

武若冰, 王东升, 汤鸿霄. 2007. 絮体分形结构形成机制探讨 [J]. 环境科学学报, 27(10): 1599-1603

Wu R B, Wang D S, Tang H X. 2007. Mechanical study on the formation of floc fractal structures [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 27(10): 1599-1603

## 絮体分形结构形成机制探讨

武若冰, 王东升\*, 汤鸿霄

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: 2006-10-13 录用日期: 2007-07-11

**摘要:** 基于统计力学和无标度网络框架分析了絮凝过程, 并从物理角度导出了絮体的分形结构, 探讨了分形维数与外界控制条件的关系. 在此基础上, 根据能量守恒对模型进行了理论计算, 发现在湍流条件或外界能量交换强烈的情况下, 分形维数较高; 反之, 若在层流条件或能量交换较弱的条件下, 则分形维数较低. 将理论计算结果与实验结果进行比较, 二者较为一致.

**关键词:** 最大流原理; 复杂系统; 絮凝; 分形

文章编号: 0253-2468(2007)10-1599-05 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

## Mechanical study on the formation of floc fractal structures

WU Ruobing, WANG Dongsheng\*, TANG Hongxiao

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 13 October 2006 accepted 11 July 2007

**Abstract** A new statistical dynamic framework was employed to analyze coagulation processes. The fractal dimensions of floc structure were physically derived, and the relationship between fractal dimensions and certain controlling factors is discussed. In order to check the reliability of the theoretical framework, theoretical calculations are provided and compared with experimental results. This paper not only gives a reasonable description of floc structure but also reveals the dynamic mechanisms of floc formation.

**Keywords** maximum flux principle; complex system; coagulation; fractal

### 1 引言 (Introduction)

絮凝是饮用水和污水处理的重要工艺. 由于絮体结构对絮体强度及动力学行为有重要影响, 因而一直是絮凝工艺研究的热点和重点. 传统观点将絮体假设为球体, 但近来的研究证实絮体具有分形特征, 并不完全等同于球体. 关于絮体分形结构的研究已经取得了许多进展 (Jiang *et al.*, 1991; Spicer *et al.*, 1996a; Li *et al.*, 1997; Michael *et al.*, 2005). 由于统计理论与胶体颗粒的碰撞理论有着内在的一致性, 因此, 从统计力学观点研究胶体颗粒的动力学行为及其聚集体结构已经引起了研究者的广泛关注 (Hanus *et al.*, 2001; Chávez-Rojas

*et al.*, 2005; Maskaly *et al.*, 2006).

传统理论认为, 絮体的形成过程是水中胶体颗粒脱稳后在一系列物理化学作用下所进行的凝聚-聚集过程. 当絮体的形成过程与破碎过程达到平衡时, 即达到絮体的动态稳定状态. 以往的研究主要着重于稳态的絮体结构, 但是, 结构的演化过程同样具有重要意义, 并且能够为分析稳定状态的絮体结构提供依据 (Gorczyca *et al.*, 1996; Spicer *et al.*, 1996b). 所以, 从统计力学的角度研究絮体结构的演化有着明显的理论和实际价值.

詹尼斯提出的最大熵原理成功的模拟了分形结构, 但从本质上说, 熵仅适用于平衡态过程, 并不完全适用于非平衡态结构的演化. 无标度网络结构

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20477054, 50578155)

Supported by the National Natural Sciences Foundation of China (No. 20477054, 50578155)

作者简介: 武若冰 (1982-), 男, 硕士生; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: wgd@reces.ac.cn

Biography: WU Ruobing (1982-), male; \* Corresponding author. E-mail: wgd@reces.ac.cn

在自然界普遍存在, 胶体系统也不例外. 最近统计物理学家从能量流、物质流、信息流及无标度网络的角度对远离平衡态的生物膜演化, 交通系统以及金融系统进行了深入探讨 (Albert *et al*, 2002). 本文试图针对远离平衡态的胶体絮凝过程, 用类似的方法, 在修正的哈密顿原理, 即最大流原理的约束下进行分析. 最大流原理 (Maximum Flux Principle) 可表述如下: 一个远离平衡的开放复杂系统总是寻找一种优化过程使得系统在给定的约束或代价下所获得的广义流  $J$  最大 (Chai *et al*, 2002). 本文中, 作者将通过最大流原理来导出分形结构, 并揭示其与最大熵原理的内在联系, 最后与文献中的实验结果进行比较.

## 2 非平衡态条件下絮体分形结构推导 (Derivation of fractal dimension of flocs)

### 2.1 分形结构推导

絮凝体系可视为 1 个由  $n$  个子系统组成的复杂开放系统, 子系统 (组元) 可以理解为 1 个小的胶体颗粒或初级聚集体. 絮体形成过程可以被看成是在外界流作用下通过系统内部组元之间的竞争与合作形成无标度网络结构的过程, 以下将从数学上描述这一过程.

设网络组元为  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , 也可以写成向量的形式  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , 这些组元形成一个空间,  $dx = dx_1 dx_2 \dots dx_n$  就代表了空间中的一个单元. 定义子系统在空间中分布的概率密度函数为  $\rho(x, t) dx$  这里显含时间变量  $t$  是因为系统中的流是随时间变化的. 如果定义外界的流为:

$$J = \eta + \sum_i \gamma_i x_i + \sum_{ij} \gamma_{ij} x_i x_j + \sum_{ijk} \gamma_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots \quad (1)$$

可以得出系统在某一时刻所获得的平均广义流是:

$$\bar{J} = \int \rho(x, t) J(\rho) dx \quad (2)$$

显然, 这里的  $J$  也是  $x$  的函数, 反映了系统中各个组元的信息.

类似于 Gibbs 统计, 在系统接受最大广义流的约束条件下, 根据 Lagrange 乘法通过聚集体之间的相互竞争与合作可以得到这些聚集体之间最佳组合状态的概率密度分布函数为 (Chai *et al*, 2002):

$$\rho = \exp\left(\mu + \sum_i \sigma_i x_i + \sum_{ij} \sigma_{ij} x_i x_j + \sum_{ijk} \sigma_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{ijkl} \sigma_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots\right) \quad (3)$$

方程 (3) 与经典统计力学中的配分函数有相似的形式, 并与 Haken (2000) 针对开放系统提出的概率分布函数有相似的形式. 方程 (3) 的指数项可视为一势函数, 通过这种形式也容易与最大熵原理相联系. 最大熵原理一般表述为:

$$H = - \sum_k p_k \ln p_k \quad (4)$$

由于叠加形式与上述提到的平均广义流的积分形式在本质上是一致的, 因此, 从某种意义上说, 最大熵原理可以视为最大流原理的一个特例.

令势函数  $\Phi(\sigma + x) = \mu + \sum_i \sigma_i x_i + \sum_{ij} \sigma_{ij} x_i x_j + \sum_{ijk} \sigma_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{ijkl} \sigma_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots$  进行平移变换, 并对系数矩阵  $\langle \sigma_{ij} \rangle$  进行对角化得到式 (5).

$$\xi_i = \sum_{i=1}^n a_i x_i \quad (5)$$

式中,  $\xi_i$  代表经过竞争与合作所形成的初始优化状态下的絮体子结构, 由初始聚集体相互连接而构成. 根据这些子网络结构特征值模的不同, 可将其分为稳定和不稳定的子结构. 不稳定的子结构有利于争取到更大的外界流输入, 从而继续发展演化最终形成具有分形结构的絮体. 通过推导得到式 (6):

$$\bar{J} = \int_{\xi_s, \xi_u} \prod_s \rho_s(\xi_s, \xi_u) \rho(\xi_u) [J_s(\xi_u) + \sum_s J_s(\xi_s, \xi_u)] d\xi \quad (6)$$

式中,  $\xi_s$  代表稳定的模,  $\xi_u$  代表不稳定模,  $J_s$  代表稳定的子结构所获得的广义流,  $J_u$  代表不稳定的子结构所获得的广义流,  $\rho_s$  代表稳定的子结构中流分布的概率密度函数,  $\rho_u$  代表不稳定的子结构中流分布的概率密度函数. 经过进一步推导 (Chai *et al*, 2002), 得到式 (7).

$$\bar{J} = J_u + \sum_s J_s \quad (7)$$

$$\bar{J}(\alpha_1) - \bar{J}(\alpha_2) \approx J_u(\alpha_1) - J_u(\alpha_2) \quad (8)$$

文献 (Chai *et al*, 2002) 进一步得出如式 (9) 所示结构:

$$\frac{\bar{J}_n(\alpha_1) - \bar{J}_n(\alpha_2)}{J_{n-1}(\alpha_1) - J_{n-1}(\alpha_2)} \approx \frac{\bar{J}_{un}(\alpha_1) - \bar{J}_{un}(\alpha_2)}{J_{u(n-1)}(\alpha_1) - J_{u(n-1)}(\alpha_2)} = \frac{\Omega_n}{\Omega_{n-1}} \quad (9)$$

式 (9) 表示了在外界流作用下得到的无标度结构, 即分形结构, 如图 1 所示. 图 1c 所示的 DLCA 模拟结果与理论推导结果都呈枝状结构, 也说明了理论推导的合理性.

在理论上, 可以通过求解式 (6) 得到  $\xi_u$  和  $\xi_s$  的

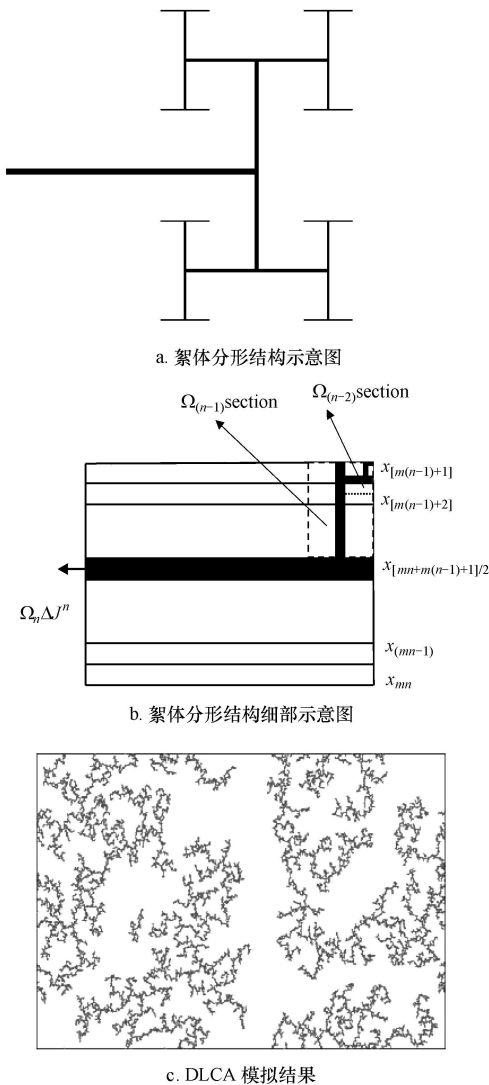


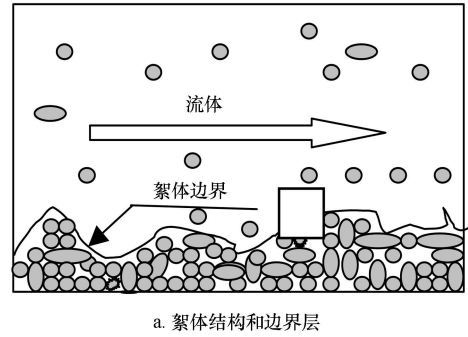
图 1 分形结构示意图

Fig 1 Fractal structure of flocs

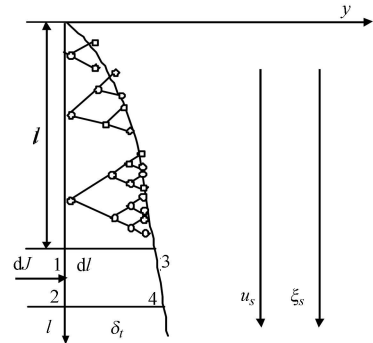
分布, 从而进一步求得  $\bar{J}$  并最终得到分形结构的定量描述. 但是实际上这种求解方式是很困难的, 因此, 下一节将通过一种等价的方式解决这一问题.

### 2.2 分形维数计算

为对絮体分形结构进行量化描述, 则需要求解标度指数. 因此, 需建立不同尺度或层次间耦合的能量守恒关系式. 考虑任意 2 个尺度间广义流的关系, 在外界能量流、颗粒流与絮体结构中的结点进行相互作用的过程中, 与传统的传递理论类似, 可以做一个边界层的假设, 即能量与物质流的传递主要是在边界层内进行的, 其浓度和速度分布在边界层内有明显变化, 而在边界层外的液相主体中可视为一个常数. 边界层的结构如图 2 所示.



a. 絮体结构和边界层



b. 图 2a 方框所示部分能量守恒示意图

图 2 絮体结构和边界层示意图

Fig 2 Illustration of floc structure and boundary layer

根据微元体内的能量守恒关系, 可得如下关系式:

$$\xi_s \frac{d}{dl} \int_0^l u dy - a \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \Big|_0^l = \frac{d}{dl} \int_0^l u dy \quad (10)$$

式中, 左边第 1 项表示单位时间内从外界 (见图 2b) 通过 3~4 边界输入的能量; 左边第 2 项表示从边界 1~2 (见图 2b) 耗散的能量; 右边表示随着尺度增长, 在 1~3 和 2~4 边界的尺度增长方向上所增长的能量.  $\xi$  为已形成的絮凝体周围各种粒径胶体粒子的浓度梯度分布函数,  $u$  为外界胶体粒子向絮体靠近的速度概率密度分布函数;  $\xi$  和  $u$  由絮体内部因素和外部环境因素共同决定.

对于任意的  $\xi$  和  $u$  的分布, 由式 (10) 可得能量传递系数:

$$h_n \sim l^{-p} \quad (11)$$

式中,  $h_n$  是能量传递速率的参数, 根据实际的浓度梯度 (和速度梯度  $u$  的分布, 无标度指数  $p$  分布在 0~1 之间. 因此, 单位时间内通过边界层传递到絮体的能量可以被描述为:

$$\Omega_n \Delta J'' = h_n l^p \xi_n \quad (12)$$

根据方程 (12), 可以得到:

$$\frac{\Omega_n \Delta J''}{\Omega_n \Delta J''} = \frac{h_n l^p \xi_n}{h_n l^p \xi_n} \sim \left[ \frac{l_n}{l} \right]^{(D-p)} \quad (13)$$

$D$  值可以为 2(2维系统)或 3(3维系统), 下一节中将针对几种典型条件进行计算.

### 3 絮体分形结构的计算及实验对比 (Computation of the fractal dimension of flocs)

针对布朗运动、层流和湍流的计算结果如表 1 所示. 显而易见, 湍流条件下速度梯度和物质的浓

度梯度比层流条件下要大. 表 1 所列的计算结果表明, 在速度梯度和浓度梯度大的条件下所形成的物质结构较为密实. 这与实验结果是一致的. 表 2 展示了以往研究中所得到的一些实验结果, 可以看出, 理论计算(表 1)与实验结果之间的对比是比较吻合的.

表 1 不同条件下絮体分形结构计算结果

Table 1 Description of fractal dimension under different conditions

流的种类 Type of flux	$u$ 和 $\xi$ 的分布 The distribution of $u$ and $\xi$	$p$	分形维数 fractal dimension
布朗运动 Brown motion	$\frac{u}{u_s} \sim \frac{y}{\delta}, \frac{\xi}{\xi_s} \sim \frac{y}{\delta}$	1	1或 2
层流 Laminar flow	$\frac{u}{u_s} = \frac{3}{2} \frac{y}{\delta} - \frac{1}{2} \left( \frac{y}{\delta} \right)^3, \frac{\xi}{\xi_s} = 1 - \frac{3}{2} \frac{y}{\delta} + \frac{1}{2} \left( \frac{y}{\delta} \right)^3$	1.2	1.5或 2.5
湍流 Turbulence flow	$\frac{u}{u_s} \sim \left( \frac{y}{\delta} \right)^{1.7}, \frac{\xi}{\xi_s} \sim \left( \frac{y}{\delta} \right)^{1.7}$	1.5	1.8或 2.8
极端湍流条件 Extreme turbulence flow	$\frac{u}{u_s} \sim \left( \frac{y}{\delta} \right)^{1.6} (n \gg 1), \frac{\xi}{\xi_s} \sim \left( \frac{y}{\delta} \right)^{1.6} (n \gg 1)$	0	2或 3

表 2 参考文献中絮体分形维数

Table 2 Fractal dimension values in the literature

维数 Dimension	物理-化学条件 physical chemical conditions	分形维数 fractal dimension	参考文献 References
3 D	shear induced	60 r m i n <sup>-1</sup>	Jung <i>et al.</i> , 1996
	Iron hydroxide flocs	100 r m i n <sup>-1</sup>	
		200 r m i n <sup>-1</sup>	
		1500 r m i n <sup>-1</sup>	
3 D	shear induced Polystyrene alum	$G=500 \text{ s}^{-1}$	Spicer <i>et al.</i> , 1998
		$G=300 \text{ s}^{-1}$	
		$G=100 \text{ s}^{-1}$	
		$G=50 \text{ s}^{-1}$	
3 D	shear induced (Fe precipitate flocs)	30 r m i n <sup>-1</sup>	Jarvis <i>et al.</i> , 2005
		200 r m i n <sup>-1</sup>	
3 D	shear rate	100 r m i n <sup>-1</sup>	Tang 2002

### 4 结论 (Conclusions)

本文中, 作者根据最大流原理 (Maximum Flux principle) 从理论上建立了絮体的分形结构. 同时, 根据絮体形成过程的能量守恒方程, 针对几种典型的条件对方程进行了理论计算. 计算结果显示, 湍流条件下所形成的絮体的结构较为密实, 而层流条件下所形成的絮体结构较为疏松. 最后, 将理论推导的结果与实验结果进行了对比, 发现理论推导值与实验结果较为吻合.

**责任作者简介:** 王东升, 男, 博士, 副研究员. 目前主要进行微界面水质过程及计算模式、水体颗粒物与沉积物、吸附絮凝理论、高效纳米絮凝剂和高效水处理工艺技术等方面的研究.

### References

Abert R, Barabasi A L. 2002. Statistical mechanics of complex networks [J]. *Rev Mod Phys* 74(1): 47-97  
 Chai L H, Shoji M. 2002. Self organization and self similarity in boiling systems [J]. *ASME J Heat Transfer* 124(3): 505-517

- Chavez Rojo M A, Medina Noyola M. 2005 Self consistent generalized Langevin equation for colloidal mixtures [ J]. *Phys Rev E* 72 (3): 031107
- Gorczyca B, Ganczarczyk J. 1996. Image analysis of alum coagulated mineral suspensions [ J]. *Environ Technol* 17(12): 1361—1369
- Haken H. 2000. Information and self organization second enlarged edition [ M]. Berlin: Springer 16—17, 48, 74—80
- Hanus L H, Hartzler R U, Wagner N J. 2001. Electrolyte induced aggregation of acrylic latex I. dilute particle concentrations [ J]. *Langmuir* 17(11): 3136—3147
- Jarvis B, Jefferson B, Parsons S A. 2005 Breakage, regrowth and fractal nature of natural organic matter flocs [ J]. *Environ Sci Technol* 39(7): 2307—2314
- Jiang Q, Logan B E. 1991. Fractal dimensions of aggregates determined from steady state size distributions [ J]. *Environ Sci Technol* 25 (12): 2031—2038
- Jung S J, Amal R, Raper J A. 1996 Monitoring effects of shearing on floc structure using small angle light scattering [ J]. *Powder Technol* 88(1): 51—54
- Li X, Logan B E. 1997. Collision frequencies between fractal aggregates and small particles in a turbulently sheared fluid [ J]. *Environ Sci Technol* 31(4): 1237—1242
- Maskaly G R, Garcia R E, Carter W G, *et al*. 2006. Ionic colloidal crystals: Ordered multicomponent structures via controlled heterocoagulation [ J]. *Phys Rev E* 73(1): 011402
- Michael G, Sterling Jr, James S B, *et al*. 2005. Application of fractal flocculation and vertical transport model to aquatic soil sediment systems [ J]. *Wat Res* 39(11): 1818—1830
- Spicer P T, Pratsinis S E, Raper J, *et al*. 1998. Effect of shear schedule on particle size, density and structure during flocculation in stirred tanks [ J]. *Powder Technol* 97(1): 26—34
- Spicer P T, Pratsinis S E. 1996b. Shear induced flocculation: the evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state [ J]. *Wat Res* 30(5): 1049—1056
- Spicer P T, Keller W, Pratsinis S E. 1996. The effect of impeller type on floc size and structure during shear induced flocculation [ J]. *J Colloid Int Sci* 184(1): 112—122