min)时,表征絮体分形结构特性的参数,如絮体的当量粒径、有效质量密度、自由沉降速度、浑液面沉速等均处于最佳状态,分维 D_3 值最高.

当絮体周围的流场剪切强度高(450 r/min)时,泥沙颗粒与(或)絮体间的结合键易断裂而散碎,不易絮凝. 悬浊液中絮体粒径分布偏差大,絮体结构疏松(图 3a),密度较小,分维值低,絮体自由沉速与浑液面沉速低,上清液余浊高(表 1). 搅拌速率较低(120r/min)时,快速搅拌 10s 结束后,CP 链仍蜷缩

在悬浊液中的某些局部区域,部分泥沙颗粒仍处于原始粒子状态. 小絮体与颗粒之间或小絮体之间结合键弱,絮体易破碎,粒径下降. 在凝聚与破碎达平衡态时,小絮体之间很松散地“挨”在一起,絮体结构松散,分维值低(图 3c,表 1). 而搅拌速率为 300 r/min 时,有效剪切速率使仍较脆弱的絮体片段重新排列或使絮体内部的颗粒重新分布. 絮体与泥沙颗粒及小絮体不断接触碰撞、渗透,以反应控制集团凝聚(Reaction-Limited Cluster Aggregation, RLCA)模式^[4]生长,絮体密实程度较高(图 3b),分维值 D_3 高(表 1). 合适剪切速率下的絮体粒径较大,粒度分布均匀,絮体自由沉速与浑液面沉速加快,上清液余浊降低,絮凝效果好.

表 1 快速搅拌速率不同时,慢速絮凝阶段末泥沙絮体形态学参数的变化

Table 1 Variation of aggregates morphology parameters at the end of slow flocculation stages when rapid stirring rate is different

快搅速率 $r_1/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	平均有效质量密度 $\rho_e/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	平均当量粒径 $d_{ST}/\mu\text{m}$	平均自由沉速 $v_1/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	浑液面沉速 $u/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	上清液余浊 C_e/NTU	分维 D_3	粒径分布 方差 σ
120	1 199	125.2	3.11	0.92	508	1.89	107.2
200	1 249	155.7	2.08	0.96	620	1.98	94.5
300	1 361	169.1	4.11	1.39	471	2.07	91.1
450	1244	106.6	2.88	0.79	697	1.86	113.4

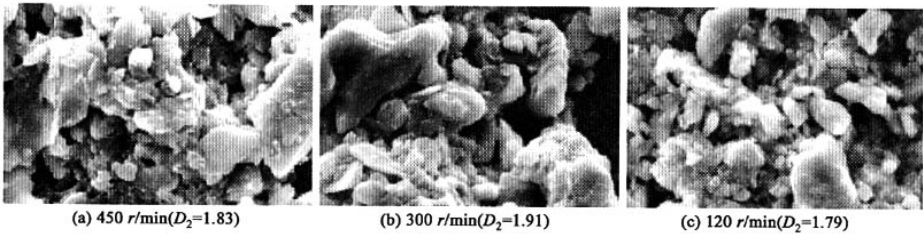


图 3 稳定态时泥沙絮体分形结构扫描照片(放大倍数: $\times 1\,000$)

Fig. 3 Scanning electron micrograph of fractal structure of mudsands aggregates at different rapid stirring rates

2.1.2 慢速搅拌速率 r_2

在 $r_1 = 300\text{ r/min}$ 时,改变慢速絮凝强度: $r_2 = 70\text{ r/min}$ 、 120 r/min 、 180 r/min . 实验证明,转速为 120 r/min 时浑液面沉速快,上清液余浊低(图 4). 或高或低的搅拌速率(70 r/min 、 180 r/min)下形成的絮体结构密实程度较差,平均质量分维 D_3 下降(图 4). 较长时间的慢速絮凝紊动强度直接影响着絮体的分形构造. 强度不够时,絮体之间或絮体与颗粒之间不能有效碰撞与互相渗透;而强度过大时,絮体将会破碎,不利于形成沉降性能较好的絮体.

2.2 剪切时间对絮体分形结构的影响

2.2.1 快速搅拌时间 t_1

在最佳剪切强度 ($r_1 = 300\text{ r/min}$, $r_2 = 120\text{ r/min}$)下,图 5 PDA 动态监测结果与图 6 电镜扫描

结果表明,快速絮凝时间过短(5s)或过长(50s)时,絮凝效果较差.

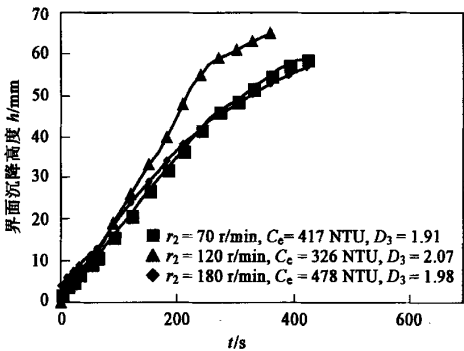


图 4 浑液面沉降高度随时间的变化

Fig. 4 The high of turbid liquid layer versus static settling time

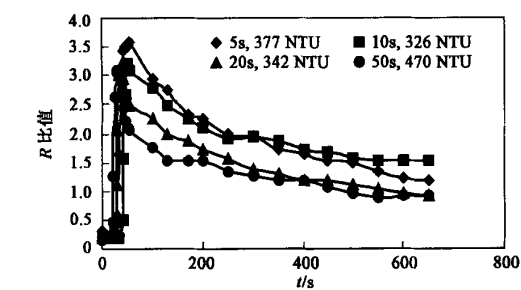


图 5 R 比值随絮凝时间的变化
Fig.5 Ratio R versus flocculation time

快搅时间为 10s 时, R 曲线(R 比值能间接反映泥沙悬浊液中颗粒的絮凝程度, 并能评价悬浊液

中平均颗粒或絮体粒径的相对大小)下降速率较慢, 上清液余浊最低. 小絮体在絮体内部紧密填充、结合, 絮体孔隙率小, 密实程度高(图 6b), 分维值最大($D_2=1.90$). 时间过短(5s)时, CP 链不能均匀分散到悬浊液中与颗粒表面接触, 絮体孔隙率增加(图 6a), 分维值下降($D_2=1.88$). 而时间过长(50s)时, 泥沙絮体会在较高剪切强度($r_1=300\text{ r/min}$)下破碎, 小絮体间不能相互有效聚结而处于分散状态, 絮体结构孔隙率较高(图 6c), 密度较小, 分维值下降($D_2=1.87$), 静沉实验测得上清液余浊也较高. 快速絮凝时间过长或过短均会产生较脆弱的絮体构型, 该种絮体分维值均比 10s 情况下的分维值要小.

2.2.2 慢速搅拌时间 t_2

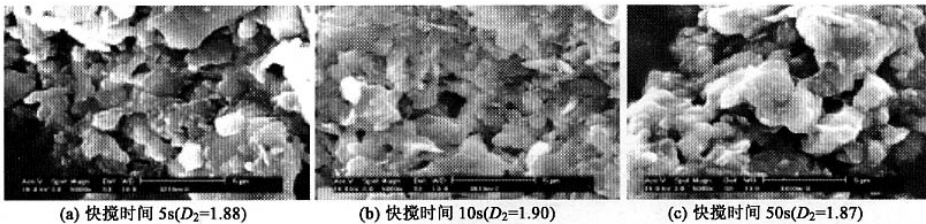


图 6 稳定态时泥沙絮体分形结构扫描照片(放大倍数 $\times 5\,000$)
Fig.6 Scanning electron micrograph of fractal structure of mudsands aggregates at steady state with different rapid stirring times

表 2 表明, 在合适快速剪切强度下($r_1=300\text{ r/min}$, $t_1=10\text{ s}$), 当慢速絮凝时间为: 0s、50s、180s、600s 时, 表征絮体结构填充程度的分维值首先呈增加趋势, 增至某一阶段(180s)分维值最大($D_2=1.83$,

$D_3=2.15$), 然后又以微小的幅度下降(絮体结构的动态演变过程见文献[6]). 当絮体分维值达最高时, 反映絮体结构密实性的有效质量密度值也最高, 絮体孔隙率小, 粒度分布集中, 沉速也最快.

表 2 最佳快速搅拌速率下的不同慢速絮凝阶段絮体形态学参数的变化

Table 2 Variation of aggregates morphology parameters under the condition of optimum rapid stirring rates at different slow flocculation stages								
慢速絮凝 时间 t_2/s	平均有效质量 密度 $\rho_e/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	平均孔隙率 ϕ	平均当量粒径 $d_{57}/\mu\text{m}$	平均自由沉速 $v_1/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	上清液余浊 C_e/NTU	分维 D_2	分维 D_3	粒径分布 方差 σ
0	1 054	0.875 3	137.9	3.96	508	1.71	1.92	116.2
50	1 275	0.809 8	120.2	3.91	620	1.79	1.99	102.4
180	1 449	0.727 9	113.1	4.34	471	1.83	2.15	94.5
600	1 391	0.778 2	115.6	4.11	697	1.78	2.07	97.1

因此, 对于实际高浓度悬浊液处理工程, 利用“分维”作为定量控制手段合理控制絮凝阶段的剪切强度与时间很重要. 否则絮体分形结构的最佳密实性会改变, 影响着絮体的沉降性能与后续的污泥脱水效果.

2.3 CP 浓度对絮体沉降性能与密实性的影响

改变 CP 浓度: 0.01%, 0.1%, 1%, 实验发现,

0.1% 的 CP 浓度下形成的泥沙絮体粒径较大, 粒度分布集中, 絮体构造孔隙率低, 表征絮体结构密实性的分维值($D_{3,0.1\%}=2.07$)高, 架桥絮凝效果最好.

当 CP 浓度为 1% 时, 观察到悬浊液中存在大量原始泥沙粒子, 絮体粒径随絮凝时间几乎不变, 絮体形态改变不明显. 这可能是由于快速絮凝时间短暂, 大量 CP 链由于高浓度下粘度较大使架桥絮凝发生

在局部而不能深入到整个悬浊液中,一部分 CP 链发生“空”架桥作用.在慢速絮凝阶段,絮团内部没有形成长程交联网而使连接较差^[7],絮体致密度低,沉速下降,上清液余浊高($C_e = 823 \text{ NTU}$),分维值较小($D_{3,1\%} = 1.98$).而浓度为 0.01% 时,架桥絮凝有效,原始泥沙粒子几乎全部消失.阳型 CP 链使絮体表面带上了与泥沙颗粒表面异号的电荷,CP 链与颗粒架桥絮凝形成的絮团间静电吸引力更强.而且,CP 浓度较低时,CP 链的吸附速率与伸展速率均增加.链在溶液中会占据较大体积,一条链可能不仅仅与一个泥沙颗粒发生架桥絮凝作用^[8],泥沙颗粒与链充分接触,絮凝效果较好,上清液余浊低($C_e = 262 \text{ NTU}$).但 CP 浓度较低(0.01%)时,形成的架桥絮体孔隙率较高,整个絮团的生长机理是聚集体-聚集体架桥,泥沙絮团密度下降,分维值较低($D_{3,0.01\%} = 1.93$).此外,CP 浓度较低时,要达到相同絮凝效果,需要稀释许多倍,严重浪费水资源,因此选择合适的 CP 浓度很重要.

另外,当 CP 浓度较高时(1%),絮体粒径到达峰值的时间滞后(约为 50s).CP 链由于高粘度的影响导致吸附速率与伸展速率明显降低,短暂(10s)的快速搅拌不能使 CP 链完全伸展到泥沙颗粒表面,絮体内含有大量的原始泥沙粒子,絮体粒径小,内部孔隙率低.随着剪切絮凝的进行,CP 链逐渐伸展到泥沙颗粒表面,形成孔隙率相对较大的絮体构造,分维值下降.当絮凝与破碎达平衡态时,分维又进一步提高,絮体结构趋于密实.所以,当 CP 浓度较高时,快速絮凝时间需延长.

3 结论

(1)不同絮凝条件下分形絮体形态学参数,如絮体的粒径、有效质量密度、自由沉速、孔隙率、浑液面沉速与上清液余浊等存在明显的差异.反映絮体内部结构填充程度的参数“分维”可用于控制絮凝效果

达最佳时的絮凝条件(对 85 kg/m^3 的含沙高浊水,快速絮凝强度为: $r_1 = 300 \text{ r/min}$, $t_1 = 10 \text{ s}$;慢速絮凝强度: $r_2 = 120 \text{ r/min}$, $t_2 = 180 \text{ s}$;CP 浓度:0.1%).

(2)整个絮凝过程存在 2 个最佳絮凝状态,快速絮凝阶段: $r_1 = 300 \text{ r/min}$, $t_1 = 10 \text{ s}$, $D_3 = 2.07$;慢速絮凝阶段: $r_2 = 120 \text{ r/min}$, $t_2 = 180 \text{ s}$, $D_3 = 2.15$.利用特征参数“分维”可定量控制不同絮凝阶段的剪切强度与时间,以获取沉降性能与脱水效果良好的絮体结构.

(3)高分子絮凝剂浓度较高时,快速絮凝时间需延长.

(4)当絮凝条件达最佳时,泥沙悬浊液中絮体粒度分布均匀,偏差小;絮体粒径较大、沉速快;静沉实验测得的浑液面沉速高、上清液余浊低;絮体分形构造致密度高,孔隙率低,分维值高.

参考文献:

- [1] 李冬梅,金同轨,梅胜,等.含沙高浊水架桥絮体的质量分形[J].中国给水排水,2004,20(11):52~54.
- [2] Tang P, Greenwood J, Raper J A. A Model to Describe the Settling Behavior of Fractal Aggregates [J]. J. Colloid Interface Sci., 2002, (247):210~219.
- [3] 李冬梅,梅胜,金同轨,等.黄河泥沙架桥絮体分形结构的动态演变研究[J].给水排水,2004,30(11):1~5.
- [4] 张济忠.分形[M].北京:清华大学出版社,1995. 115~135.
- [5] 卢寿慈.工业悬浮液——性能、调制及加工[M].北京:化学工业出版社,2003. 162~163.
- [6] Serge Stoll, Jacques Buffle. Computer Simulation of Flocculation Progresses: The Roles of Chain Conformation and Chain/Colloid Concentration Ratio in the Aggregate Structures [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, (205):290~304.
- [7] Elimelech M, Gregory J, Jia X, Williams R. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1995.
- [8] Sun S F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues [M]. New York: Wiley-Interscience, 1994.