

絮凝体形态学和密度的探讨 —— I. 从絮凝体分形构造谈起

王晓昌 (西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

丹保宪仁 (北海道大学, 日本札幌, 060 - 0008)

摘要: 常规混凝操作条件下形成的随机型絮凝体具有分形的特征, 其分形维数 D_f 和絮凝体密度函数 $\rho_e \propto d_p^{-K_p}$ 的指数 K_p 之间具有 $D_f = 3 - K_p$ 的关系. 通过建立分布成长絮凝体模型, 讨论了在絮凝过程中逐次导入颗粒间的空隙率对絮凝体密度和构造的影响. 模型参数的分析结果进一步证明了分布成长的絮凝体是一个典型的分形, 其分形维数取决于颗粒间空隙比 ε 和颗粒结合个数 m . 降低 ε 或提高 m 均有利于提高 D_f , 使絮凝体由松散型向致密型过渡. 脱水收缩和逐一附着是达到这一目的两种操作模式.

关键词: 形态学; 分形; 絮凝体密度; 脱水收缩; 逐一附着

A study on the morphology and density of floc I. The fractal structure of floc

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

TAMBO Norihito (Hokkaido University, Sapporo, 060-0008, Japan)

Abstract: Random flocs formed under conventional operation condition are of fractal nature. There is a simple relation of $D_f = 3 - K_p$ between D_f , the fractal dimension and K_p , the parameter in the floc density function $\rho_e \propto d_p^{-K_p}$. Through a stepwise agglomeration model, the process of floc growth was discussed. It was shown that at each agglomeration step, additional void water was entrapped in the floc and thus affected floc density and structure. By analyzing the parameters of the agglomeration model, it is further proved that a floc formed in this manner is of fractal nature with its fractal dimension depending on the void ratio ε and agglomerated particle number m . A decrease in ε or increase in m results in an increase in D_f , which implies a transition of floc from loose structure to compact one. Mechanical syneresis and one-by-one attachment are two operation modes for compact floc formation.

Keywords: morphology, fractal, floc density, syneresis, one-by-one attachment

絮凝体形态(或构造)与密度的关系是混凝领域长期探讨的课题之一. 1963年 Vold 提出了著名的弹射凝聚模型(Ballistic aggregation), 从而揭开了絮凝体构造与密度关系研究的序幕^[1]. 其后 Sutherland 在 1966 年对 Vold 模型进行了扩展, 提出了集团凝聚(Cluster aggregation)模型^[2,3], 使理论模型更接近与实际的絮凝过程. 以实验研究为出发点, 丹保^[4]、Lan-vanker^[5]、Francois^[6]和其他研究者进行了大量的工作, 通过测定絮凝体密度和粒径的关系(Density-size relation), 得出了 $\rho_e \propto d_p^{-K_p}$, 即絮凝体有效密度(水中的密度)与粒径的 K_p 次方成反比的普遍规律. 由于絮凝体的成长过程是一个随机型碰撞-结合过程(Random collision

收稿日期: 2000-02-15

基金项目: 国家教委“留学回国人员科研基金”; 日本“文部省科学研究费”资助

作者简介: 王晓昌, 男, 教授

and aggregation), 随着其粒径增大, 初始粒子 (Primary particle) 之间的空隙所占的比例也增大, 导致絮凝体密度减小. 为了改变絮凝体的这种性质, Yusa^[7]、Higashitani^[8]等研究了使用高分子混凝剂的造粒凝聚技术, 提出了脱水收缩 (Syneresis) 或再组合 (Restructuring) 的概念. 笔者等针对高浊度水的直接处理和高浓度悬浊液的高效固液分离操作, 系统地研究了上向流造粒流化床处理工艺^[9-13], 提出了逐一附着 (One-by-one attachment) 的规则型絮凝模式. 这些研究所探讨的是如何改进常规的混凝操作, 生成粒径大, 密度高, 分离快, 沉泥含水率低的絮凝体, 所涉及的一个重要理论问题就是絮凝体的形态学 (Morphology). 絮凝体成长是一个随机过程, 具有非线性的特征, 同时根据 Sutherland 的集团凝聚模型, 如果不考虑絮凝体破碎的话, 常规的絮凝过程是由初始粒子结成小的集团 (Cluster), 小的集团又结成大的集团, 然后结成更大的集团, 这样一步一步成长为大的絮凝体. 这一过程决定了絮凝体在一定范围内具有自相似性和标度不变性, 这正是分形 (Fractal) 的两个重要特征^[14]. 在这篇文章里, 笔者拟从分析絮凝体构造和密度之间的关系出发, 以一简化的分形絮凝体模型来讨论絮凝体的分形维数和絮凝体成长过程中影响其密度的重要因素, 在此基础上简要论述促进致密型絮凝体生成的途径和相应的絮凝操作模式.

1 絮凝体的分形构造特征

按照分形的定义, 物体的质量 M 与其特征长度 d_p 之间的关系可表示为

$$M \propto d_p^{D_f} \quad (1)$$

对于絮凝体, 我们通常以其当量直径 (与平面投影面积相同的圆的直径) 作为特征长度. 显然, 在欧几里德系统中 $D_f = 3$, 而对于非欧几里德系统 $D_f < 3$, 具有 $D_f < 3$ 的性质的物体就是分形, D_f 称作分形的维数.

按照常规, 我们往往习惯于用欧几里德几何的量度将 (1) 式写为

$$M = \rho V_p = \alpha \rho d_p^3 \quad (2)$$

式中 $V_p = \alpha d_p^3$ 为物体的体积, α 为几何因子 (对于球体 $\alpha = 4\pi/3$). 对絮凝体密度的大量理论和实验研究结果表明^[1-6], 随着絮凝体粒径的增大, 其密度呈降低的趋势, 这种关系一般可表示为

$$\rho = \beta d_p^{-K_p} \quad (3)$$

将 (3) 式代入 (2) 式, 我们得到

$$M = \alpha \beta d_p^{3-K_p} \propto d_p^{3-K_p} \quad (4)$$

比较 (1) 式和 (4) 式, 可得到

$$D_f = 3 - K_p \quad (5)$$

这一结果表明, 只要 $K_p > 0$, 絮凝体的分形维数 D_f 就小于 3, 呈现出分形的特征.

2 絮凝体的分形维数

絮凝体的分形维数可以通过实测絮凝体的投影面积和周长进行推算, 在这一方面 Aratani 等^[15]进行了大量实验工作, 测得在通常条件下絮凝体的 $D_f = 1.2 \sim 1.8$, 随着搅拌强度 G

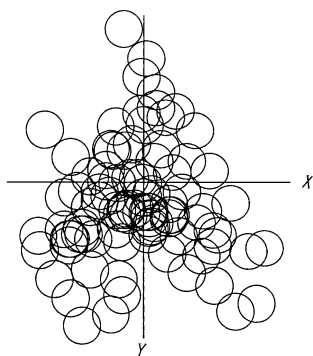


图 1 Vold 模型絮凝体

Fig. 1 Vold model floc

值增大, D_f 值也增大. Vold 的单颗粒弹射凝聚模型得到的絮凝体(图 1)为比较密实的构造^[1],Lagvanker 等利用该模型得到的氢氧化铁絮凝体的密度为^[5]

$$\rho_e \propto A_p^{-0.338} \propto d_p^{-0.676}$$

(6)

式中 A_p 为絮凝体投影面积. 根据(3)式和(5)式,可推算出该模型的分形维数为 $D_f = 2.324$. Sutherland 的集团凝聚模型(图 2)^[2]显然比 Vold 模型结构松散,利用该模型计算得到的密度函数的指数 $K_p = 0.9 \sim 1.0$,相应的分形维数 $D_f = 2.0 \sim 2.1$. 丹保等得出的铝盐絮凝体的密度函数(图 3)为^[4]

$$\rho_e = a / d_p^{K_p}$$

(7)

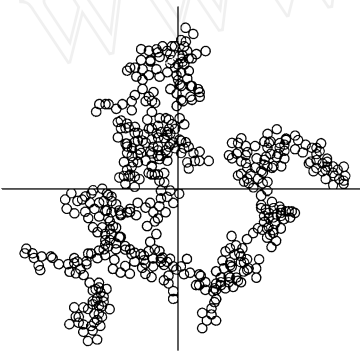


图2 Sutherland 模型絮凝体
Fig.2 Sutherland model floc

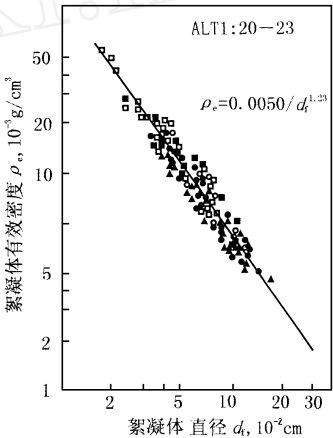


图3 丹保絮凝体密度函数
Fig.3 Tambo floc density function

系数 a 和指数 K_p 仅与 AL T 比(铝离子投量/浊度)有关,在通常的投药量范围内 $K_p = 1.0 \sim 1.4$,随 AL T 比增大 K_p 值也增大.其相应的分形维数 $D_f = 1.6 \sim 2.0$. 表 1 归纳了这些代表性研究的结果.

表 1 絮凝体分形维数推算结果
Table 1 Evaluation of the fractal dimension of flocs

研究者	絮凝体密度指数 K_p	分形维数 D_f	研究特点
Vold	0.676	2.324	单颗粒弹射凝聚模型
Sutherland	0.9—1.0	2.0—2.1	集团凝聚模型
丹保	1.0—1.4	1.6—2.1	铝盐絮凝体实测分析
Aratani	—	1.2—1.8	铝盐絮凝体分形维数实测

3 分步成长絮凝体模型

如前所述,按照 Sutherland 集团凝聚模型的基本构思,絮凝体的成长过程是由初始粒子结成小的集团,小的集团又结成大的集团的分步成长过程.为了定性地分析问题,不妨将这一过程理想化,按图 4 所示的分步絮凝体模型来分析絮凝体成长过程中密度的变化.

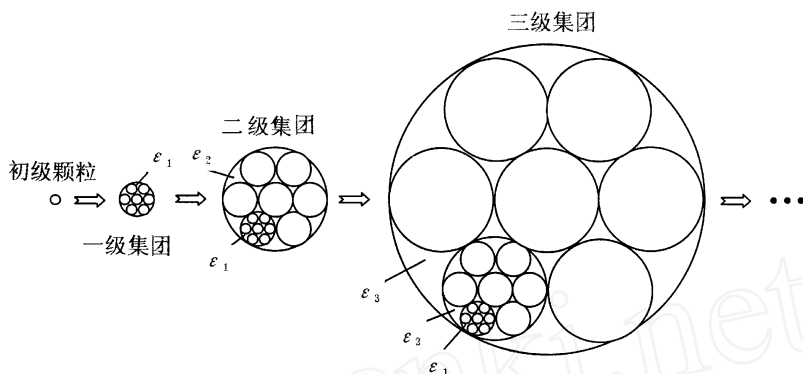


图 4 分步成长絮凝体模型

Fig. 4 Stepwise growth model of floc

设初始粒子粒径为 d_0 , 有效密度为 ρ_0 , 由 m 个粒子结合成一级集团 (First level aggregate) 时, 初始粒子间的空隙比 (Void ratio) 为 ε_1 , 则一级集团的有效密度 ρ_1 可表示为

$$\rho_1 = \rho_0 (1 - \varepsilon_1) \quad (8)$$

按同样的模式考虑颗粒结合的第二步, 即一级集团结合成二级集团 (Second level aggregate) 的过程, 可以写出

$$\rho_2 = \rho_1 (1 - \varepsilon_2) \quad (9)$$

式中 ε_2 为构成二级集团的一级集团颗粒间的空隙比.

将(8)式代入(9)式, 得到

$$\rho_2 = \rho_0 (1 - \varepsilon_1) (1 - \varepsilon_2) \quad (10)$$

依次类推, 絮凝体成长到第 n 步时, 形成的 n 级集团的有效密度为

$$\rho_n = \rho_{n-1} (1 - \varepsilon_n) = \rho_0 (1 - \varepsilon_1) (1 - \varepsilon_2) \cdots (1 - \varepsilon_n) \quad (11)$$

假设上述各步的空隙比为相同数值, 即 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = \varepsilon_n = \varepsilon$, 则(11)式成为

$$\rho_n = \rho_0 (1 - \varepsilon)^n \quad (12)$$

再假设每一级的颗粒都是由 m 个低一级颗粒结合而成, 则可以根据颗粒体积、质量和密度之间的关系得出 n 级集团颗粒粒径 d_n 与初始粒子粒径 d_0 的关系为

$$d_n = d_0 [m / (1 - \varepsilon)]^{n/3} \quad (13)$$

由(12)和(13)式消去颗粒成长级数 n , 可得到

$$\rho_n = \rho_0 (d_0 / d_n)^{-3 \ln(1 - \varepsilon) / \ln[m / (1 - \varepsilon)]} \quad (14)$$

将(14)式按絮凝体密度函数(7)的形式整理, 可得到

$$\rho_n = a / d_n^{K_p} \quad (15)$$

式中

$$a = \rho_0 d_0^{-3 \ln(1 - \varepsilon) / \ln[m / (1 - \varepsilon)]} \quad (16)$$

$$K_p = -3 \ln(1 - \varepsilon) / \ln[m / (1 - \varepsilon)] \quad (17)$$

因为 $1 - \varepsilon < 1$, 所以对于任何 ε 值, $K_p > 0$.

由(15) — (17)式可知, 理想化的分步成长模型的密度函数从形式上与以往的研究结果是

相同的,且系数 a 和指数 K_p 与絮凝体的成长级数 n 无关,而与每一步参与结合的低一级颗粒个数 m 以及空隙率 ε 有关.

4 模型絮凝体的分形维数

根据絮凝体分形维数 D_f 与密度指数 K_p 的关系(5),可得到上述模型絮凝体的分形维数为

$$D_f = 3 + 3 \ln(1 - \varepsilon) / \ln[m / (1 - \varepsilon)] \quad (18)$$

因为 D_f 也与絮凝体的成长级数 n 无关,且对于任何 $\varepsilon(0 < \varepsilon < 1)$ 都有 $D_f < 3$, 所以模型絮凝体是一个典型的分形.

为了考察 D_f 随参数 m 和 ε 怎样变化,我们取不同的 m 值,按(18)式的关系绘出了 D_f 随 ε 值的变化曲线.如图5所示,对于一定的 m 值,絮凝体的分形维数 D_f 随 ε 增大而降低, m 值越小,这种趋势越显著.当每一步结合的颗粒个数 m 增加时, D_f 也呈增大的趋势.均一粒径的球型颗粒结合的极限 ε 值约为 $0.4^{[16]}$, 这时对于任何 m 值, D_f 都达到最大,而且即使 m 值较小(如 $m = 5$), D_f 值也在 2.2 以上.

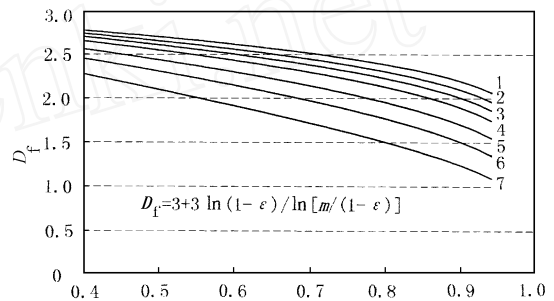


图5 分形维数 D_f 随 ε, m 的变化

(1. $m = 500$; 2. $m = 200$; 3. $m = 100$; 4. $m = 50$;
5. $m = 20$; 6. $m = 10$; 7. $m = 5$)

Fig. 5 Variation of fractal dimension D_f with ε and m

5 促进致密型絮凝体生成的途径

由上述讨论可知,降低空隙率 ε 和提高每一步结合颗粒个数 m 均有利于提高絮凝体的分形维数 D_f . 提高 D_f 意味着絮凝体由松散型向致密型的过渡,因此减低 ε 和提高 m 是促进致密型絮凝体生成的两个途径.

5.1 降低 ε 的途径——絮凝体的脱水收缩模式

针对如何降低絮凝体空隙比 ε 的问题, Yusa、Higashitani 等提出了利用有机高分子絮凝剂的吸附架桥作用提高絮凝体的抗剪切强度,通过长时间的高强度机械搅拌使絮凝体发生脱水收缩(Syneresis)的操作模式^[7,8]. 所谓脱水收缩,就是将絮凝体分步成长过程中形成的高次空隙水(不是初始粒子之间,而是颗粒集团之间的空隙水)挤压出去,使絮凝体的总空隙率缩小,体积减小,密度增大. 这一作用的极限是高次空隙不复存在,絮凝体中的空隙部分仅为初始粒子之间不可能排除掉的空隙,按前面描述的分步成长絮凝体模型,就是一级集团的空隙比 ε_1 所表示的那部分空隙. 达到这一极限状态的实质是收缩前的随机型絮凝体中的初始粒子重新组合,因此,这种操作模式又称作 Restructuring.

5.2 提高 m 的途径——逐一附着操作模式

从图5可以看到,当 m 值增大时,絮凝体的分形维数 D_f 显著提高,且 D_f 随 ε 的变化曲线变得平缓. 在前面描述的分步成长絮凝体模型中, m 增大首先意味着在絮凝过程的第一步由初始粒子结合成一级集团的粒径变大. 当 m 足够大时,一级集团的粒径有可能已达到在所定的絮凝搅拌条件下的颗粒最大成长粒径^[17]. 在这种情况下,一级集团结合生成二级集团,乃

至后续的高次集团的生成已不可能。因此,絮凝过程就仅限于初始粒子的相互结合,其结果,絮凝体构造中的空隙部分仅为 ε_1 ,而不必经过 5.1 所述的脱水收缩过程。笔者提出的上向流造粒流化床处理工艺就是达到这一目的的一种絮凝操作模式^[9],通过合理控制无机盐和有机高分子两种混凝剂的投量、配比、投加点和搅拌等操作条件,初始粒子以逐一附着(One-by-one attachment)的方式与流化床中的同类既成颗粒相结合,生成高密度的结团絮凝体(Pellet)。

6 结语

本文以讨论絮凝体的密度函数入手,论述了随机型絮凝体的分形构造和分形维数。通过理想化的分步成长絮凝体模型,分析了影响絮凝体分形维数 D_f 的两个因素:颗粒间空隙比 ε 和颗粒结合个数 m ,由此引出了提高 D_f 的两种操作模式:脱水收缩和逐一附着模式。在本文的续篇中,笔者将结合实验研究结果,分析在这两种操作模式下生成的絮凝体的形态和密度特征。

致谢:本文的撰写得到中国科学院生态环境研究中心汤鸿霄院士的鼓励和支持,在此深表谢意。

参考文献:

- [1] Vold M J. Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension[J]. Jour Colloid Inter Sci, 1963, 18: 684—695
- [2] Sutherland D N. Letter to the editors[J]. Jour Colloid Inter Sci, 1966, 22: 300—302
- [3] Sutherland D N. A theoretical model of floc structure[J]. Jour Colloid Inter Sci, 1967, 25: 373—380
- [4] Tambo N, Watanabe Y. Physical aspect of flocculation process. I. The floc density function and aluminum floc[J]. Water Research, 1979, 13: 409—419
- [5] Lanvankar A L, Gemmell R S. A size-density relationship for flocs. Jour[J]. AWWA, 60(9): 1040—1046
- [6] Francois R J. Structure on hydroxide flocs[J]. Water Research, 1985, 19: 1249—1257
- [7] Yusa M, Igarashi C. Compaction of flocculated material[J]. Water Research, 1984, 18: 811—816
- [8] Higashitani K *et al.* Formation of pellet flocs from kaolin suspension and their properties. Jour Chem Eng of Japan, 1987, 20(2): 152—157
- [9] Tambo N, Wang X C. The mechanism of pellet flocculation in a fluidized-bed operation[J]. Jour Water SRT-Aqua, 1993, 42(2): 67—76
- [10] Wang X C, Tambo N. Kinetic study of fluidized pellet bed processes. I. Characteristics of particle motions[J]. Jour Water SRT-Aqua, 1993, 42(3): 146—154
- [11] Wang X C, Tambo N. Kinetic study of fluidized pellet bed processes. II. Development of a mathematical model[J]. Jour Water SRT-Aqua, 1993, 42(3): 155—165
- [12] Tambo N, Wang X C. Control of coagulation condition for treatment of high-turbidity water by fluidized pellet bed operation[J]. Jour Water SRT-Aqua, 1993, 42(4): 212—222
- [13] Tambo N, Wang X C. Application of fluidized pellet bed technique in the treatment of highly colored and turbid water[J]. Jour Water SRT-Aqua, 1993, 42(5): 301—309
- [14] 张济忠. 分形[M]. 北京: 清华大学出版社. 1995. 1—41
- [15] Aratani T, *et al.* Evaluation of floc form by fractal dimension[J]. Japan Soc Chem Engrg, 1988, 14(3): 395—402
- [16] 三轮茂雄. 分粒体工学[M]. 东京: 朝仓书店. 1972. 121—149
- [17] Tambo N, Hozumi H. Physical characteristics of flocs. II. Strength of floc[J]. Water Research, 1979, 13: 421—430