

分形理论在混凝中的应用

胥 红,邓慧萍

(同济大学环境科学与工程学院,上海,200092)

摘 要:介绍了分形理论基本要点,探讨了分形理论在混凝形态学和絮凝动力学中的应用,论述了在经典 Smoluchowski 方程基础上引入分形维数建立的聚合分形球体模型及其基本方程,探讨了水量、反应时间、搅拌速率、pH 值、混凝剂投加量、助凝剂投加量对分形维数值的影响。

关键词:分形理论;分形维数;混凝机理;Smoluchowski 方程

中图分类号: TU528

文献标识码: A

1977 年,美籍法国数学家曼德布罗特(Mandelbrot)首次提出了分形理论(fractal theory)。分形理论是描述具有无规结构的复杂系统结构形态的一门新兴边缘科学。在过去的几十年中,分形学已成功地应用于许多不同学科的研究领域,其应用范围涉及力学、物理学、化学、生物科学、材料科学、地球科学、工程技术甚至社会科学等诸多学科^[1]。混凝过程中絮凝体的形成与溶液的化学、水力学及动力学扩散聚集之间的关系很复杂,对于混合、凝聚、絮凝及后续分离流程等众多连续发生的重要过程与现象中所具有的纷繁复杂性和混沌性,传统理论难以定量描述。分形理论的出现使人们对混凝过程中的无序现象和无规形态获得更清楚的认识逐渐成为可能,这为改进混凝工艺和研究混凝机理提供了强有力的工具。

1 分形理论基本要点

分形是指组成部分以某种方式与整体相似的形,是一类无规则、混乱而复杂但其局部与整体有相似性的体系,其体系的外表特征一般是极其破碎、无规则和复杂的,内部特征则是具有自相似性和标度不变性。自相似性是指把考察对象的部分沿各个方向以相同比例放大后,其形态与整体相同或相似^[2];标度不变性是指所研究的客体与尺度无关,无论测量的单位如何改变,研究的客体性质不发生变化。

分形体系的形成过程具有随机性,体系的维数可以是整数和分数,称为分形维数,简称分维。分形维数是描述分形的一个最重要的基本参量,一般认为,分形维数对应于分形体的不规则和复杂性或空间填充度量程度^[3]。分形维数存在多种定义,对于颗粒聚集而言,通常有如下基本公式成立:

$$M \propto L_F^{D_F} \quad (1)$$

式中: M 表示颗粒聚集质量; L_F 表示聚集特征长度; D_F 表示分形维数。

2 分形理论在混凝研究中的应用

2.1 在混凝形态学研究中的应用

混凝形态学是研究混凝过程中溶液中胶粒和混凝剂的形态特征及

其对混凝过程与混凝效果影响规律的一门新的混凝学理论分支。它认为在胶体溶液中,胶体颗粒和混凝剂有着多种多样的形态特征,而这些形态因素是决定混凝过程与混凝效果的重要因素。这一学科性概念是由蒋展鹏、汤忠红在许保玖教授的指导下于 1986 年首次提出的^[4]。

Li 和 Ganczarczyk^[5]在 20 世纪 80 年代提出了水处理系统中的絮凝体具有分形结构。分形聚集体的一个重要特性是它们的孔隙率是尺寸的函数,孔隙率随着絮凝体尺寸的增加而增加,可以用如下数学式来表达:

$$\varepsilon = 1 - S \cdot R^{D-3} \quad (2)$$

式中: ε 表示絮凝体孔隙率; D 表示分形维数; R 表示絮凝体特征半径; S 表示具体的系统参数,对于每个具体的絮凝体系是常量。

从式(2)可以看出,分形维数值越小,絮凝体结构越疏松,絮凝体密度会随着颗粒尺寸的增加而减小^[6]。Tambo 和 Watanabe^[7]建立了分步成长絮凝体分形结构模型,用如下数学表示:

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

式中: D 表示分形维数; ε 表示絮凝体孔隙率; m 表示颗粒数。研究结果得出促进致密型絮体形成的两个途径:降低孔隙率的途径—絮体脱水收缩模式与提高颗粒数的途径—逐一附着模型。

Klimpel 和 Hogg R^[8]提出混凝中,絮体的生长是分几个阶段发生的,小的絮体在流体剪切力引起的随机碰撞中逐渐聚集成大的絮体,这样形成的絮体体积较大,具有开放多孔的结构,也容易被流体剪切力所破坏。

M.Stone 和 B.G.Krishnapan^[9]研究证实:较大的絮凝体的稳定性是稳定流状态下流体剪切力的函数。当流体剪切力由 0.058 Pa 增加到 0.121 Pa 时,分维值从 1.25 增加到 1.36,剪切力继续增至 0.323 Pa 时,分维值又下降到 1.34。

李冬梅等^[10]实验证实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、自由沉速等存在明显的差异,见表 1。

2.2 分形在絮凝动力学研究中的应用

自 1917 年 Smoluchowski 建立经典的絮凝动力学方程,其后的各种絮凝动力学理论研究都是建立在其基础上。Smoluchowski 方程对实际絮凝过程中各种复杂条件作了简化,做出 6 个基本假设:所有颗粒碰撞后即相互黏结;流体运动为层流剪切状态;颗粒是单分散性的;絮体形成后不再破碎;所有颗粒在碰撞前后都是实心球体;碰撞只发生在两个颗粒

Metal Cutting Liquid Pollution and Green Cutting Technology

GUO Yong-bao

ABSTRACT: This paper introduces the generation of the metal cutting heat and the application of the cutting liquid, expounds the toxicity and pollution of the cutting liquid, and puts forward the green cutting liquid and the high-speed dry cutting technology.

KEY WORDS: cutting heat; cutting liquid pollution; green cutting

表 1 快速搅拌速率不同时的慢速絮凝阶段
末泥沙絮体形态学参数的变化

快速搅 拌速率 /(r/min)	平均有效 质量密度 /(kg/m ³)	平均当 量粒径 /μm	平均自 由沉速 /(mm/s)	混液面 沉速 /(mm/s)	上清液 余油 /NTU	分形 维数	粒径分 布方差
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	1 244	106.6	2.88	0.79	697	1.86	113.4

之间^[6]。但是越来越多的实验结果证明简化后的理论计算值和实际测定值有较大的偏差,因而人们开始重新考虑实际水流流态、流体剪切力、絮凝体形状、尺寸、结构等对于混凝过程的影响,试图引入一些修正参数来更好地表征实际条件下的絮凝动力学方程。Li 和 Logan^[12]认为紊流条件下分形维数和絮凝碰撞频率间有如下关系:

$$\beta \sim G^{1-1/D_f} \quad (4)$$

式中 β 表示两个颗粒间的碰撞频率。如果其他条件等同,那么颗粒间碰撞频率高的系统倾向于形成低的分形维数。

湛含辉等^[13]认为颗粒发生有效碰撞后之所以会形成不同分形维数的絮体,是因为初始阶段的流体剪切作用力对降低颗粒表面能的程度不同。颗粒的表面能主要取决于本身表面性质和药剂的作用结果,而絮体结构(分形维数)则进一步取决于流体剪切方式、时间及强度。

颗粒的碰撞一般由 3 种方式产生:一是由颗粒的布朗运动产生,为异向絮凝;二是由搅拌引起的流体剪切运动产生,为同向絮凝;三是由不同颗粒之间下沉速度的差异产生,为差速沉降。基于 Smoluchowski 假设可分别得到在布朗运动、流体剪切和差速沉降下颗粒碰撞频率函数 β 。但是传统模型认为两个颗粒碰撞后体积和质量都是守恒的,因而密度也是恒定值。以分形理论观点和实际实验观测发现,絮凝体的密度是不断随絮体大小而变化的^[7,11,13]。Du Gon Lee^[11]发现分形维数值和碰撞效率系数都对颗粒尺寸分布变化有较大的影响,因而引入分形维数来改进传统的絮凝动力学模型,并将之用于布朗运动、流体剪切和差速沉降下颗粒碰撞频率函数 β 的计算中,提出了 CFS 模型(见表 2)。

表 2 传统絮凝模型和 CFS 模型中碰撞效率函数的计算^[11]

类型	公式
布朗运动	$\beta_{BR}(v_i, v_j) = \frac{2kT}{3\mu} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3}) (v_i^{-1/3} + v_j^{-1/3})$
CFS模型	$\beta_{BR}(v_i, v_j) = \frac{2kT}{3\mu} (v_i^{1/D_f} + v_j^{1/D_f}) (v_i^{-1/D_f} + v_j^{-1/D_f})$
流体剪切	$\beta_{SI}(v_i, v_j) = \frac{G}{\pi} (v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^3$
CFS模型	$\beta_{SI}(v_i, v_j) = \frac{G}{\pi} v_0^{1-3/D_f} (v_i^{1/D_f} + v_j^{1/D_f})^3$
差速沉降	$\beta_{DS}(v_i, v_j) = \frac{G}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} (\rho_p - \rho_w) v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \times v_i^{1/3} - v_j^{1/3} $
CFS模型	$\beta_{DS}(v_i, v_j) = \frac{G}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} ((\rho_p - \rho_w)/\rho_w) v_0^{1/3-1/D_f}$ $(v_i^{1/D_f} + v_j^{1/D_f})^2 v_i^{(D_f-1)/D_f} - v_j^{(D_f-1)/D_f} \quad (2 \leq D_f \leq 3)$ $\beta_{DS}(v_i, v_j) = \frac{G}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} ((\rho_p - \rho_w)/\rho_w) v_0^{4/3-3/D_f}$ $(v_i^{1/D_f} + v_j^{1/D_f})^2 v_i^{1/D_f} - v_j^{1/D_f} \quad (D_f \leq 2)$

该模型有如下假定:所有的絮凝体都由单一类型的密实球体基本颗粒组成;特定体系中的所有絮凝体都是有固定分形维数值的结合分形球体,与絮凝体的尺寸大小无关;两个絮体相撞结合时,新形成的絮体与原絮体有相同的分形维数值,固体体积等于原两絮体固体体积的和。

式中 K 为波尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-16} \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2 \cdot \text{K}$; T 为绝对温度, K ; G 为平均速度梯度, s^{-1} ; V_0 为单个颗粒体积, cm^3 ; V_i, V_j 为不同大小絮体的体积, cm^3 ; ρ_0 为单个颗粒密度, g/cm^3 ; ρ_w 为水的密度, g/cm^3 ; ρ_p 为单个絮体密度, g/cm^3 ; μ 为动力黏滞系数, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ 。

Du Gon Lee 等^[14]实测了在同向和异向絮凝过程中絮体粒径的分布,絮体分形维数在 2.6~3.0 之间,发现和利用表 2 中 CFS 絮凝动力学模型计算结果较为吻合,而利用传统絮凝模型计算结果则和实测结果相差较大,从而证实了引入分形维数修正传统絮凝模型的合理性。

3 混凝条件对分形维数值的影响

由于分形维数是分形理论中最重要的参量,在混凝过程中分形维数可以比较精确地反映絮凝体的结构特征变化,并且和出水浊度之间能建立较好的相关关系,因此研究不同混凝条件下分形维数的变化,确定混凝中各种因素对分形维数值变化的影响及其相关关系,有很强的实践意义。

3.1 水量变化对分形维数值的影响

王圃等^[15]以湘江微污染源水为实验用水(15 NTU~310 NTU),在保证单位水量絮凝剂投加量不变的条件下,调节水量从 $3 \text{ m}^3/\text{h}$ 到 $5 \text{ m}^3/\text{h}$,分形维数从 1.48 增加到 1.81,但沉淀出水浊度从 0.84 NTU 增加至 1.78 NTU。可以看出,虽然水量增加后,分形维数值变大,絮凝体结构更密实,但流量的增加同时也使得絮凝体受到的水流剪切力变大,絮凝体有部分碎片脱落,使沉淀出水浊度升高。常颖等^[16]以南方某低浊、高藻、微污染水为源水,研究了不同水量和进水浊度情况下分形维数值的变化,发现随着水量的增加,絮凝体分形维数有较为明显的增大,但沉后水的浊度也渐次升高,这与王圃等人的研究结果具有一致性。

3.2 反应时间对分形维数值的影响

常颖等^[16]研究了不同 PAC 投量下的絮凝体分形维数随反应时间的变化,发现反应初期分形维数较大,形成的絮凝体结构较为密实,随着反应的进行,分形维数减小,絮凝体尺寸增大,但结构渐趋松散。王玉等^[17]研究发现在相同的投药量下,混凝初期的 60 min 内,由于搅拌强度大,水流紊动强,絮凝体结构密实,分形维数大,之后一直到 600 min 内,分形维数值随时间延长呈下降趋势。

3.3 搅拌速率对分形维数值的影响

李冬梅等^[10]以分子量为 $800 \times 10^4 \sim 1\,000 \times 10^4$ 的粉状阳型水溶性聚合物 F04240SH 为高分子絮凝剂,对含沙量为 $85 \text{ kg}/\text{m}^3$ 的悬浊液进行架桥絮凝沉降实验,发现不同搅拌速率下形成的絮体结构存在很大的差异。在快速搅拌阶段,搅拌速率过高(450 r/min)或过低(120 r/min)时的絮凝效果均较差,分形值分别为 1.89 和 1.86,而搅拌速率合适(300 r/min)时,絮凝体的分形值最大,为 2.07。

3.4 pH 值对分形维数值的影响

梁聪^[18]以黄浦江原水为水源,硫酸铝和聚合硫酸铁(PFS)为混凝剂,研究了不同原水 pH 值对混凝剂产生的絮体分形值的影响。发现 pH 值对硫酸铝产生的絮体的分形维数影响较大(硫酸铝投加质量浓度为 $50 \text{ mg}/\text{L}$)。当水体的 pH 值是偏酸性时,絮体的分形维数较大,为 1.7~2.2,其中在 pH 为 6.5 的时候絮体分形维数最大。当水体为偏碱性的时候,絮体较低,仅为 1.3~1.6。pH 值对 PFS 混凝产生的絮体的分形维数影响很小(PFS 投加质量浓度为 $60 \text{ mg}/\text{L}$)。当水样的 pH 值从 4.5 增加到 9.3,生成絮体的分形维数仅仅在 1.4~1.6 之间变化。

3.5 混凝剂投加量对分形维数值的影响

研究表明,不同种类的混凝剂都有各自的最佳投加量,对应于最佳投加量的分形值一般是最小的。王圃等^[15]的研究表明, PAC 最佳投加量时的分形维数比投加量不足和投加量过量时分别大 22.41%和 35.63%。李冬梅等^[10]改变高分子絮凝剂投加质量浓度,观察泥沙絮体的形态特征及分形维数值,实验发现,与 0.01%、1%的 CP 浓度下形成的泥沙絮体相比, 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,分形值高(2.07),架桥絮凝效果最好。梁聪^[18]的研究结果也表明絮体分形维数随不同混凝剂投加量而变化,在最佳投加量之前,分形维数随着投加量增加而增大,超过后反而迅速减小。研究还发现,在分别对应于最佳投加量的情况下,投加硫酸铝形成的絮体分形维数(2.1)比投加 PFS 形成的絮体分形维数(1.6)要大,可能的原因是 PFS 的水解产物是预聚合的高分子多核羟基聚合物,它的混凝机理是吸附架桥为主,通过高分子的长链把胶体桥接在一起,形成的絮体相对松散,分形维数

就较小^[18]。

3.6 助凝剂投加量对分形值的影响

朱哲^[19]等采用硫酸铝为絮凝剂,研究了阳离子 PAM 投加量对 30 mg/L、50 mg/L 的高岭土悬浊液中絮体的分形维数、粒径和强度的影响,见图 1。

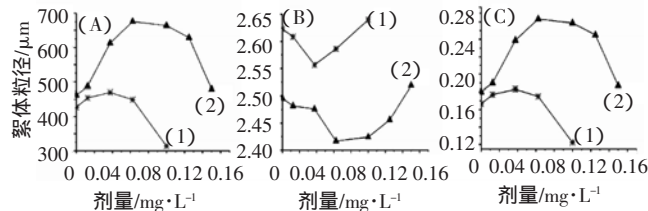


图 1 阳离子 PAM 剂量对絮体微观特性的影响^[19]
(高岭土质量浓度 (1)30 mg/L (2)50 mg/L)

从图 1 中可以看出,30 mg/L 高岭土悬浊液的 PAM 最佳投加量是 0.037 5 mg/L,此时絮体粒径达到最大(450 μm),絮体强度也达到最大(0.018 33 N/m²),絮体分形维数却最小(2.56);50 mg/L 高岭土悬浊液的 PAM 最佳投加量是 0.062 5 mg/L,此时絮体粒径达到最大(660 μm),絮体强度也达到最大(0.026 34 N/m²),絮体分形维数却最小(2.42)。

梁聪^[18]分别采用粉末活性炭和 PAM 作为助凝剂进行实验,发现投加粉末活性炭对硫酸铝生成的絮体形态影响不大,但是能使得 PFS 产生的絮体分形维数急剧升高到 2.0 左右。投加 PAM 对两种混凝剂产生的絮体形态影响不明显。

4 结论

(1)大量研究认为,絮凝体的分形维数越小,絮体结构越松散,絮体密度也相对较低,而分形维数越大,就意味着絮体结构越密实,对应混凝效果越好。

(2)处理水量的变化会引起分形维数大小的变化,一般随着水量的增加,分形维数变大,混凝阶段初期分形维数较大,随着时间的延长,分形维数值有下降的趋势,混凝时搅拌速率的过大或过小都会使分形维数值偏小,存在一个合适的搅拌速率,使分形维数值达到最大,pH 值对硫酸铝产生的絮体的分形维数影响较大,当水体的 pH 值是偏酸性时,絮体的分形维数较大,对应于特定的原水,在混凝剂最佳投加量时一般分形维数最大,投加一定量的助凝剂(PAM、粉末活性炭等)也可帮助改变絮体分形维数大小。

(3)由于分形维数说明了絮体质量、孔隙率、大小之间的关系,其大小影响着絮体碰撞的速率、含水率、强度和沉降速度,因此引入分形维数能更好地描述混凝过程中絮体形态学特征的变化和模拟絮体在实际水处理系统中的动力学过程。但是,目前分形维数用于絮凝动力学研究仅限于对传统理论中部分假设的简单改进,并没有完全考虑真实絮凝体系中复杂的因素;对于真实体系中影响分形维数值变化的具体因素研究较少,分形维数测定方法多采用影像图像法,测定特征长度和投影面积时易由于人为因素带来误差,影响分形维数值的准确性;对于影响分形维数值变化的诸多因素联合作用对分形维数造成的影响尚缺乏研究。

参考文献

- [1] 屈世显,张建华.复杂系统的分形理论与应用[M].西安:陕西人民出版社,1996.
- [2] 王峰,李义久,倪亚明.分形理论发展及在混凝过程中的应用[J].同济大学学报:自然科学版,2003(5):614-617.
- [3] 王东升,汤鸿霄,栾兆坤.分形理论及其研究方法[J].环境科学学报,2001,6(增刊):11-15.
- [4] 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.
- [5] Li D H, Gancarczyk J. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes [J]. Environ Sci Technol, 1989, 23: 1385-1389.
- [6] D N Thomas, S J Judd, N Fawcett. Flocculation modeling review[J]. Wat Res, 1999, 33(7): 1579-1592.
- [7] Tambo N, Hozumi H. Physical Characteristics of Flocs-II[J]. Strength of Floc Wat Res, 1979, 13: 419-429.
- [8] Klimpel R C, Hogg R. Effects of flocculation conditions on aggregate structure[J]. Colloid Interface Sci, 1986, 11(3): 121-128.
- [9] Stone M, Krishnappan B G. Floc morphology and size distributions of cohesive sediment in steady-state flow[J]. Wat Res, 2003, 37: 2739-2747.
- [10] 李冬梅,施周,梅胜,等.絮凝条件对絮凝体分形结构的影响[J].环境科学,2006,27(3):488-492.
- [11] Du Gon Lee, James S Bonner, Laurie S Garton, et al. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear approach[J]. Wat Res, 2000, 34(7): 1987-2000.
- [12] Li X, Logan B E. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid. Environ [J]. Sci Tech, 1997, 31: 1237-1242.
- [13] 湛含辉,湛雪辉,张晓琪,等.借助于分形维数研究混凝过程及其重要结论[J].水处理技术,2005,31(8):28-31.
- [14] Du Gon Lee, James S Bonner, Laurie S Garton et al. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: Comparison with observed data[J]. Wat Res, 2002, 36: 1056-1066.
- [15] 王圃,池年平.絮凝体分形维数影响因素的研究[J].水处理技术,2006,32(9):19-22.
- [16] 常颖,张金松,王宝贞,等.基于分形理论的混凝控制研究[J].中国给水排水,2005,21(2):1-5.
- [17] 王玉,范跃华,王姣,等.混凝絮凝体的分形与沉降特性实验研究[J].安全与环境工程,2006,13(3):72-75.
- [18] 梁聪.强化混凝技术研究[D].上海:同济大学环境学院,2006.
- [19] 朱哲,李涛,王东升,等.阳离子型聚丙烯酰胺投加量对絮体形状特征的影响[J].环境化学,2007,26(3):175-179.

(责任编辑 臧米莎)

第一作者简介:胥红,女,1984年4月生,现为同济大学市政工程专业2007级在读硕士研究生,上海市同济大学环境科学与工程学院,200092。

The Application of Fractal Theory in Coagulation

XU Hong, DENG Hui-ping

ABSTRACT: This paper summarizes some conclusions of fractal theory, probes into the application of fractal theory in coagulation morphology and flocculation kinetics, expounds the coalesced fractal sphere model and some equations which are built on the basis of classical Smoluchowski equations, and probes into the influence the water quantity, reaction time, stir speed, pH value, and coagulant dosing amount on fractal dimension.

KEY WORDS: fractal theory; fractal dimension; coagulation mechanism; Smoluchowski Equation