

引入分形维数的混凝动力学方程数值求解

金鹏康, 井敏娜, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 运用 Smoluchowski 基本原理, 建立了引入絮凝体分形维数的混凝动力学模型. 该模型在絮凝过程中考虑了不同时刻形成的絮凝体中引入的初始颗粒数目和空隙率, 并以此来推求不同时刻形成的絮凝体所对应的分形维数. 采用有限差分法对建立的混凝动力学模型进行了数值计算. 结果表明, 初始颗粒的结构特征和碰撞效率是影响絮凝体粒径分布的主要因素. 初始颗粒的分形维数和碰撞效率越大, 絮凝体粒径分布越宽泛, 大尺寸的颗粒所占的份额越多. 同时计算结果表明, 絮凝体的分形维数有随其粒径增大而逐渐降低的趋势, 其原因是絮凝体的成长粒径与絮凝体中所包含的初始颗粒增长速度不成比例. 以腐殖酸为混凝对象, 采用硫酸铝作为混凝剂进行混凝实验, 并以其初始絮凝条件作为数值计算初始条件, 研究表明数值计算分析结果和模拟结果吻合较好.

关键词: 分形维数; 混凝动力学; 数值求解; 有限差分法

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2149-05

Numerical Calculation of Coagulation Kinetics Incorporating Fractal Theory

JIN Peng-kang, JING Min-na, WANG Xiao-chang

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

Abstract: Based on the Smoluchowski equation, a kinetic model was formulated by introducing the fractal dimension. In the kinetic model, fractal dimension at different time is calculated by considering of the void and primary particles contained in the flocs. Using the kinetic model, the coagulation kinetics was calculated by the method of finite difference. The calculation results showed that the characteristics of the structure and collision efficiency play an important role in particle size distribution. The higher of the fractal dimension and the collision efficiency, the broader of the particle size distribution will be obtained, which indicated the flocs with large size were formed. The results also revealed a tendency of decrease in the fractal dimension with the increase of floc size, which is resulted from the unproportionate growth between the floc size and the number of the primary particles contained in the flocs. The validity of the calculation was proved by a series of experiments using aluminum sulfate as coagulant for the flocculation of humic substances.

Key words: fractal dimension; coagulation kinetics; numerical calculation; finite difference

早在 1917 年, Smoluchowski 就层流状态下的混凝, 提出了描述絮凝颗粒碰撞作用规律的 Smoluchowski 公式, 至今仍然是水处理反应理论的基础. 该公式以离散分布颗粒的碰撞为基础, 但随着絮凝过程的进行, 这种颗粒物的离散分布状态不复存在, 颗粒粒径逐渐趋向于连续分布状态, 因此, 人们在 Smoluchowski 的基础上, 提出了颗粒尺寸连续分布的碰撞模型, 其方程如下^[1]:

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \alpha \int_0^v \beta(v - v_1, v_1) n(v - v_1, t) n(v_1, t) dv_1 - \alpha n(v, t) \int_0^\infty \beta(v, v_1) n(v_1, t) dv_1 \quad (1)$$

式中, $n(v, t)$ 是絮凝体的密度分布函数, v 和 v_1 为颗粒体积, $\beta(v, v_1)$ 是体积为 v 和 v_1 两颗粒的碰撞函数.

传统的混凝基本方程式认为 2 个颗粒碰撞结合之后生成的絮凝体体积是简单的加和作用, 但是自

1975 年 Mandelbrot 提出了分形理论以及研究者提出的絮凝体分形构造特征以来^[2-4], 人们发现这种数学处理与混凝形态学关于絮凝体的分形构造不一致^[5-7]. 一般来说, 絮凝体在碰撞结合过程中必然会产生更多的空隙, 简单的加和作用造成了较大的误差^[8, 9]. 从 20 世纪 90 年代起, 在 Smoluchowski 方程中引入分形维数进行数值计算已有不少的研究报道, 但是, 在以往的程序设计及计算过程中, 都假设整个絮凝过程中表征絮凝体特征参数, 即分形维数 D 保持不变, 为一个常量^[9-13]. 大量的研究以及笔者的实验结果均表明, 分形维数随絮凝体粒径成长而发生递减或递增的变化规律^[14, 15]. 针对这种情况, 考虑到絮凝体分形维数的变化, 本研究建立了混凝动力学数值求解模型, 对混凝过程中颗粒物的碰

收稿日期: 2007-08-15; 修订日期: 2007-09-30
基金项目: 国家自然科学基金项目(20547001, 50708088); 陕西省教育厅专项基金项目(05JK233)
作者简介: 金鹏康(1974~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水和废水深度处理, E-mail: pkjin@xauat.edu.cn

撞结合情况进行了数值解析,并以腐殖酸为研究对象,将实验结果和模拟进行了对比.

1 Smoluchowski 方程数值求解模型建立

1.1 分形和欧几里德体系下颗粒体积和碰撞系数(β)的变化

在欧几里德体系下,通常忽略颗粒形状及颗粒结合过程中引入的空隙率,即忽略颗粒分形构造,认为体积为 v_1 和 v_2 颗粒结合形成的絮凝体体积为 $(v_1 + v_2)$ 的一个球体.如图 1(a)所示.

但是,颗粒在实际凝聚过程中必然会引入大量的空隙率,从而形成不规则的分形体^[16~20].考虑到颗粒聚集过程中空隙率的引入和颗粒的分形构造,

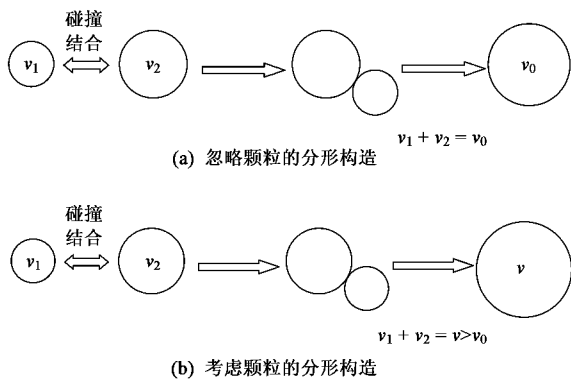


图 1 不同情形下颗粒碰撞结合示意

Fig.1 Illustration of particle aggregation under different condition

体积为 v_1 和 v_2 颗粒结合形成的絮凝体体积并非是二者简单加和关系,生成的颗粒由于增加了空隙率,体积会增加,如图 1(b)所示^[21].

因此,对于分形体系,体积分别为 v_1 和 v_2 的 2 个颗粒碰撞结合后体积为(考虑剪切力场下的凝聚)^[9]:

$$v = (v_1^{\frac{1}{D}} + v_2^{\frac{1}{D}})^3 \quad (2)$$

式中 D 为分形维数.由此可见,在分形体系中,颗粒碰撞体积与忽略分形维数条件下颗粒碰撞体积具有明显的区别.因此剪切力作用下,忽略分形维数,碰撞系数 $\beta(v_1, v_2)$ 的表达式为:

$$\beta(v_1, v_2) = K(v_1^{\frac{1}{3}} + v_2^{\frac{1}{3}})^3 \quad (3)$$

式中, $K = \frac{1}{\pi} G$, G 为速度梯度.而在分形体系下,碰撞系数 $\beta(v_1, v_2)$ 的表达式为:

$$\beta(v_1, v_2) = K_1(v_1^{\frac{1}{D}} + v_2^{\frac{1}{D}})^3 \quad (4)$$

式中, $K_1 = \frac{1}{\pi} G v_0^{1-\frac{3}{D}}$, v_0 为初始颗粒体积.

1.2 Smoluchowski 方程数值求解算法

在 Smoluchowski 方程中引入分形维数,数值计算算法采用有限差分法(Finite Difference),计算框图见图 2.图 2 中的 $V_{\max}$ 、 V_{aver} 分别为最大粒径和平均粒径所对应的体积.

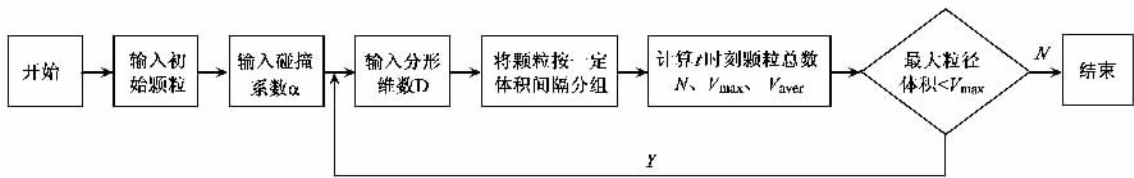


图 2 Smoluchowski 方程计算框图

Fig.2 Calculation framework of Smoluchowski equation

1.3 分形维数 D 的推求

对于粒径为 d_f 的絮凝体,设絮凝体的空隙率为 ϵ ,构成絮凝体的初始颗粒粒径为 d_0 ,个数为 N ,则该絮凝体的体积为 $V = ad_f^3$ (式中 a 为絮凝体的形状系数,对于球状颗粒 $a = \pi/6$),而构成絮凝体的初始颗粒的体积为 $V_0 = bNd_0^3$ (式中 b 为初始颗粒的形状系数).根据空隙率的定义^[22, 23]:

$$\epsilon = \frac{V - V_0}{V} = \frac{ad_f^3 - bNd_0^3}{ad_f^3} = 1 - N \frac{b}{a} \left(\frac{d_0}{d_f} \right)^3 \quad (5)$$

如果初始颗粒的密度为 ρ_0 ,则絮凝体的密度 ρ 为:

$$\rho = (1 - \epsilon)\rho_0 = N \frac{b}{a} \rho_0 \left(\frac{d_0}{d_f} \right)^3 \quad (6)$$

另一方面,由于絮凝体是分形构造,其质量 M 与粒径的关系又可以写为^[3, 23]:

$$M = \rho V = cd_f^D \quad (7)$$

式中, c 为常数, D 为三维分形维数.比较式(6)和(7),并考虑 $V = ad_f^3$,则得到:

$$D = \frac{\lg(KN)}{\lg(d_f)} \quad (8)$$

式中 $K = \frac{b}{c} \rho_0 d_0^3$. 式(8)说明絮凝体粒径与絮凝体中所包含的初始颗粒增长速度是否成比例是决定絮凝体分形维数为变量的关键因素. 如果絮凝体不是分形构造, 则其三分形维数应该为整数 3, 即 $D = 3$, 此时絮凝体粒径的增长速率与絮凝体中所包含的初始颗粒增加的速度必然成比例. 因此, 本研究在计算过程中需计算不同时刻分形维数, 这与以往的研究有着很大的区别. 程序设计只在第 1 次计算中输入初始分形维数, 计算出 t 时刻后的粒径分布特征, 然后按照式(8)所示的分形维数与粒径的函数关系计算该时刻分形维数 D .

2 混凝实验概述

2.1 混凝条件

原水用从西安附近湖泊底泥中提取出来的腐殖酸配制. 以硫酸铝[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$]作为混凝剂进行混凝实验, 混凝杯罐为边长 10 cm, 高 15 cm 的立方体, 水样体积为 800 mL, 腐殖酸浓度按 TOC 计为 10 mg/L 左右, 并加入 10 mg/L NaHCO_3 以调节水中碱度. 混凝操作条件为: 快速搅拌(200 r/min)1 min; 慢速搅拌(20 r/min)30 min; 静沉 60 min, 混凝温度 25℃

$\pm 1^\circ\text{C}$, pH 值 5.0 ± 0.05 .

2.2 分形维数及粒径分布分析计算

分形维数及粒径分布分析采用图像法. 由于实验采用的腐殖酸为溶解性有机物, 其混凝是基于以下 2 个过程: 一是腐殖酸大分子与混凝剂发生复杂物理化学作用初始颗粒物形成阶段, 二是形成的初始颗粒之间发生的类似于无机悬浊体系的颗粒碰撞结合过程^[21]. 因此, 初始颗粒的结构分析是在快速搅拌结束, 慢速搅拌刚刚开始时通过显微摄影系统采集分析, 初始颗粒粒径一般在几十 μm , 显微摄影系统的放大倍数在 3 600 倍. 此后采集不同搅拌历时形成的絮凝体并用蒸馏水稀释以防止图像分析过程中絮凝体进一步成长, 显微摄影系统放大倍数为 360 倍. 采集到的图像输入计算机计算其分形维数和粒径分布^[24, 25].

3 数值计算结果

3.1 絮凝体粒径分布特征

改变絮凝过程中初始粒子的分形维数和碰撞效率, 结果如图 3 所示. 可以看出, 不论何种情形下, 颗粒碰撞的絮凝体粒径分布情况基本相似, 均呈现一个山峰形分布特征. 图3的结果显示初始颗

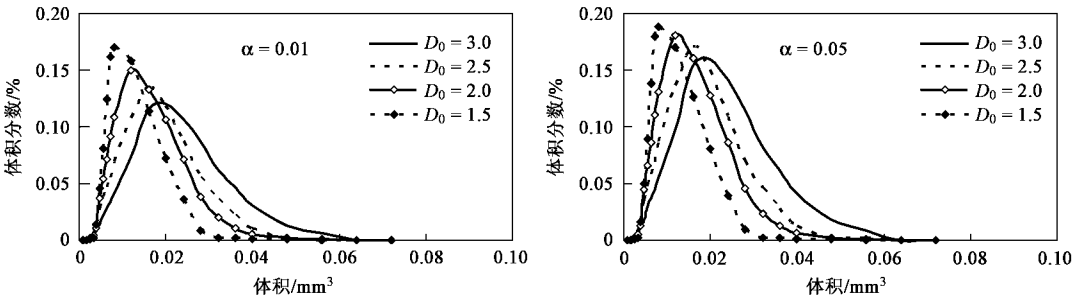


图 3 分形维数和碰撞效率对絮凝体粒径分布特征的影响
Fig.3 Effect of fractal dimension and collision efficiency on particle size distribution

粒的分形维数越小, 尺寸分布越靠左, 而且其体积分布函数的下降趋势越尖锐, 这说明初始颗粒分形维数越小, 小尺寸的颗粒占的份额较多. 此外, 从图 3 中可以发现增加碰撞效率可有效地提高絮凝效果, 增加大尺寸颗粒所占的份额.

3.2 分形维数变化特征

图 4 为图 3 中对应的不同粒径的絮凝体分形维数的变化情况(仅列出碰撞效率为 0.01 对应的分形维数变化情况, D_0 代表初始粒子的分形维数). 从图 4 可以看出, 无论何种情况下, 分形维数均随着粒径的增加而呈现逐渐降低的趋势, 即絮凝体随粒径增

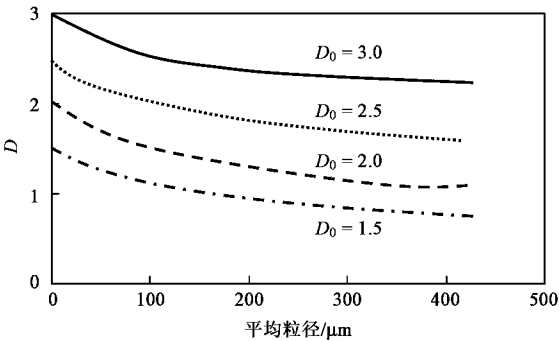


图 4 分形维数的变化特征
Fig.4 Variation of fractal dimension with fractal size

加逐渐呈现松散构造特征.根据式(8),可以推测,在本研究的模拟条件下碰撞所形成的絮凝体粒径的增长速率与絮凝体中所包含的初始颗粒增加的速度不成比例,在絮凝过程中引入的空隙率过多.研究指出,空隙率过多是絮凝体分形维数减小的主要因素^[24].

3.3 计算结果与实测结果对比

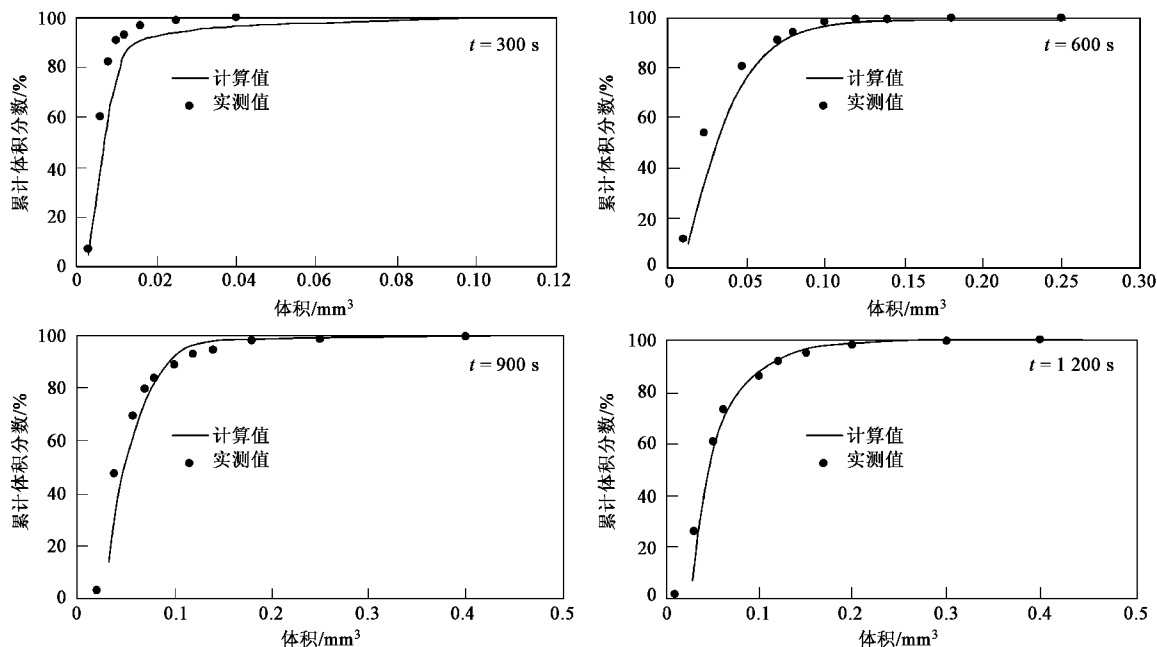


图5 Smoluchowski 数值计算结果与实测值对比

Fig.5 Comparison of calculated and experimental results

4 结论

(1) 在 Smoluchowski 基本方程中引入了颗粒的分形维数,建立了混凝动力学方程数值求解模型.并运用有限差分法对其进行了数值求解.运用动力学模型进行差分计算的结果与实测结果基本吻合.

(2) 数值计算结果表明,初始颗粒的结构特征和碰撞效率是影响絮凝体粒径分布的主要因素.初始颗粒的分形维数和混凝过程中的碰撞效率越大,絮凝体粒径分布越宽泛,大尺寸的颗粒所占的份额越多.

(3) 颗粒碰撞过程中所形成的絮凝体结构随尺寸增加逐渐松散,即絮凝体在成长过程中其分形维数随粒径增大而呈现逐渐减小的规律.

参考文献:

[1] Ernest A N, Bonner J S, Aulenrieth R L. Determination of particle collision efficiencies for flocculent transport models [J]. J Environmental Engineering, 1995, **121**(4): 320-329.

将实验测定的腐殖酸絮凝体的初始时刻颗粒分形维数($D = 2.7$)作为数值计算过程中的初始值,并以实验中形成的最大絮凝体尺寸作为控制因子,调整碰撞效率 α ,计算絮凝时间 t 分别为 300 s、600 s、900 s、1 200 s 时刻絮凝体粒径分布,并与实测絮凝体粒径分布做对比,结果见图 5.可以看出,计算结果与实测值比较接近.

[2] Meakin P. Fractal aggregates [J]. Advances in Colloid Interface Science, 1988, **28**: 249-331.

[3] Mandelbrot B B. The fractal geometry of nature [M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1982. 11-35.

[4] Li D H, Ganczarezyk J. Fractal geometry of particle aggregates generated in waste and wastewater treatment processes [J]. Environ Science Technology, 1989, **23**: 1385-1389.

[5] Logan B E, Wilkinson D B. Fractal dimensions and porosities of *Zoogloea ramigera* and *Saccharomyces cerevisiae* aggregates [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1991, **38**(4): 389-396.

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

[7] Kim J W, Kramer T A. Improved models for fractal colloidal agglomeration: computationally efficient algorithms [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, **253**: 330-349.

[8] Li X, Logan B E. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(4): 1237-1242.

[9] Lee D G, Bonner J S, Garton L S, et al. Modeling coagulation

kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear model [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 1987-2000.

[10] Lee D G, Bonner J S, Garton L S, *et al.* Modeling Coagulation kinetics incorporating fractal theories: comparison with observed data [J]. Water Research, 2002, **36**(4): 1056-1066.

[11] Lattuada M, Wu H, Morbidelli M. A simple model for the structure of fractal aggregates [J]. J Colloid and Interface Science, 2003, **268**: 106-120.

[12] 赵海波, 郑楚光, 徐明厚. 求解考虑颗粒凝聚的通用动力学方程的多重 MonteCarlo 算法[J]. 应用数学和力学, 2005, **7** (26): 875-882.

[13] Li X, Zhang J, Lee J H W. Modelling particle size distribution dynamics in marine waters [J]. Water Research, 2004, **38**: 1305-1317.

[14] Wu R M, Lee D J, Waite T D, *et al.* Multilevel structure of sludge flocs [J]. J Colloid and Interface Science, 2002, **252**: 383-392.

[15] Wang X C, Jin P K, Gregory J. Structure of Al-humic flocs and their removal at slightly acidic and neutral pH [J]. Water Science & Technology: Water Supply, 2002, **2**(2): 99-106.

[16] Wang X C, Jin P K. Fractal nature of flocs and compact floc formation [J]. J Xi'an University of Architecture & Technology, 2004, **36**(3): 253-262.

[17] 王毅力, 李大鹏, 解明曙. 絮凝形态学研究及进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4**(10): 1-9.

[18] 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, 2003, **31**(5): 614-618.

[19] Gregory J. The density of particle aggregates [J]. Water Science & Technology, 1997, **36**(4): 1-13.

[20] Jarvis P, Jefferson B, Gregory J, *et al.* A review of floc strength and breakage [J]. Water Research, 2005, **39**: 3121-3137.

[21] 金鹏康. 腐殖酸混凝的化学成因、形态学特征及动力学研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2005. 110-115.

[22] 王晓昌, 金鹏康. 腐殖酸铝盐絮凝体的动态特性[J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 71-75.

[23] 王晓昌, 丹保宪仁. 絮凝体形态学和密度的探讨: I. 从絮凝体分形构造谈起[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(3): 257-262.

[24] 金鹏康, 王晓昌, 郭坤. 絮凝体的 DLA 分形模拟及其分形维数的计算方法[J]. 环境化学, 2007, **26**(1): 5-9.

[25] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸混凝过程 FI 曲线的特征参数分析 [J]. 环境科学学报, 2002, **22**(4): 423-427.