

王毅力, 卢佳, 杜白雨, 等. 2008 聚合氯化铁-腐殖酸 (PFC-HA) 絮体的不同拓扑空间下分形维数的研究 [J]. 环境科学学报, 28(4): 606-615
Wang Y L, Lu J, Du B Y, et al. 2008. Fractal dimensions of polyferric chloride-humic acid (PFC-HA) flocs in different topological spaces [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 28(4): 606-615

聚合氯化铁-腐殖酸 (PFC-HA) 絮体的不同拓扑空间下分形维数的研究

王毅力^{1*}, 卢佳¹, 杜白雨¹, 魏科技¹, 石宝友², 葛小鹏²

1 北京林业大学环境科学与工程学院环境科学学科, 省部共建森林培育与保护教育部重点实验室, 北京 100083

2 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2007-07-09 修回日期: 2007-11-21 录用日期: 2007-11-21

摘要: 通过对 PFC 混凝去除水中 HA 过程中所形成的 PFC-HA 絮体的研究表明, 原水 pH 分别为 9.0、7.0 和 5.0 时, 最佳投药量下形成的絮体的平均沉降速度之间的比值为 1.17:1.00:0.49, 而且所有絮体的水平投影方向的平均直径与垂直投影方向的平均直径的比值均接近 0.85. 结合 Logan 公式和有效密度-长轴的双对数关系计算出的絮体三维空间的分形维数 D_f 较为可靠, 在本试验中 3 种 pH 的原水下形成的 PFC-HA 絮体的 D_f 均小于 2.0. 絮体沉降速度的变化是质量分形维数 D_f 、有效密度和粒径等因素的变化综合影响结果, 因此絮体的 D_f 、有效密度各自的变化趋势有可能与沉降速度不一致. 原水 pH=7.0 时絮体的 D_f 稍大于原水 pH=9.0 时絮体的 D_f , 但比原水 pH=5.0 时絮体的 D_f 大 11.73%. 可见, 与原水 pH=9.0 时形成的絮体相比, 原水 pH=7.0 时形成了稍微密实的小絮体, 但原水 pH=5.0 时却形成了较为疏松的、很小的絮体. 在本试验的图像分辨率下, PFC-HA 絮体在一维拓扑空间下的分形维数 D_1 比较低, 一般都低于 1.10. 基于投影面积-长轴关系计算的二维拓扑空间的分形维数 D_2 变化趋势为样品 3 稍大于样品 2, 样品 1 最小; 然而基于投影面积-周长计算的二维拓扑空间的分形维数 D_2 却呈现不同的变化趋势. 另外, 尽管 PFC-HA 絮体的 D_1 小于 2, 但其与基于投影面积-长轴关系计算的二维拓扑空间的分形维数 D_2 不相等, 不符合 Meakin 的结论, 这与本试验中 CCD 相机的分辨率和絮体样本数量有关.

关键词: 聚合氯化铁-腐殖酸 (PFC-HA) 絮体; 拓扑空间; 分形维数; 沉降速度; 有效密度; 图像分析

文章编号: 0253-2468(2008)04-606-10 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Fractal dimensions of polyferric chloride-humic acid (PFC-HA) flocs in different topological spaces

WANG Yili^{1*}, LU Jia¹, DU Baiyu¹, WEI Keji¹, SHI Baoyou², GE Xiaopeng²

1 Environmental Science, College of Environmental Science and Engineering, The Key Laboratory for Silviculture and Conservation of Ministry of Education and Beijing Forestry University, Beijing 100083

2 SKLEAC, RCEES, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 9 July 2007; received in revised form 21 November 2007; accepted 21 November 2007

Abstract: The fractal dimensions of PFC-HA flocs in different topological spaces were calculated from their effective density, maximum diameter and image analysis. The ratio between the average diameters for PFC-HA flocs from the horizontal projected view and the vertical projected view were close to 0.85. And the ratio among the average sedimentation rates for flocs produced from HA water at initial pHs of 9.0, 7.0 and 5.0 was 1.17:1.00:0.49. The mass fractal dimensions D_f of PFC-HA flocs at initial pH of 7.0, all less than 2.0, calculated from the bi-logarithmic relationship of effective density to maximum diameter and the Logan equation, was little greater than that at initial pH of 9.0, but 11.73% greater than that at an initial pH of 5.0. Therefore, compared with the PFC-HA flocs in HA water with an initial pH of 9.0, smaller and slightly more compact flocs were formed in HA water at

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20407004, No. 50578012, No. 50178009); 霍英东青年教师基金资助项目 (No. 91078); 北京市教委项目; 教育部新世纪优秀人才计划 (NCET-06-0120); 北京市科技新星 A(2006); 北京市重点学科资助项目 (No. XK100220555); 北京林业大学研究生基金资助项目 (No. 05 j006)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20407004, 50578012, 50178009); Fok-Ying Tung Education Foundation of National Education Ministry (No. 91078); Beijing Municipal Commission of Education Project Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-06-0120); Beijing Nova of Science and Technology Beijing Key Subject (No. XK100220555); BFU Post Graduate Foundation (No. 05 j006)

作者简介: 王毅力 (1972-), 男, 副教授 (博士), E-mail: wangyililn@sina.com * 通讯作者 (责任作者)

Biography: WANG Yili (1972-), associate professor (Ph.D.); E-mail: wangyililn@sina.com * Corresponding author

an initial pH of 7.0 and much smaller and looser ones were formed in HA water at an initial pH of 5.0. The mass fractal dimensions D_f , effective density and diameters of PFC-HA flocs affected their sedimentation rates, and neither the highest value of D_f nor the effective density of PFC-HA flocs could fully determine the highest sedimentation rate. At the image resolutions in the experiments, the fractal dimensions D_f in 1D topological space were less than 1.10. The D_2 ($\mathbb{R}^3 - \mathbb{R}^2$) of PFC-HA flocs formed in HA water at initial pH of 5.0 was a little greater than that at initial pH of 7.0, and the smallest one was found in HA water at initial pH of 9.0. But D_2 ($\mathbb{R}^3 - \mathbb{R}^2$) of PFC-HA flocs in HA water at different initial pH values showed a different trend. In addition, not unlike the conclusion from Meakin, the mass fractal dimensions D_f of PFC-HA flocs were not equal to their D_2 ($\mathbb{R}^3 - \mathbb{R}^2$) values, which may be caused by image resolution and number of flocs sampled.

Keywords: polymeric chloride humic acid (PFC-HA) flocs; topological spaces; fractal dimensions; sedimentation rate; effective density; image analysis

1 引言 (Introduction)

分形理论主要研究非线性系统中有序与无序的统一、确定性与随机性的统一 (Mandelbrot B B 1982). 其中“分形”是由 B B Mandelbrot 于 1975 年首次提出的科学名词, 是指一类极其零碎而复杂但具有自相似 (self similar) 和自仿射性 (self affine) 的体系, 其重要的特征是自相似性和标度不变性. 分形维数是表征分形体的不规则程度或空间填充度量程度的参数 (Mandelbrot 1982; 谢和平, 1996).

近年来, 分形理论在絮体的物理结构和絮凝特性的研究中得到了较为广泛的应用 (Li et al., 1991; Gregory 1997; Zhao 2003; 王晓昌等, 2000). 研究人员 (Li et al., 1989; Jiang et al., 1991; Chakraborti et al., 2000; Logan et al., 1995; Jiang et al., 1996; Gregory 1997; Guan et al., 1998; Serra et al., 1999; Li et al., 2001; 王晓昌等, 2000; 金鹏康等, 2001; Bushell et al., 2002) 对低分子无机絮凝剂 (铝盐、铁盐) 与高岭土、腐殖酸 (HA) 等形成絮体的质量分形维数 D_f 、三维分形维数 D_3 (相当于 D_f)、二维分形维数 D_2 或一维分形维数 D_1 进行了较多的研究工作, 并发现这些分形维数对絮体的密度、体积、沉降速率有着重要的影响; 而且根据截面的约定, 可以通过 $D_f + 1$ 来描述絮体的表面分形特征. 另外, 关于无机高分子絮凝剂 (聚合氯化铝 PACl) 聚合氯化铁 PFC 或有机高分子絮凝剂与无机或有机颗粒物发生絮凝作用后所形成絮体的表面分形维数 D_f (王毅力等, 2006 a; 王毅力等, 2006 c)、质量分形维数 D_f (余剑锋, 2006) 等的研究工作也得到了开展. 上述研究表明, 不同拓扑空间下絮体的分形维数与絮体物理特性、形成机制有着密切的联系.

尽管 PFC 在混凝技术去除水中天然有机物 HA 方面发挥着重要的作用 (王毅力等, 2006 b), 然而有关 PFC-HA 絮体的不同拓扑空间下分形维数的研究尚不多见, 这必然对阐明 PFC 与 HA 的混凝机制和 PFC-HA 絮体特征产生不利的影响. 因此, 本文通过

显微观测、有效密度-特征长度关系计算和图象解析等方法, 较全面地考察了 PFC-HA 絮体在不同拓扑空间下的分形特征, 从而可以更加深入地认识这类絮体的物理结构、絮凝特性和 PFC 在混凝技术去除水中 HA 高效性的原因.

2 絮体质量分形维数 (D_f) 的计算理论 (Theory for floc mass fractal dimension determination)

按照分形的定义, 物体的质量 M 与其特征长度 L 之间具有如下关系 (Mandelbrot, 1982; 谢和平, 1996):

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

对于欧几里德体系 $D_f = 3$ 而对于分形体系, $D_f < 3$. 因此, 一般而言, 具有 $D_f < 3$ 性质的物体即为分形, D_f 亦称为质量分形维数. 研究表明, 絮体是通过随机碰撞结合而逐渐形成的, 具有典型的分形特征, 而且式 (1) 中的特征长度 L 一般为絮体的粒径 d . 在絮体质量分形维数的计算中, 一般采用粒径分布法、光散射法和沉降法等.

大量的理论和实验结果表明, 絮体的有效密度 ρ_e 与其粒径 d 的关系可表示为式 (2) (王晓昌等, 2000).

$$\rho_e \propto d^{3-D_f} \quad (2)$$

由式 (2) 可见, 随着絮凝体粒径的增大, 其密度呈降低的趋势. 在该公式中, 絮体的粒径 d 在理论上一般可以采用其回转直径、水力直径、外接圆球直径等, 而且应用不同的粒径计算出的质量分形维数有一些小的差异. 另外, 很多研究人员采用絮体图像的特征几何参数投影外接圆直径 (长轴, d_x) 和当量直径 d_e (与平面投影面积相同的圆的直径) 来表示 d .

絮体作为水处理过程的颗粒物, 其在水中的自由沉降速度 u 可以表示为 (严煦世等, 1999) 式 (3).

$$u = \sqrt{\frac{4}{3} \times \frac{g}{C_D} \times \frac{(\rho_p - \rho_w)}{\rho_w}} \times d_e \quad (3)$$

式 (3) 中, g 为重力加速度, C_D 为流体阻力系数, ρ_p 为絮体的密度, ρ_w 为水的密度, 其中絮体的有

效密度 $\rho_e = \rho_p - \rho_l$

雷诺数 R 作为判断流体流态的参数, 一般与流体阻力系数 C_D 之间有一定关系. 当 $1 < R \leq 1000$ 时, C_D 与 R 的定量关系一般可以表示为:

$$C_D = \frac{10}{\sqrt{Re}} \quad (4)$$

而 R 的表达式为:

$$Re = \frac{d \cdot u \cdot \rho_l}{\mu} \quad (5)$$

式 (5) 中, μ 为流体的动力学粘度.

将式 (4) 和式 (5) 代入式 (3) 中, 即得到著名的 Allen 公式:

$$u = \left[\frac{4}{225} \times \frac{\rho_e \times g}{\mu \rho_l} \right]^{\frac{1}{3}} \times d \quad (6)$$

将 Allen 公式变形, 即得到有效密度 ρ_e 的计算式:

$$\rho_e = \sqrt[3]{\frac{225}{4} \times \frac{\left(\frac{u}{d}\right)^3 \times \mu \times \rho_l}{g}} \quad (7)$$

另外, 对球体而言, C_D 与 R 的另一个经验表达式为:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re}} + 0.4 \quad (8)$$

Logan(1991) 通过对式 (8) 的拟合, 提出了 C_D 与 R 之间指数幂形式的关系式:

$$C_D = aRe^{-b} \quad (9)$$

式 (9) 中, a, b 为拟合参数. 当 $Re \leq 0.1$ 时, $a = 24.0, b = 1.0$; 当 $0.1 < Re \leq 10$ 时, $a = 29.03, b = 0.871$; 当 $10 < Re \leq 100$ 时, $a = 14.15, b = 0.547$. 根据 Logan 的研究, 通过式 (9) 计算出的 C_D 值与经验表达式 (8) 计算出的 C_D 值很接近, 差异在 10% 以内. 同理, 将式 (9) 和式 (5) 代入式 (3) 中, 即得到计算沉降速度的 Logan 公式:

$$u = \left[\frac{4}{3} \times \frac{g \times \rho_l^{b-1} \times \rho_e \times d^{b+1}}{a \times \mu^b} \right]^{\frac{1}{2-b}} \quad (10)$$

将 Logan 公式变形, 即得到有效密度 ρ_e 的计算式:

$$\rho_e = \frac{3}{4} \times u^{-b} \times \frac{a \mu^b}{g \times \rho_l^{b-1} \times d^{b+1}} \quad (11)$$

通过式 (7) 或 (11) 可以计算出絮体的有效密度, 然后画出式 (2) 的双对数图, 即 $\lg \rho_e - \lg d$ 关系图, 探讨其是否有线性关系存在, 如果有即可通过该直线的斜率计算絮体的质量分形维数 D_f .

在本文的研究中, 式 (2) 中的特征长度不仅采用了当量圆直径 d_e , 而且也选用了絮体的长轴 (投影外接圆直径) d , 探讨 $\lg \rho_e - \lg d_e$ 和 $\lg \rho_e - \lg d$ 的关系.

3 实验材料与方法 (Materials and methods)

3.1 试验试剂与水样

腐殖酸: 粉末状腐殖酸购自天津腐殖酸厂.

絮凝剂: 聚合氯化铁 (PFC) 购自天津大港公司, 为棕褐色液体, Fe_2O_3 的质量分数为 11.45%, 碱化度 B 为 12.59%, 使用时用蒸馏水稀释 10 倍.

原水用上述腐殖酸进行配制. 将一定量的腐殖酸在碱性条件下溶解并用 $0.45 \mu m$ 的滤膜过滤以保证水中有机物成分为溶解性的.

3.2 混凝试验装置

试验装置为四联搅拌机 (JLY-4), 混凝杯罐为直径 10 cm 高度 80 cm 的圆桶. 所用水样体积为 1000 mL, 该腐殖酸溶液的 DOC 为 $4.79 mg L^{-1}$, UV_{254} 为 0.33 浊度为 1.12 NTU. 混凝实验的操作条件为: 快速搅拌 ($200 r \cdot min^{-1}$) 1 min; 慢速搅拌 ($20 r \cdot min^{-1}$) 30 min; 静沉 30 min; 混凝过程中原水的 pH 分别设定为 9.00 ± 0.05 (样品 1)、 7.00 ± 0.05 (样品 2)、 5.00 ± 0.05 (样品 3). 对不同 pH 的原水进行投药量优化实验, 确定该过程中的最佳投药量, 并测定上清液的 pH.

表 1 PFC-HA 絮体的生成条件

Table 1 Flocculation conditions for PFC-HA flocs

絮体样品 Samples of PFC-HA flocs	絮体生成条件 Chemical conditions for PFC-HA flocs		
	最佳投药量 optimum dosage ($mg L^{-1}$, 以 Fe^{3+} 计)	原水 pH initial pH	出水 pH pH of flocculated water
样品 1 sample 1	45.89	9.00 ± 0.05	6.32 ± 0.05
样品 2 sample 2	28.41	7.00 ± 0.05	6.02 ± 0.05
样品 3 sample 3	28.41	5.00 ± 0.05	3.21 ± 0.05

3.3 絮体沉降速度测量试验

图 1 为絮体沉降速度测量试验装置, 主要由沉降柱、2套 CCD摄影系统、光源、标尺等组成。沉降柱为半圆柱桶, 直径为 40mm, 高度为 350mm; CCD摄影系统包括 CCD摄像机 (HV1302UM型, 大恒公司)、显微镜头 (AVENR TV Zoom Lens SR12575, 12.5~75mmFl. 8 日本)、图像拍摄软件 (Daheng Imavision, 大恒公司) 和联想计算机等。

在絮凝阶段结束后, 立即用孔径 4mm的吸管将生成的絮体小心采集到装有去离子水的培养皿中, 保证絮体分散在皿中而不凝聚。然后用同样的吸管将单个絮体依次移入 3个装有去离子水的培养皿中, 在每个培养皿中絮体停留 20min以上, 如果在移取中途絮体发生破碎, 则丢弃该絮体; 在上述过程中调好水平拍摄的那套 CCD系统和光源。然后将最后一个培养皿中单个絮体小心移出, 并垂直移入沉降柱的去离子水中, 让絮体自由沉降, 调节显微镜头焦距保证能够拍摄到清晰的絮体图象 (放大倍数一般为 9.0), 迅速启动图象拍摄软件, 直到絮体从系统视野中消失后停止拍摄。当絮体到达沉降柱底部后, 在所有摄影条件不变时对标尺进行标定。此后, 调节好用于垂直拍摄的那套 CCD系统, 然后拍摄在沉降柱底部絮体图像并作标尺标定 (放大倍数一般为 6.0)。在上述过程中, 要保证无振动和温差影响拍摄, 并注意环境温度的影响。

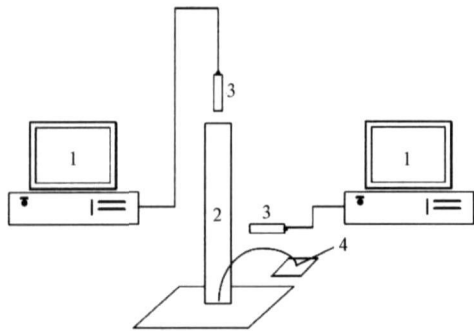


图 1 絮体沉降速度测定试验装置 (1 计算机, 2 沉降柱, 3 CCD相机, 4 絮体)

Fig. 1 Diagram of testing apparatus for floc sedimentation rate (1 computer, 2 sedimentation column, 3 CCD, 4 floc)

3.4 絮体图像的处理

采用 MIVn 软件 (大恒公司) 对絮体的图像进行处理, 测定连续拍摄中两个不同时间下等速沉降絮体之间的距离, 并除以它们的时间间隔, 从而计算出絮体的沉降速度。

分别对絮体沉降速度测定过程中水平方向与

垂直方向拍摄的絮体图像进行二值化, 并通过 MIVn 软件确定絮体的几何参数投影面积 A 、周长 P 、长轴 d 和当量圆直径 d_e 等。

3.5 絮体三维拓扑空间的分形维数——质量分形维数 (D_1) 的计算

依据上述絮体的沉降速度, 计算它们自由沉降时的 Re 值, 发现对于本试验中的絮体 $Re > 1.0$ 层流的 Stokes 公式 (严煦世等, 1999) 是不能用的, 因此, 只有按照 Logan 或 Allen 公式来计算絮体的有效密度 ρ_e 。在 Logan 公式中, 在 $0.1 < Re \leq 10$ 、 $10 < Re \leq 100$ 均有不同的流体阻力系数 C_D 的计算式, 因此, 在计算 ρ_e 时要考虑到这一点。

3.6 絮体低维拓扑空间的分形维数——图象分形维数 (D_1 、 D_2) 的计算

在确定絮体低维拓扑空间的分形维数时, 采用大恒公司的 MIVn 图像分析软件进行单个絮体 CCD 形貌照片几何特征的计算, 然后确定絮体的粒度分布特征和低维拓扑空间的分形维数; 其中, $P-d$ 关系确定 D_1 , $A-P$ 或 $A-d$ 等关系确定 D_2 , 具体的计算方法见参考文献 (金鹏康等, 2001)。

4 研究结果 (Results)

4.1 PFC-HA 絮体的沉降速度和粒度分布

图 2 为 3 个不同 pH 值原水絮凝后典型絮体的自由沉降过程的照片。每一组照片的第 1 张为不同时间时絮体自由沉降达到的位置, 可以通过这张照片测量絮体的沉降距离; 第 2 张照片为絮体垂直投影照片, 可以通过它来计算絮体垂直投影方向上的几何参数投影面积、周长、长轴 d 和当量圆直径 d_e 等, 当然对于该絮体的水平投影照片也可以计算出这些几何参数。

在拍摄絮体自由沉降的过程中, 发现原水在 $pH=9.0$ 和 $pH=7.0$ 时形成的絮体在光源照射下呈棕褐色 (图 2 a、2 b), 而 $pH=5.0$ 时形成的絮体在光源照射下呈现白色 (图 2 c), 其沉降速度也较慢。

图 3 分别给出了在水平投影、垂直投影方向上絮体的累积粒度分布图谱, 粒度图谱的横坐标为絮体当量圆直径间隔上限值, 纵坐标为絮体的个数筛下累计频率。表 2 列出了这些絮体不同投影方向上的平均当量圆直径。可见, 原水在 $pH=9.0$ 和 $pH=7.0$ 时经过絮凝后形成的絮体尺寸较原水 $pH=5.0$ 时的大得多, 前者絮体的平均直径大于 1.70mm, 而后者絮体的平均直径在 1.0mm 左右, 另外从不同投

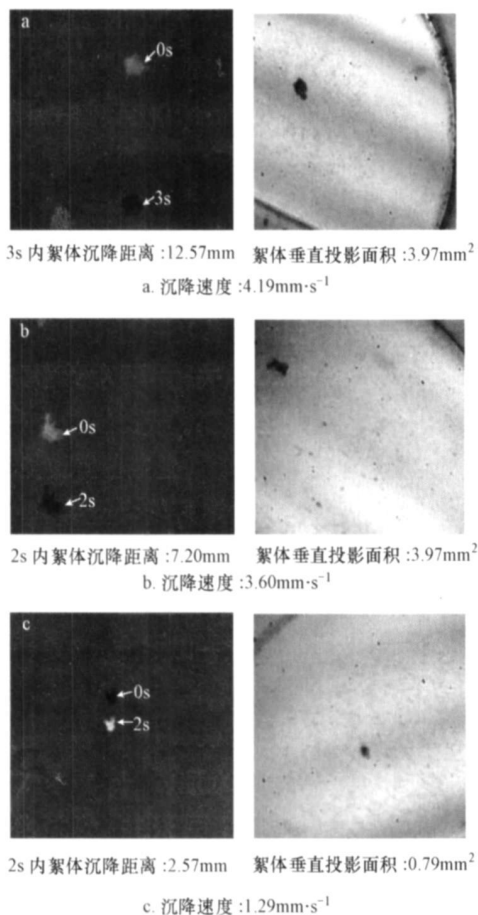


图 2 PFC-HA絮体的沉降过程图像 (a 样品 1; b 样品 2; c 样品 3)

Fig 2 Sedimentation images of PFC-HA flocs (a sample 1; b sample 2; c sample 3)

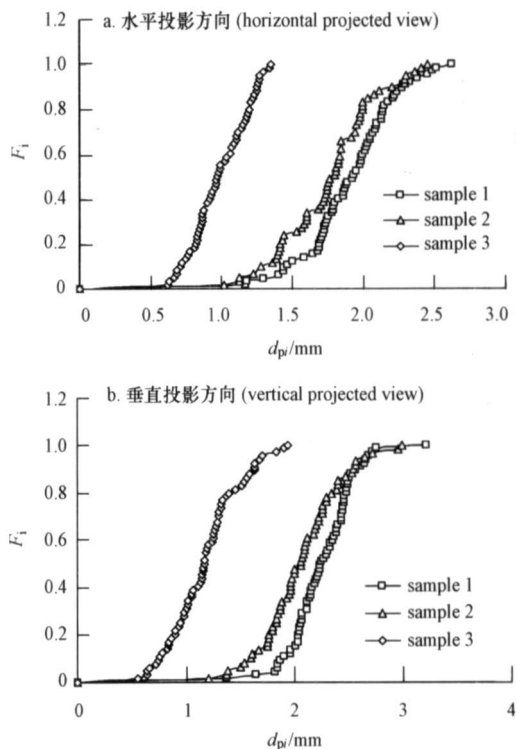


图 3 不同投影方向上 PFC-HA絮体的累积粒度分布图谱

Fig 3 Cumulative particle size distribution (PSD) of PFC-HA flocs at different projected views

影方向上分析,絮体在水平方向投影的平均直径小于垂直投影方向上的平均直径,它们之间的比值在 0.85 左右。

表 2 不同投影方向下 PFC-HA絮体的平均直径

Table 2 The average diameter of PFC-HA flocs at different projected views

样品 samples	絮体水平投影方向平均直径 average diameter for PFC-HA flocs at horizontal projected view/mm	絮体垂直投影方向平均直径 average diameter for PFC-HA flocs at vertical projected view/mm	不同投影方向下 PFC-HA絮体的平均直径 比值 the ratio between the average diameters for PFC-HA flocs at horizontal projected view and at vertical projected view
样品 1 sample 1	1.8929	2.2394	0.8453
样品 2 sample 2	1.7361	2.0425	0.8500
样品 3 sample 3	0.9790	1.1646	0.8406

4.2 PFC-HA絮体的三维拓扑空间的分形维数——质量分形维数

通过对 60 个絮体的相关几何特征进行统计,可以确定絮体的质量分形维数 D_v 。图 4 为原水 $\text{pH}=9.0$ 时 PFC-HA 絮体的有效密度-当量圆直径双对数图 (4a) 和有效密度-长轴双对数图 (4b), 将图中回归直线的斜率分别代入公式 (2), 即可计算出絮体的质量分形维数 D_v 。原水 $\text{pH}=7.0$ 和 $\text{pH}=5.0$ 时絮体的相应图形与 $\text{pH}=9.0$ 时的类似, 因此在此省

略。此外,表 3 总结了质量分形维数 D 的计算结果。从图 4、表 3 的结果可以看出,应用 Allen 公式和 Logan 公式分别计算出不同的 C_b 值, 最终确定的分形维数也是不同的。根据拟合直线的线性规律来看,应用 Logan 公式的大多好于 Allen 公式, 而且从 2.1 节可以看出, Logan 公式在确定 C_b 值时比 Allen 公式精确。此外,图 4 和表 3 都表明, $\lg \rho_e - \lg d$ 的线性规律好于 $\lg \rho_e - \lg d$, 因此依据 Logan 公式和 $\lg \rho_e - \lg d$ 计算出的 D 值较为可靠, 这组数据在表 3 的

最后一列. 可见, 这些质量分形维数都小于 2.0. 尽管原水 pH=7.0 时的投药量小于原水 pH=9.0 的投药量, 但前者絮凝后形成的絮体的质量分形维数大于后者; 而原水 pH=7.0 时的投药量等于原水 pH=5.0 的投药量, 相应絮体的质量分形维数也是

前者大于后者. 絮体的质量分形维数越大, 表明其越密实. 因此, 在本试验中, 原水 pH=7.0 时形成的絮体最密实, 原水 pH=9.0 时形成的絮体密实程度次之, 原水 pH=5.0 时形成的絮体密实程度最小.

表 3 PFC-HA絮体的质量分形维数 D_f
Table 3 The mass fractal dimensions D_f of PFC-HA flocs

絮体样品 Samples of PFC-HA flocs	($\rho_e - \rho_d$, Allen)		($\rho_e - \rho_d$, Allen)		($\rho_e - \rho_d$, Logan)		($\rho_e - \rho_d$, Logan)	
	D_f	R^2	D_f	R^2	D_f	R^2	D_f	R^2
样品 1 Sample1	1.55	0.6174	1.84	0.7553	1.41	0.6864	1.78	0.7753
样品 2 Sample2	2.02	0.6003	2.05	0.7521	1.71	0.7583	1.82	0.8437
样品 3 Sample3	1.72	0.7345	1.77	0.7546	1.60	0.7641	1.62	0.8240

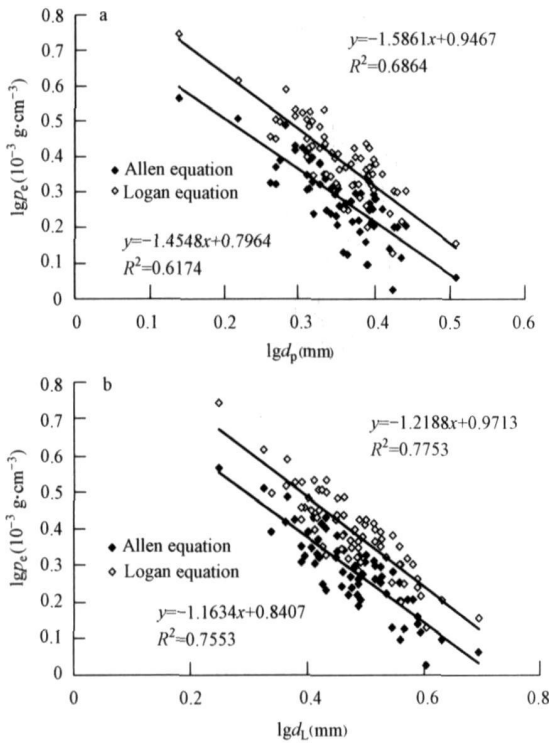


图 4 PFC-HA絮体的有效密度-特征直径双对数图 (a) $\rho_e - \rho_d$, $\rho_e - \rho_d$; (b) $\rho_e - \rho_d$, $\rho_e - \rho_d$)

Fig 4 $\rho_e - \rho_d$ and $\rho_e - \rho_d$ plots for PFC-HA flocs (a) $\rho_e - \rho_d$, $\rho_e - \rho_d$; (b) $\rho_e - \rho_d$, $\rho_e - \rho_d$)

表 4 PFC-HA絮体的低维拓扑空间的分形维数

Table 4 The fractal dimensions of PFC-HA flocs in the 1-D and 2-D topological spaces

絮体样品 Samples of PFC-HA flocs	垂直投影方向 vertical projected view			水平投影方向 horizontal projected view			不同投影方向上的平均值 average values		
	D_1	D_2	D_2	D_1	D_2	D_2	D_1	D_2	D_2
	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_e$)	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_e$)	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_d$)	($\rho_e - \rho_e$)
样品 1 Sample1	1.0588	1.2707	0.9319	1.0615	1.3938	1.1022	1.06	1.33	1.02
样品 2 Sample2	1.0187	1.5254	1.4141	1.0478	1.5901	1.3061	1.03	1.56	1.36
样品 3 Sample3	1.095	1.7668	1.6021	1.0923	1.3979	1.0973	1.09	1.58	1.35

4.3 不同投影方向上 PFC-HA絮体的低维拓扑空间的分形维数-图象维数

通过对絮体垂直投影方向和水平投影方向上的图像进行几何特征的提取, 确定了这些絮体投影面积、周长、长轴、当量圆直径等几何参数. 然后根据文献(金鹏康等, 2001)所提供的方法进行絮体一维拓扑空间和二维拓扑空间的分形维数计算, 其中原水 pH=9.0 时絮体垂直投影方向图像的几何参数的双对数图见图 5 其余样品的省略. 相应的不同拓扑维空间的分形维数结果见表 4 有些双对数线性拟和时的可决系数 R^2 值较低. 可见, 对于同一组絮体, 在本试验的放大倍数下, 分别通过水平投影方向拍摄的图像与垂直投影方向拍摄的图像计算出的一维拓扑空间下的分形维数差异不大, 但二维拓扑空间下的分形维数差异较大, 尤其是样品 3 这种差异更为明显. 另外, 对于絮体二维拓扑空间下的分形维数的计算, 采用不同参数(譬如投影面积-长轴、投影面积-周长)的双对数图所得的结果也是不同的. 为了表征絮体的图像分形维数, 对于不同投影方向上计算的图像分形维数结果进行平均, 其平均值可视为絮体低维拓扑空间中的分形维数.

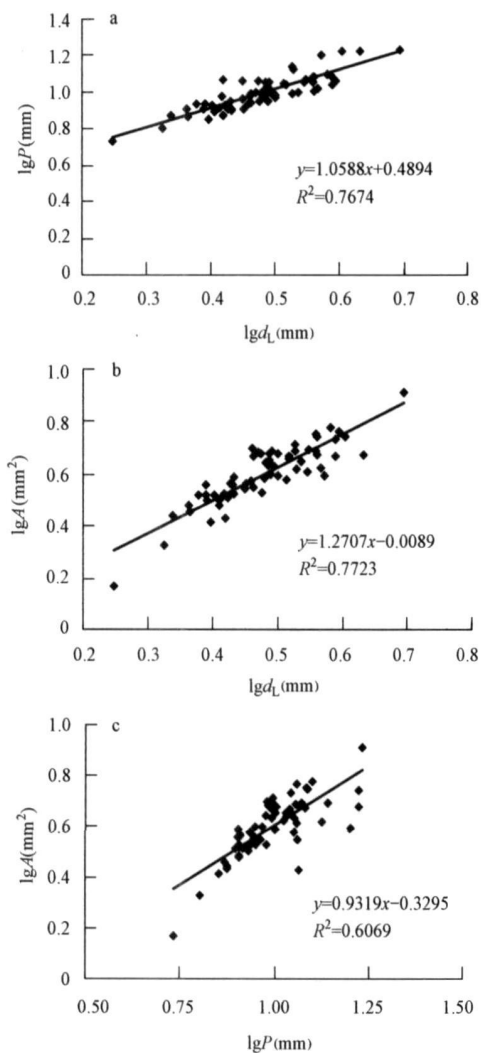


图 5 PFC-HA絮体的低维拓扑空间分形维数计算的双对数图 (a) $\lg P - \lg d_L$; (b) $\lg A - \lg d_L$; (c) $\lg A - \lg P$)

Fig 5 $\lg P - \lg d_L$, $\lg A - \lg d_L$ and $\lg A - \lg P$ plots for PFC-HA flocs (a) $\lg P - \lg d_L$; (b) $\lg A - \lg d_L$; (c) $\lg A - \lg P$)

由表 4可知,一维拓扑空间下的分形维数在 1.03 ~ 1.09之间,二维拓扑空间的分形维数在 1.33 ~ 1.58 (投影面积长轴)或 1.02 ~ 1.36 (投影面积周长)之间。

5 讨论 (Discussion)

对于 PFC-HA絮体,在其等速自由沉降的过程中,上述研究发现絮体水平方向的投影平均直径约为垂直投影方向上平均直径的 0.85.这表明 PFC-HA絮体开始自由沉降时,不断调整着垂直方向投影面积,直到其所承受的流体阻力与重力、浮力的代数和为零,絮体保持等速运动为止.此时,PFC-HA絮体垂直方向投影平均直径比水平方向的投影平均直径大,而且它们之间的比值接近一个常数。

图 6模拟了应用公式 (4)、(8)、(9)计算 C_D 的曲线.由该图可以看出,Allen公式与 Logan公式在确定流体阻力系数 C_D 时在雷诺数 Re 的变化范围上有一定重合区域.在该区域中,二者确定的 C_D 结果有较大的差异,尤其是在 $1 < Re \leq 20$ 时,这种差异极为明显.而且图 6显示 Allen公式拟合的结果与经验公式拟合的结果差异较大,说明在该 Re 区域内应用 Allen公式拟合有着较大的误差.正如 Logan (1991)的研究结果,Logan公式拟合的结果与经验公式拟合的结果比较接近,因此应用该公式在本试验的 Re 范围内计算 C_D 是比较合适的.这也为应用 Logan公式拟合的结果进行质量分形维数的计算提供了合理性的依据。

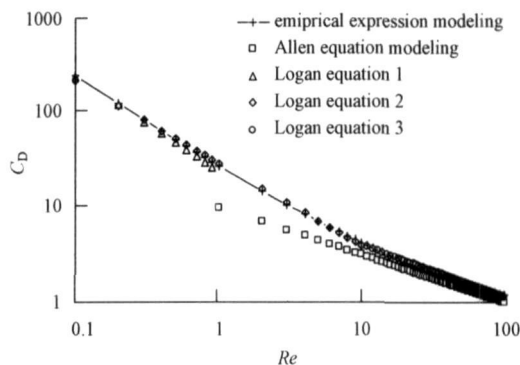


图 6 不同模型模拟流体阻力系数 C_D 的曲线

Fig 6 Modelling curves of fluid drag coefficient for spheres C_D with different models

样品 1和样品 2是针对不同 pH值原水进行最佳投药量后生成的絮体.原水 pH=5.0时无法优化出最佳投药量,为了与原水 pH=7.0时生成的絮体进行对比,确定了与其相同的投药量.相应的进出水指标见表 5.可见,原水 pH=9.0在最佳投药量下的出水效果最好,原水 pH=7.0稍差些,原水 pH=5.0时的出水效果很差.比较出水的 UV_{254} ,原水 pH=7.0的情况下比原水 pH=9.0的出水大 0.01.这也影响到了浊度结果,使它们相差 0.31NTU.结合表 3中质量分形 D 的结果,原水 pH=7.0的情况下形成的絮体的 D 比原水 pH=9.0的高 2.25%,差异较小,只能表明前者的絮体比后者稍微密实一点;另外,粒度分析表明,后者的平均直径比前者大,相对比例约为 9%,因此,原水 pH=7.0的情况下形成了比原水 pH=9.0时稍微密实的小絮体.从图 7的沉降速度与当量圆直径的关系图中可以看出,对于大小接近的絮体,原水 pH=9.0时,它们的沉降速度稍高于原水 pH=7.0的沉降速度.可见,絮体的

质量分形维数高并不一定导致高的沉降速度, 由式(6)和式(10)可以得出, 影响絮体的沉降速度的因素不仅有质量分形维数, 而且还有絮体的有效密度和粒径.

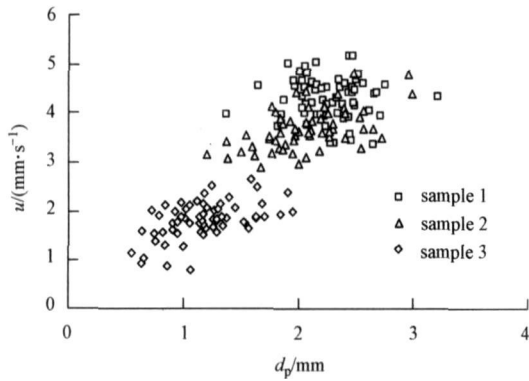


图 7 絮体的沉降速度与当量圆直径的关系图

Fig 7 The sedimentation rate vs equivalent diameter

本试验确定了不同 pH 原水絮凝后絮体的有效

密度 (依据 Logan 公式), 表 5 列出了它们的算术平均值. 可见, 不同 pH 原水絮凝后絮体的有效密度有一定的差异, 原水 pH=5.0 时最大, 原水 pH=9.0 时次之, 原水 pH=7.0 时最小, 它们的相对比例为 1.3557 : 1.1075 : 1. 一般情况下, 氢氧化铁絮状沉淀的相对密度为 3.4~3.9. 假设在水中氢氧化铁絮体的含水率为 99.8%, 且其中的水和氢氧化铁絮状沉淀的体积符合这个比例, 则氢氧化铁絮体的有效密度可估算为 $5.3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, 与本试验测确定的 PFC-HA 絮体的平均有效密度在同一个数量级, 但由于 PFC-HA 絮体中存在着低密度组分 HA 使其有效密度比氢氧化铁絮体的低一些. 另外, 对比表 5 中絮体的平均有效密度和平均沉降速度可以发现, 尽管原水 pH=5.0 时形成的絮体的平均密度最大, 但其平均沉降速度却最低, 而原水 pH=7.0 时形成的絮体的平均密度最小, 但其平均沉降速度却不是最低的.

表 5 絮凝前后 HA 浓度和絮体物理参数的变化

Table 5 Change of HA concentration and flocculation parameters after PFC flocculation

原水 pH initial pH	絮体的平均有效密度 average effective density of PFC-HA flocs /($10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$)	絮体的平均沉降速度 average sedimentation rate of PFC-HA flocs /(mm s^{-1})	原水 HA 浓度 initial HA concentration		出水 HA 浓度 HA concentration after flocculation	
			UV ₂₅₄ / cm^{-1}	浊度 / NTU	UV ₂₅₄ / cm^{-1}	浊度 / NTU
9.00 ± 0.05	2.5361	4.3167	0.33	1.12	0.047	0.36
7.00 ± 0.05	2.2899	3.6928	0.33	1.12	0.057	0.67
5.00 ± 0.05	3.1044	1.8161	0.33	1.12	0.509	12.37

原水 pH=7.0 的情况下形成的絮体的 D 比原水 pH=5.0 的高 11.73%, 有较大的差异, 可见后者的絮体比前者疏松; 另外, 粒度分析表明, 前者的平均直径比后者大, 相对比例为 76% 左右, 因此, 原水 pH=5.0 的情况下形成了比原水 pH=7.0 时疏松且更小的絮体. 这种絮体的沉降效果较差, 导致出水浊度急剧上升, 而且 pH=3.21 的出水中铁离子 (Fe^{3+}) 的溶解也会影响 UV₂₅₄ 和浊度的测定结果.

可以通过下述简单的计算来验证上述结果, 假设原水 pH=9.0、pH=7.0 和 pH=5.0 的情况下进行沉降试验时温度是相同的, 则絮体沉降时水的粘

度相等, 把这两种情况下絮体的平均直径 (表 2) 和质量分形维数 (表 3) 分别代入式 (6) 和式 (10), 可求出它们的沉降速率的比值. 其中, 根据试验测定的结果, 确定以平均直径在水中沉降的絮体其雷诺数符合条件 $0.1 < Re \leq 10$. 表 6 中列出了上述的估算结果和絮体沉降速率试验结果算数平均值的比值. 可见, 表 6 的结果与上述分析是一致的. 而絮体沉降速率试验结果算数平均值的比值与估算的值有一定差异, 主要是在估算时一些假设条件引起的, 但趋势是一致的.

表 6 不同 pH 值的原水絮凝后絮体沉降速率比值

Table 6 Ratio of sedimentation rates for PFC-HA flocs under different initial pH values of water samples

絮体样品 Samples of PFC-HA flocs	絮体沉降速率算数平均值的比值 ratio of average sedimentation rates in experiments	絮体沉降速率比值估算 ratio of sedimentation rates (Allen equation)	絮体沉降速率比值估算 ratio of sedimentation rates (Logan equation)
样品 2 样品 1 Sample 2 Sample 1	0.8555	0.8460	0.7768
样品 2 样品 3 Sample 2 Sample 3	2.0334	1.3916	1.8658

一维拓扑空间下絮体的分形维数表征了絮体图像的边界与特征长度之间的关系,也表明了絮体图像边界曲线的不规则程度.由表4可以看出,样品2图像的边界不规则程度最小,样品1次之,样品3不规则程度最大,这与前面的质量分维的趋势正好相反.在本试验过程中,拍摄絮体照片时的放大倍数为6.0左右或9.0左右,而且移取絮体时肉眼一般也只能看到粒径大小为200~500 μm,这种情况下对用于分形维数计算的图像的边界信息提取有一定的限制,使得一维拓扑空间下絮体的分形维数比较低,一般都低于1.10.

表4表明,基于投影面积-长轴关系计算的二维拓扑空间的分形维数变化趋势为样品3稍大于样品2,样品1最小;然而基于投影面积-周长计算的二维拓扑空间的分形维数变化趋势是样品1最小,样品2稍大于样品3. Meakin(1998)认为,如果颗粒物的质量分形维数小于2,则 D_1 与基于投影面积-长轴关系计算的二维拓扑空间的分形维数 D_2 相等;如果 D_1 大于2,则 $D_2=2$.根据本试验的研究结果,发现尽管 D_1 小于2,但 D_2 小于 D_1 ,因此,不符合Meakin(1998)的研究结论.这可能与试验中CCD相机的分辨率和絮体样本数量有关,这方面的研究尚需进一步的研究.

另外,基于投影面积-周长计算的二维拓扑空间的分形维数小于基于投影面积-长轴关系计算的二维拓扑空间的分形维数,样品1的这种差异可达30%,样品3为17%,而样品2仅为15%.根据低维拓扑空间下絮体分形维数计算公式的关系可以推导出公式(12).

$$D_1 \times D_2(\text{周长-面积}) = D_2(\text{面积-长轴}) \quad (12)$$

对表4中垂直投影方向、水平投影方向计算出的分形维数依据公式(12)进行计算,发现在3个不同原水pH下所形成絮体的低维拓扑空间下分形维数之间的关系大多与公式(12)不相符,只有原水pH=5.0时形成的絮体的垂直投影图像分形维数之间的关系与公式(12)较为接近.通过比较,可以发现对于原水pH=5.0时形成的絮体,计算其垂直投影图像分形维数时的双对数线性关系较好,相应的 R^2 均大于0.85.因此,如果计算低维拓扑空间下的分形维数时的双对数线性关系较好,则这些分形维数之间的关系可与公式(12)相符.



责任作者简介:王毅力(1972—),男,博士,北京林业大学环境科学与工程学院副教授,硕士生导师,教育部新世纪优秀人才和北京市科技新星、霍英东青年教师基金(研究类)获得者,中国化学会会员.先后主持国家自然科学基金3项、国家“863”探索导向类课题1项,参与国家、部委和重点实验室开放基金课题6项.主要研究领域为环境颗粒物的分形特征与微界面分形反应过程、环境水质学、水(体)污染控制与修复工程、生物反应器中污泥的分子生态学解析等.已发表论文40余篇,多篇被SCI收录,国际国内会议论文9篇.参编专著2部,参编教材2部. Email: wangyiliang@126.com

References

- Bushell G C, Yan Y D, Woodfield D, et al. 2002. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95: 1—50.
- Chakraborti R K, Atkinson J F, Van Benschoten J E. 2000. Characterization of alum floc by image analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 34(18): 3969—3976.
- Gregory J. 1997. The density of particle aggregates [J]. *Wat Sci Technol*, 36(4): 1—13.
- Guan J, Waite T D, Amaral R. 1998. Rapid structure characterization of bacterial aggregates [J]. *Environmental Science and Technology*, 32(23): 3735—3742.
- Jiang Q, Logan B E. 1991. Fractal dimensions determined from steady-state size distribution [J]. *Environmental Science and Technology*, 25(12): 2031—2038.
- Jiang Q, Logan B E. 1996. Fractal dimensions of aggregates from shear devices [J]. *JAWWA*, 88(2): 100—113.
- Jin P K, Wang X C. 2001. Morphological characteristics of Al₂(SO₄)₃ floc and coagulation chemistry [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 21(suppl): 23—29 (in Chinese).
- Li D, Ganczarczyk J. 1989. Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 23(11): 1385—1389.
- Li X Y, Logan B E. 2001. Permeability of fractal aggregates [J]. *Environ Sci Technol* 35(14): 3373—3380.
- Logan B E, Kilps J R. 1995. Fractal dimensions of aggregates formed in different fluid mechanical environments [J]. *Water Research*, 29(2): 443—453.
- Mandelbrot B B. 1982. *The fractal geometry of nature* [M]. New York: W H Freeman and Company: 1—60.
- Meakin P. 1998. *Fractal Scaling and growth far from equilibrium* [M]. London: Cambridge university Press: 83—85.
- Sera T, Logan B E. 1999. Collision frequencies of fractal bacterial aggregates with small particles in a sheared fluid [J]. *Environ Sci Technol* 33(13): 2247—2251.

- Wang X C, Tambo N. 2000. A study on the morphology and density of flocs [J]. The fractal structure of floc [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 20(3): 257—262 (in Chinese)
- Wang Y L, Liu J, Du B Y. 2006 a. Physical and fractal properties of polyaluminum chloride-humic acid (PACl-HA) flocs [J]. Environmental Science 27(11): 2239—2246 (in Chinese)
- Wang Y L, Lou M, Shi B Y, et al. 2006 b. Removing humic acid in water by the integrated process of micro- eddy flocculation (MEF) - counter current dissolved air flotation (CCDAF) - nano filtration (NF), PFC as flocculant [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 26 (5): 791—797 (in Chinese)
- Wang Y L, Shi B Y, Du B Y, et al. 2006 c. Surface and pore characterization of cyofixation vacuum freeze-dried polyferric chloride-humic acid (PFC-HA) flocs by fractal method [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 26(9): 1474—1483 (in Chinese)
- Xie H P. 1996. Fractal introduction to rock mechanics [M]. Beijing: Science Press, 1—28 (in Chinese)
- Yan X S, Fan J C. 1999. Water Supply Engineering [M]. Beijing: Chinese Construction Industry Press, 288—289 (in Chinese)
- Yu J F. 2006. Flocculation by polymer flocculants: their composite flocculants and the application in optimized coagulation [D]. Beijing: Chinese Academy of Science, 1—127 (in Chinese)
- Zhao Y Q. 2003. Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering [J]. Chemical Engineering Journal 92: 227—235
- 中文参考文献
- 黄廷林. 1999. 强化絮凝法去除水中 DBP 先质研究 [J]. 环境科学学报, 19(4): 399—404
- 金鹏康, 王晓昌. 2001. 腐殖酸絮体的形态学特征和混凝化学条件 [J]. 环境科学学报, 21(增刊): 23—29
- 王晓昌, 丹保宪仁. 2000. 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, 20(3): 257—262
- 王毅力, 刘杰, 杜白雨. 2006 a. 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, 27(11): 2239—2246
- 王毅力, 姜敏, 石宝友, 等. 2006 b. 微涡旋絮凝-逆流气浮-纳滤集成工艺去除水中腐殖酸的研究以聚合氯化铁 (PFC) 为絮凝剂 [J]. 环境科学学报, 26(5): 791—797
- 王毅力, 石宝友, 杜白雨, 等. 2006 c. 聚合氯化铁-腐殖酸 (PFC-HA) 冷冻干燥絮体的表面与孔分形研究 [J]. 环境科学学报, 26(9): 1474—1483
- 谢和平. 1996. 分形-岩石力学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1—28
- 余剑锋. 2006. 有机高分子絮凝剂的絮凝特征、复合作用和优化混凝研究 [D]. 北京: 中国科学院, 1—127
- 严熙世, 范瑾初. 1999. 给水工程 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 288—289