

絮体分形结构对沉淀速度影响研究

钟润生¹, 张锡辉^{1*}, 肖峰², 李晓岩²

(1. 清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心, 深圳 518055; 2. 香港大学土木工程系, 香港)

摘要: 利用基于微天平的质量-粒径法和基于改进粒子图像测速技术的自由沉淀法对高岭土、腐殖酸絮体的分形结构进行了研究. 结果表明, 质量-粒径法得到的铁盐絮体三维分形维数为 2.14 ~ 2.28, 明显大于铝盐絮体的 1.75 ~ 1.83, 铁盐絮体结构更为致密, 而铝、铁-腐殖酸絮体比相应的高岭土絮体分形维数要小. 絮体分形维数与沉淀速度具有良好的对应关系, 分形维数越大, 絮体沉淀速度越大. 质量粒径法与自由沉淀法求出的絮体分形维数相吻合, 分形絮体沉淀速度不再满足 Stokes 沉淀速度公式.

关键词: 絮体结构; 沉淀速度; 三维分形维数; 腐殖酸; 粒子图像测速技术

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2353-05

Effects of Fractal Structure on Settling Velocities of Flocs

ZHONG Run-sheng¹, ZHANG Xi-hui¹, XIAO Feng², LI Xiao-yan²

(1. Research Center for Environmental Engineering & Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China; 2. Department of Civil Engineering, The University of Hongkong, Hongkong, China)

Abstract: Fractal structures of kaolin and humic flocs by the mass-size method based on the microbalance and free-settling method based on particle image velocimetry technique were investigated. The results showed that kaolin and humic flocs were characterized by fractal structure. The three-dimensional fractal dimensions of Fe flocs with more compact structure ranged from 2.14 to 2.28 are larger than those of alum flocs ranged from 1.75 to 1.83 by the mass-size method. The fractal dimensions of humic flocs are smaller than those of kaolin flocs. The fractal dimension has a close relationship with the settling velocity of flocs. The larger the fractal dimension, the higher the settling velocity. The fractal dimensions by the mass-size method are in good agreement with those by the free-settling method. The measured settling velocities of fractal aggregates do not follow with Stokes' law.

Key words: floc structure; settling velocity; three-dimensional fractal dimension; humic acid; particle image velocimetry technique

絮体是在水处理混凝工艺中形成的, 具有分形结构^[1~8]. 絮体分形结构量度一般用分形维数表征. 絮体分形维数大小主要与形成絮体的颗粒表面性质、絮体类型、水力条件、絮体形成机制等因素有关^[9]. 分形理论的应用极大改进了混凝过程的理论描述, 分形维数对絮体物理性质及水力学特征, 如密度、孔隙、沉淀速度等具有重要的影响. 在水处理工艺中得到合适分形维数的絮体是影响混凝沉淀工艺去除效果的一个重要参数^[10]. 因此, 研究絮体分形维数量化方法对混凝沉淀理论及工艺优化都具有重要意义.

目前确定絮体分形维数的方法主要包括显微图像法^[11, 12]、粒径分布法^[13, 14]、自由沉淀法^[15]、光散射法^[15~17]和质量-粒径法^[18]. 每一种方法对粒径分布范围广的絮体都有一定的缺陷, 如显微图像法适用于较大粒径絮体; 粒径分布法适用粒径范围广; 沉淀速度法适用于 mm 及以上絮体; 光散射法仅适用于 μm 小絮体. 由于絮体质量很小难以称量, 因此很少用分形维数的定义式(质量与粒径关系式)来计算分形维数^[18~20]. Wu 等^[15]利用沉淀速度法与光散射法

得到不同生长阶段的污泥絮体的分形维数. 但是, 用不同方法得到的分形维数之间的可比性需要进一步研究. 本实验利用基于微天平的质量-粒径法和基于粒子图像测速技术(particle image velocimetry, PIV)的自由沉淀法得到三维分形维数, 并且对其进行对比, 以确定分形絮体沉淀速度与絮体分形结构之间的关系.

1 材料与方法

1.1 絮体制备

主要制备 2 种絮体: 一是高岭土絮体, 二是腐殖酸絮体. 高岭土絮体用 $< 2 \mu\text{m}$ 的高岭土制备, 高岭土浓度为 10 mg/L, 用 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaHCO_3 作为缓冲液, 用 HCl 和 NaOH 使 pH 保持在 7.05. 加入混凝剂 2 mL 10 g/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 或 1.25 mL 的

收稿日期: 2008-09-24; 修订日期: 2008-11-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601120); 国家自然科学基金项目(20721140019, U0773002)

作者简介: 钟润生(1974~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理工程, E-mail: zrs04@mails.thu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xihuizh@mail.tsinghua.edu.cn

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 所加的混凝剂量为最优剂量, 通过六联搅拌混凝实验确定, 混凝条件为: 200 r/min 下快搅 1 min, 之后在 30 r/min 下慢搅 30 min. 腐殖酸絮体由浓度(以 C 计)为 10 mg/L 的腐殖酸(国际腐殖酸协会 IHSS, Pahokee Peat)不加高岭土制备而成, 腐殖酸溶液加 1×10^{-4} mol/L NaHCO_3 补充碱度. 在六联搅拌仪器上进行混凝实验, 当混凝进行到 20 min 后体系进入稳态, 絮体平均粒径不再变化, 取出絮体进行沉淀实验. 实验所用的混凝剂是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 均为分析纯. 实验所用的水为超纯水 (Milli-Q 超纯水系统, Millipore, Bedford, Massachusetts).

1.2 沉淀实验装置及程序

PIV 沉淀实验装置示意图见图 1, 由激光光源 (Coherent Inc.)、CCD 高速相机 (PCO imaging 1200hs) 及沉淀柱等 3 部分组成. 相机与激光平面成垂直位置, 沉淀柱由玻璃柱组成, 尺寸: 40 mm × 40 mm × 500 mm, 底部有一收集器用以收集沉淀絮体, 利用位置调节器调节絮体在下降过程中的位置, 以保持其在激光平面上. 温度为 20℃.

首先将沉淀柱盛满自来水. 制备好的絮体用剪去头部的吸管(内径 8 mm)取出, 以避免取样过程造成絮体破碎, 将取出的絮体放置在盛有与沉淀柱内水相同的培养皿中, 重复 2 次, 使絮体内部水与沉淀柱内水保持一致. 将培养皿内絮体用吸管取出放入沉淀柱中间位置, 利用位置调节器保证絮体垂直沉降于激光平面内. 相机拍摄区域上端与液面高度相差 20 cm, 保证絮体沉降速度达到匀速. 连续记录絮体进入拍摄区域上部及下部时的所有照片, 所需的时间及距离由软件自动记录, 由此可计算出相应的沉淀速度. 将获得的图像用图像分析软件 (Scion Image, Frederick, MD) 获取絮体投影面积、当量直径及最大直径等参数. 将收集的絮体用预称量的 0.2 μm 聚碳酸酯滤纸 (25 mm, 4.2 mg, Osmonic) 过滤, 将滤纸置于 105℃ 烘箱中干燥 2 h, 冷却干燥 30 min 后称量, 取相同滤纸(无絮体)进行相同过程处理, 用以排除处理过程引起的误差, 重复 2 次. 干燥后的絮体质量用微天平 (AEM 5200, LABROR, Shimadzu, Kyoto, Japan) 测量, 精确到 1 μg.

1.3 三维分形维数确定方法

絮体结构用絮体分形维数来表征, 利用质量与粒径之间的幂函数关系式求得絮体质量分形维数^[4, 21], 见式(1).

$$m \propto d^D$$

(1)

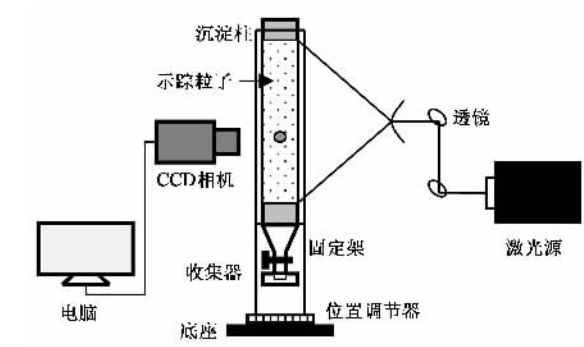


图 1 PIV 沉淀实验装置示意
Fig.1 Schematic diagram of PIV settling setup

式中, m 为絮体质量; d 为当量直径, $d = (4A/\pi)^{1/2}$; D 为质量分形维数.

2 结果与讨论

2.1 絮体的分形结构

实验回收到的铝-高岭土絮体个数为 36, 其粒径范围为 499 ~ 1 498 μm, 絮体干重为 6 ~ 57 μg, 见图 2. 通过线性拟合絮体干重和粒径之间的对数关系所获得的斜率即为絮体的质量分形维数, 计算所得的铝-高岭土絮体分形维数为 1.83 ± 0.12 , $R^2 = 0.88$.

实验回收到的铝-腐殖酸絮体个数为 15, 其粒径范围为 498 ~ 921 μm, 絮体干重为 8 ~ 29 μg, 见图 3. 计算得到的分形维数为 1.75 ± 0.11 , $R^2 = 0.82$, 小于铝-高岭土絮体的分形维数.

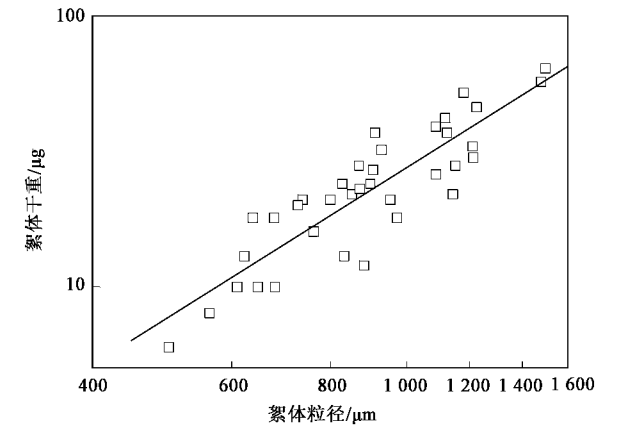


图 2 铝-高岭土絮体质量分形维数
Fig.2 Fractal dimension of Alum-kaolin flocs

实验回收到的铁-高岭土絮体个数为 29, 其粒径范围为 659 ~ 2785 μm, 絮体干重 7 ~ 96 μg, 见图 4. 计算得到分形维数为 2.28 ± 0.14 , $R^2 = 0.87$, 高于铝-高岭土絮体的分形维数.

实验回收到的铁-腐殖酸絮体个数为 30, 其粒径

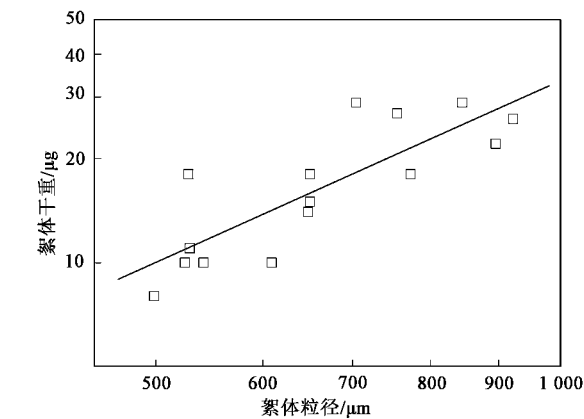


图 3 铝-腐殖酸絮体质量分形维数
Fig.3 Fractal dimension of Alum-kaolin flocs

范围为1 056~1 914 μm,絮体干重为 11~43 μg,见图 5.计算得到的分形维数为 2.14 ± 0.11 , $R^2 = 0.79$,铁-腐殖酸絮体比铁-高岭土絮体分形维数明显要小.

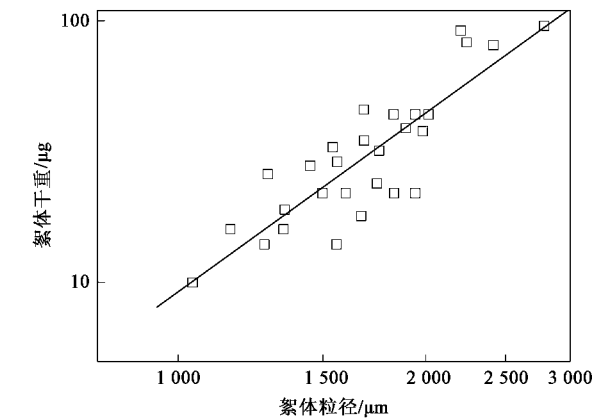


图 4 铁-高岭土絮体质量分形维数
Fig.4 Fractal dimension of Fe-kaolin flocs

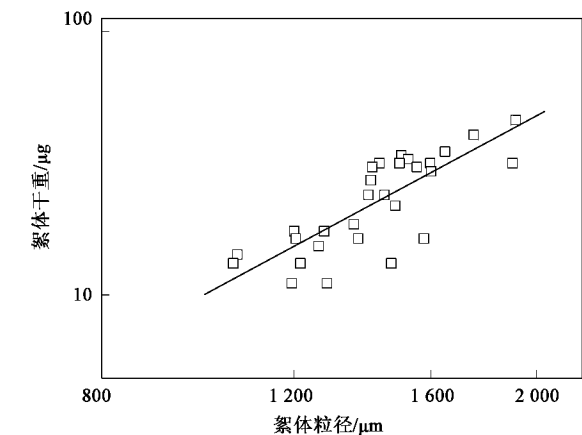


图 5 铁-腐殖酸絮体质量分形维数
Fig.5 Fractal dimension of Fe-humic flocs

2.2 沉淀速度

铝-高岭土絮体在水中的沉淀速度为 0.28 ~ 1.19 mm/s,见图 6,相应的雷诺数 Re 用 $\rho_1 U d / \mu$ 计算,动态粘度 μ 为 1.005 g/(cm•s),水的密度为 0.998 g/cm³,计算得到铝-高岭土絮体的雷诺数为 0.2~1.7,见图 7.絮体的沉淀速度与粒径经 log-log 对数转换之后斜率为 1.00,絮体沉淀速度 U 与粒径之间满足 $U \propto d^{1.00}$ 关系式, $R^2 = 0.75$.

铝-腐殖酸(含 $c = 10$ mg/L)絮体在水中的沉淀速度在 0.08~0.35 mm/s,见图 6,相应的雷诺数 Re 为 0.04~0.22,见图 7.絮体的沉淀速度与粒径经 log-log 对数转换之后斜率为 1.11,絮体沉淀速度与粒径之间满足 $U \propto d^{1.11}$ 关系式, $R^2 = 0.59$.

铁-高岭土絮体在水中的沉淀速度在 2.34 ~ 8.37 mm/s,见图 6,相应的雷诺数 Re 为 2.1~23.2,见图 7.絮体的沉淀速度与粒径经 log-log 对数转换之后斜率为 1.22,絮体沉淀速度与粒径之间满足 $U \propto d^{1.22}$ 关系式, $R^2 = 0.89$.

铁-腐殖酸(含 $C = 10$ mg/L)絮体在水中的沉淀速度在 0.45~2.25 mm/s,见图 6,相应的雷诺数 Re 为 0.53~4.14,见图 7.絮体的沉淀速度与粒径经 log-log 对数转换之后斜率为 1.40,絮体沉淀速度与粒径之间满足 $U \propto d^{1.40}$ 关系式, $R^2 = 0.58$.

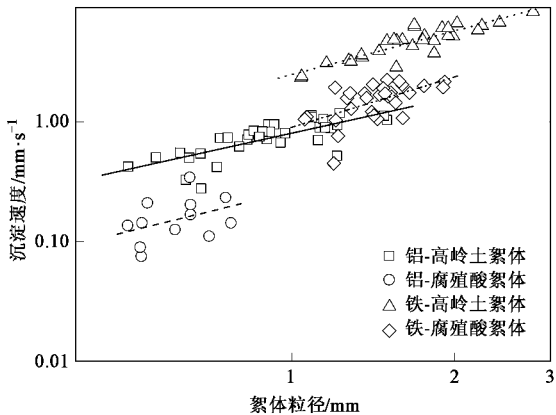


图 6 絮体的沉淀速度
Fig.6 Settling velocities of flocs

2.3 絮体沉淀速度与分形结构关系

质量-粒径法求得的铁盐絮体分形维数比铝盐絮体大,结构更为紧密,沉淀速度也相对较大,见图 6.铝-腐殖酸絮体分形维数略小于铝-高岭土絮体,铝-腐殖酸絮体的沉淀速度比铝-高岭土絮体的沉淀速度小.表明絮体的分形维数减小,沉淀速度也相对较小.目前,水厂基本都使用铝盐混凝剂,当水源中

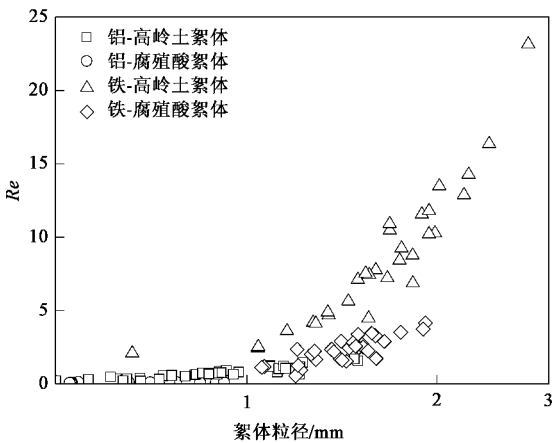


图 7 不同絮体的雷诺数
Fig.7 Reynolds number of flocs

的腐殖酸浓度很高时,絮体沉淀效率会明显降低.因此,在给水处理厂中,需要优化混凝条件,使絮体的分形维数增加.

目前,絮体的沉淀速度一般采用 Stokes 公式进行计算,根据沉降絮体的受力情况,沉淀速度满足下列关系式:

$$(1 - p)(\rho_p - \rho_l)gV_a = \frac{1}{2}\rho_l U^2 AC_d \quad (2)$$

式中, ρ_p 为颗粒密度; ρ_l 为液体密度; V_a 为絮体体积; p 为孔隙率; U 为沉淀速度; A 为絮体垂直于沉淀速度方向的最大投影面积; C_d 为阻力系数,满足 $C_d = aRe^{-b}$, a 、 b 为常数.

在蠕动流条件下,即雷诺数 $Re < 1$,对球形颗粒进行计算可得到经典的 Stokes 沉淀速度公式,沉淀速度与粒径关系式为 $U \propto d^2$.在 $Re < 10$ 时,不同方法计算得到的阻力系数 C_d 近似相等,此时 $b \approx 1$,因此,将分形概念引入可以从式(2)推导出沉淀速度与絮体粒径之间满足下列关系式^[22]:

$$U \propto d^{D-1} \quad (3)$$

$$U \propto d^{(D-D_2+b)/(2-b)} \quad (4)$$

式中, D_2 为二维分形维数,通过投影面积与最大粒径之间关系式($A \propto l^{D_2}$)得到.

之前的计算得到铝、铁盐絮体的沉淀速度与粒径之间存在幂函数关系:铝-高岭土絮体幂函数关系为 $U \propto d^{1.00}$,铝-腐殖酸絮体幂函数关系为 $U \propto d^{1.11}$;铁-高岭土絮体则为 $U \propto d^{1.22}$;铁-腐殖酸絮体幂函数关系为 $U \propto d^{1.40}$.铁盐絮体幂指数高于铝盐幂指数,但是都低于 Stokes 公式 $U \propto d^2$ 中的 2.因此,絮体的沉淀速度不再满足 Stokes 公式,絮体物理性质,如密度、孔隙率等参数的计算不能再基于 Stokes 公式得

到.结合式(3)和式(4)可以得出铝盐絮体和铁盐絮体的分形维数(D),结果见表 1.可以看出,利用式(3)求出铝盐絮体的分形维数比质量-粒径法求得的分形维数要大,而用式(4)求出的分形维数与质量-粒径法求得的分形维数相近.对于铁盐絮体来说,两式求出的分形维数与铝盐絮体情况相同.通过对比可以看出,絮体分形维数 > 2 时,式(3)与式(4)都比较接近于质量分形维数;而分形维数 < 2 时,只有式(4)比较接近于质量-粒径法得到的分形维数.这是由于絮体分形维数 > 2 时,其二维分形维数为 2,式(4)可以减化为式(3).

表 1 不同方法得到的分形维数对比
Table 1 Fractal dimensions from different methods

分形维数方法	铝盐絮体		铁盐絮体	
	高岭土	腐殖酸	高岭土	腐殖酸
D_2	1.85	1.73	1.92	1.81
$U \propto d^{D-1}$	2.0	2.11	2.22	2.4
$U \propto d^{D-D_2+1}$	1.85	1.84	2.14	2.21
质量-粒径法	1.83	1.75	2.28	2.14

3 结论

(1)铝-高岭土、铝-腐殖酸絮体的分形维数比相应地铁盐絮体分形维数小,腐殖酸絮体比相应的高岭土絮体分形维数要小,结构更为疏松多孔.

(2)絮体分形结构与沉淀速度之间具有很好的对应关系.絮体分形维数越大,沉淀速度越大.铁盐絮体的沉淀速度明显大于铝盐絮体,相同混凝剂时,腐殖酸絮体的沉淀速度又明显小于高岭土絮体.

(3)质量-粒径法与 $U \propto d^{D-D_2+1}$ 沉淀速度法求得分形维数结果比较接近,而 $U \propto d^{D-1}$ 则在分形维数 > 2 时比较相近.

(4)PIV 技术具有原位测定的特点,能够避免絮体因破碎而难以测定粒径,并提高沉淀实验絮体的回收率,更能准确对絮体的分形结构及沉淀特征定量化.

参考文献:

[1] Jiang Q, Logan B E. Fractal dimensions of aggregates determined from steady-state size distributions[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(12): 2031-2038.

[2] Li D H, Ganczarczyk J. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(11): 1385-1389.

[3] Logan B E, Kilps J R. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments[J]. Water Research, 1995, 29(2): 443-453.

[4] Meakin P. Fractal aggregates[J]. Adv Colloid Interface Sci, 1988, **28**: 249-331.

[5] Li T, Zhu Z, Wang D S, *et al.* The strength and fractal dimension characteristics of alum-kaolin flocs[J]. Int J Miner Process, 2007, **82**(1): 23-29.

[6] 金鹏康, 王晓昌. 引入分形维数的絮体粒径分布规律及其守恒关系[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 78-82.

[7] 王东升, 汤鸿霄. 分形理论在混凝研究中的应用与展望[J]. 工业水处理, 2001, **21**(7): 16-19.

[8] 郑丽娜, 马放, 南军, 等. 微生物和化学絮凝剂复配形成絮体的分形特征[J]. 中国给水排水, 2008, **24**(1): 44-47.

[9] 李冬梅, 施周, 梅胜, 等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(3): 488-492.

[10] 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): 6-10.

[11] Chakraborti R K, Atkinson J F, Van Benschoten J E. Characterization of alum floc by image analysis[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(18): 3969-3976.

[12] 王毅力, 刘杰, 杜白雨. 聚合氯化铝-腐殖酸(PACl-HA)絮体的物理与分形特征研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2239-2246.

[13] Li X Y, Passow U, Logan B E. Fractal dimensions of small (15-200 μm) particles in Eastern Pacific coastal waters[J]. Deep-Sea Res Part I-Oceanogr Res Pap, 1998, **45**(1): 115-131.

[14] Li X Y, Leung R P C. Determination of the fractal dimension of microbial flocs from the change in their size distribution after breakage[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(8): 2731-2735.

[15] Wu R M, Lee D J, Waite T D, *et al.* Multilevel structure of sludge flocs[J]. J Colloid Interface Sci, 2002, **252**(2): 383-392.

[16] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, *et al.* Universality in colloid aggregation[J]. Nature, 1989, **339**(6223): 360-362.

[17] Tang S, Ma Y, Sebastine I M. The fractal nature of Escherichia coli biological flocs[J]. Colloid Surf B-Biointerfaces, 2001, **20**(3): 211-218.

[18] Li X Y, Yuan Y, Wang H W. Hydrodynamics of biological aggregates of different sludge ages: An insight into the mass transport mechanisms of bioaggregates[J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(2): 292-299.

[19] Li X Y, Yuan Y A. Settling velocities and permeabilities of microbial aggregates[J]. Water Research, 2002, **36**(12): 3110-3120.

[20] Mu Y, Ren T T, Yu H Q. Drag coefficient of porous and permeable microbial granules[J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**(5): 1718-1723.

[21] Bushell G C, Yan Y D, Woodfield D, *et al.* On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2002, **95**(1): 1-50.

[22] Johnson C P, Li X Y, Logan B E. Settling velocities of fractal aggregates[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(6): 1911-1918.