

电力行业节水

新技术新方法 with 资源控制

实务全书

主 编：李 明



中国电力科学出版社

第三卷

第四章 工业废水的物理化学处理

第一节 混 凝 法

很多工业废水中含有不同种类和数量的悬浮体和凝胶。如采矿废水中含有大量无机矿物质悬浮体,炼焦煤气废水含有焦油及悬浮体,一般机械加工废水中也含有油脂和悬浮体。这些悬浮体属无机微粒。而造纸、制糖、染色工业废水中则含有有机微粒,橡胶工业废水中含有悬浮和乳浊的橡胶微粒。其他各种工业生产废水中都或多或少含有悬浮体及油滴等。在废水处理过程中需要首先除去这些悬浮体和胶体。胶体粒子和细微悬浮物的粒径分别为 $1\sim 100\text{nm}$ 和 $100\sim 10000\text{nm}$ 。由于布朗运动和水合作用,尤其是微粒间的静电斥力等原因,胶体和细微悬浮物能在水中长期保持悬浮状态,静置而不沉。因此,胶体和细微悬浮物不能直接用重力沉降法分离,而必须首先投加混凝剂来破坏它们的稳定性,使其相互聚集为数百微米以至数毫米的絮凝体,才能用沉降、过滤和气浮等常规固液分离法予以去除。

混凝就是在混凝剂的离解和水解产物作用下,使水中的胶体污染物和细微悬浮物脱稳并凝聚为具有可分离性的絮凝体的过程,其中包括凝聚和絮凝两个过程,统称为凝聚。

混凝澄清法是给水和废水处理中应用非常广泛的办法。它既可以降低原水的浊度、色度等感官指标,又可以去除多种有毒有害污染物;既可以自成独立的处理系统,又可以与其他单元过程组合,作为预处理、中间处理和最终处理过程,还经常用于污泥脱水前的浓缩过程。

一、基本原理

(一) 胶体结构及其 ζ 电位

胶体粒子的双电层结构及其电位分布如图4-1所示。粒子的中心,是以数百以至数千个分散固体物质分子组成的胶核。在胶核表面,有一层带同号电荷的离子,称为电位离子层。电位离子层构成了双电层的内层。电位离子所带的电荷称为胶体粒子的表面电荷,其电位的正负和数量的多少决定了双电层总电位的符号和大小。

胶体粒子整体上是电中性的。为了平衡电位离子所带的表面电荷,液相一侧必然存在众多电荷数与表面电荷相等而电性与电位离子相反的离子,称为反离子。反离子层构成了双电层的外层,其中紧靠电位离子的反离子被电位离子牢固吸引着,并随胶核一起运动,称为反离子吸附层。吸附层的厚度一般为几纳米,它和电位离子层一起构成胶体粒子的固定层。固定层

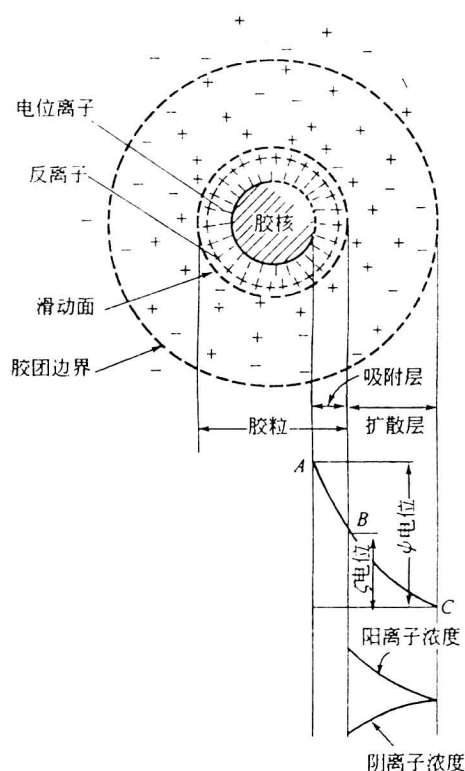


图4-1 胶体粒子结构及其电位分布

外围的反离子由于受电位离子的引力较弱，受热运动和水合作用的影响较大，因而不随胶核一起运动，并趋于向溶液主体扩散，称为反离子扩散层。扩散层中，反离子浓度呈内浓外稀的递减分布，直至与溶液中的平均浓度相等。

固定层与扩散层之间的交界面称为滑动面。当胶核与溶液发生相对运动时，胶体粒子就沿滑动面一分为二，滑动面以内的部分是一个作整体运动的动力单元，称为胶粒。由于其中的反离子所带电荷数少于表面电荷总数，所以胶粒总是带有剩余电荷。剩余电荷的电性与电位离子的电性相同，其数量等于表面电荷总数与吸附层反离子所带电荷之差。胶粒和扩散层一起构成电中性的胶体粒子（即胶团）。

胶核表面电荷的存在，使胶核与溶液主体之间产生电位，称为总电位或 ψ 电位。胶粒表面剩余电荷，使滑动面与溶液主体之间也产生电位，称为电动电位或 ζ 电位。图 4-1 中的曲线 AC 和 BC 段分别表示出 ψ 电位和 ζ 电位随与胶核距离不同而变化的情况。 ψ 电位和 ζ 电位的区别是：对于特定的胶体， ψ 电位是固定不变的，而 ζ 电位则随温度、pH 值及溶液中的反离子强度等外部条件而变化，是表征胶体稳定性强弱和胶体凝聚条件的重要参数。

根据电学的基本定律，可导出 ζ 电位的表达式为：

$$\zeta = \frac{4\pi q\delta}{\epsilon} \quad (4-1)$$

式中 q ——胶体粒子的电动电荷密度，即胶粒表面与溶液主体间的电荷差（SC）；

δ ——双电层厚度，cm；

ϵ ——水的介电常数，其值随水温升高而减小。

可见，在电荷密度和水温一定时， ζ 电位取决于扩散层厚度 δ ， δ 值越大， ζ 电位也越高，胶体间的静电斥力就越大，胶体的稳定性越强。

（二）胶体的脱稳与凝聚

为了使胶体颗粒沉降，就必须破坏胶体的稳定性。促使胶体颗粒相互接触，成为较大的颗粒，关键在于减少胶粒的带电量，这可以通过降低或消除 ζ 电位来达到。这个过程也叫胶体颗粒的脱稳作用。脱稳的胶粒相互聚集为微絮粒的过程称为凝聚。不同的化学药剂能使胶体以不同的方式脱稳和凝聚。按机理，脱稳和凝聚可分为压缩双电层、电性中和、吸附桥连和网罗卷带 4 种。

1. 压缩双电层

由于颗粒表面皆带有电荷，当两个球形胶体粒子靠近时，由于每个粒子的扩散层具有相同的电荷，在扩散层相互重叠时将产生排斥力，其大小决定于电荷的数目与相互间的距离。排斥能越大，则颗粒不能靠近，不利于絮凝沉淀，而保持其胶体的稳定状态。压缩双电层是指在胶体分散系中投加能产生高价反离子的活性电解质，通过增大溶液中的反离子强度来减小扩散层厚度，从而使 ζ 电位降低的过程。该过程的实质是新增的反离子与扩散层内原有反离子之间的静电斥力把原有反离子程度不同地挤压到吸附层中，从而使扩散层减薄。

如果从胶粒间相互作用势能的角度进行分析，那么胶粒间存在静电斥力的同时，总是存在着范德华引力，这两种力的作用强度可分别用排斥势能和吸引势能来表述。胶体的稳定性就取决于上述两种势能中何者占主导地位。

排斥能 V_R 与吸附层和扩散层上的电位及颗粒的半径成正比。所以吸附层和扩散层界面上的电位越高，排斥能越大，颗粒越不易靠近，越稳定。粒径小时，排斥能也小，颗粒容易靠近，利于絮凝；排斥能随着颗粒间的距离增加，而以指数形式下降。排斥能 V_R 可用图 4-

2 表示。

两个胶体颗粒间范德华引力的大小与颗粒间的距离有关。吸引能曲线如图 4-2 中的 V_A 线。吸引能与颗粒半径成正比；吸引能随着颗粒间最短距离的减小而增大。

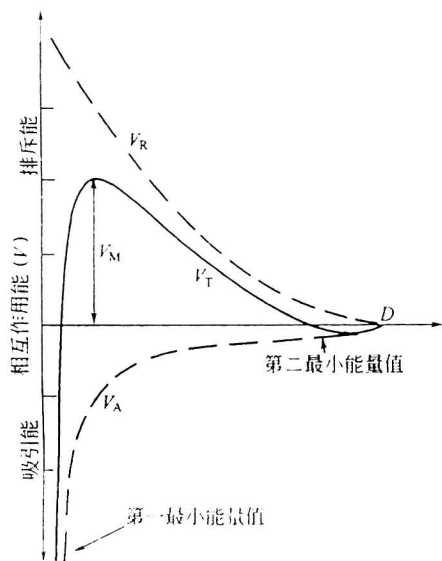


图 4-2 颗粒表面电荷相互作用能曲线
 V_A —吸引能； V_R —排斥能； V_T —相互作用能；
 V_M —能峰； D —颗粒表面间距离

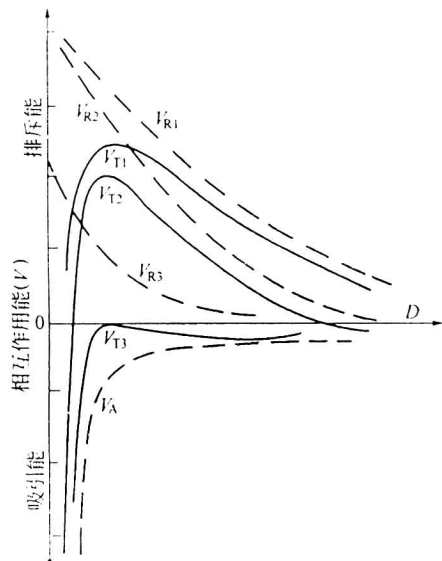


图 4-3 电解质对相互作用能的影响
 V_A —吸引能； V_{R1} 、 V_{R2} 、 V_{R3} —排斥能的降低；
 D —带电颗粒表面间的距离；
 V_{T1} 、 V_{T2} 、 V_{T3} —对应 V_{R1} 、 V_{R2} 、 V_{R3} 的相互作用

胶粒间的总作用能 V_T 为吸引能 V_A 与排斥能 V_R 之和，总作用能曲线见图 4-2 中的 V_T 曲线。

从图 4-2 中可以看出以下几点。

- ① 当粒子间的距离很小和很大时，相互作用能以吸引能为主，能形成絮凝体。
- ② 当粒子间的距离处于中等程度时，相互作用能以排斥能为主，颗粒处于稳定状态，不能形成絮凝体。
- ③ 当粒子间距离很远时， V_A 与 V_R 均为零。
- ④ 曲线 V_T 有两个最小能量值。颗粒间的相互作用能达到第一个或第二个最小能量值时，便产生絮凝沉淀。为了颗粒脱稳，需加入化学药品（絮凝剂），其主要作用就是减少或消除处于中等距离上的排斥能，使得以吸引能为主，以便于颗粒聚集和絮凝。
- ⑤ 曲线 V_T 上存在能量障碍。颗粒间相互作用能曲线 V_T 有一个能量峰 V_M 。能量峰 V_M 是颗粒凝聚和絮凝的能量最大障碍。只有减少排斥力，降低能量峰 V_M ，才能缩小颗粒间的距离，增加吸引力，形成絮凝体。

从图 4-2 还可以看出，在距离颗粒表面较远的地方，存在第二个最小能量值。从第二个最小能量值开始缩短颗粒间的距离时，会使相互作用能 V_T 增高，使絮凝体变得疏松，并向着絮凝作用的反方向进行。对于直径小于 20nm 的细小颗粒，能量障碍 V_M 足以防止絮凝作用达到第一个能量最小值，这种情况下，要使细小颗粒脱稳，则要求中和电荷，降低 ζ 电位。

图 4-3 表示胶体颗粒中和电荷,降低 ζ 电位,达到脱稳状态的过程。它表示吸引能量不变,排斥能改变时,使总的相互作用能量改变。它也是通过排斥能的变化来解释胶体的稳定性和絮凝作用。

颗粒间起始的吸引能曲线 V_A 和排斥能曲线 V_R 相加得到相互作用能曲线 V_T ,这时,由于排斥能量很大,排斥力占主导地位,胶体颗粒不能靠近,相距较远,胶体颗粒处于稳定状态,不能产生凝聚和絮凝沉降。

当加入絮凝剂时,中和一部分表面电荷, ζ 电位降低,排斥能变小,排斥能曲线 V_{R2} 小于 V_{R1} ,这时的相互作用能量曲线 V_{T2} 等于吸引能曲线 V_A 加上排斥能量曲线 V_{R2} , V_{T2} 小于 V_{T1} ,相互作用能量曲线变小,即相互作用能量降低了,出现第一最小能量值(在颗粒表面的近处)和第二最小能量值(在颗粒表面的远处)。第二最小能量值的作用如图 4-2 一样。这时,排斥能虽然变小,比起始的排斥能量曲线 V_{R1} 小,但是,仍然是排斥能占主导地位,排斥能仍然相当大,而且,有能量障碍存在。因此,颗粒不能凝聚,也不能产生絮凝沉淀。

进一步加入化学药品,使颗粒的表面电荷被中和得更多, ζ 电位进一步下降,排斥能进一步降低,排斥能量曲线变得更小。这时的相互作用能量曲线 V_{T3} 等于 V_A 加上 V_{R3} 。从图 4-3 中可以看出:相互能量曲线 V_{T3} 已经达到第一最小能量值,也不存在能量障碍。这时,以颗粒间的吸引力为主,颗粒之间的距离变得很小,很容易凝聚和产生絮凝沉淀。

从上述絮凝作用的原理可知,加入的絮凝剂增多时,胶体颗粒的表面电荷被中和得更多,扩散层变得更薄, ζ 电位进一步降低,颗粒间的相互作用能先达到第二最小能量值,产生较弱的絮凝作用,生成疏松的絮凝体。当进一步增加絮凝剂用量时,颗粒表面电荷几乎完全被中和, ζ 电位很低,扩散层很薄,颗粒间的相互作用能达到第一最小能量值,胶体失去稳定状态,形成絮凝体从水溶液中分离出来。

2. 电性中和

当投加的电解质为铁盐、铝盐时,它们在一定条件下离解和水解,生成各种络离子,如 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 、 $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ 、 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ 和 $[Al_3(OH)_5(H_2O)_9]^{4+}$ 等。这些络离子不但能压缩双电层,而且能够通过胶核外围的反离子层进入固液界面,并中和电位离子所带电荷,使 Ψ 电位降低, ζ 电位也随之减小,达到胶粒的脱稳和凝聚,这就是电性中和。显然,其结果与压缩双电层相同,但作用机理是不同的。

3. 吸附桥联

如果投加的药剂是水溶性链状高分子聚合物并具有能与胶粒和细微悬浮物发生吸附的活性部位,那么它就能通过静电引力、范德华引力和氢键力等,将微粒搭桥联结为一个絮凝体(即矾花)。这种作用就称为吸附桥联。聚合物的链状分子在其中起了桥梁和纽带的作用。

比如,当三价铝盐或铁盐及其他高分子混凝剂溶于水后,经水解、缩聚反应形成高分子聚合物,可被胶粒强烈吸附。又因为这类高分子聚合物具有线性结构,且其线性长度较大,当它的一端吸附某一胶粒后,另一端又吸附另一胶粒,在相距较远的两胶粒间进行吸附架桥,使颗粒逐渐变大,形成粗大絮凝体。

本机理能解释当废水浊度很低时有些絮凝剂效果不好的现象。因为废水中胶粒少,当聚合物伸展部分一端吸附一个胶粒后,另一端因粘连不着第二个胶粒,只能与原先的胶粒粘连,就不能起架桥作用,从而达不到混凝的效果。吸附桥联的凝聚模式如图 4-4 所示。

显然,在吸附桥联形成絮凝体的过程中,胶粒和细微悬浮物并不一定要脱稳,也无需直接接触, ζ 电位的大小也不起决定作用。但聚合物的加入量及搅拌程度和搅拌时间必须严格

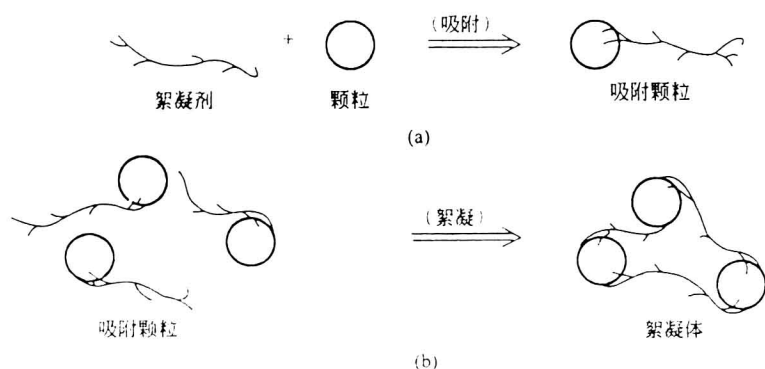


图 4-4 高分子絮凝剂对微粒的吸附桥联模式

(a) 初期吸附；(b) 絮凝体形成

控制，如果加入量太多，一开始微粒就被若干个高分子链包围，微粒再没有空白部位去吸附其他的高分子链，结果形成无吸附部位的稳定颗粒。如果搅拌强度过大或时间过长，桥联就会断裂，絮凝体破碎，并形成二次吸附再稳定颗粒。

4. 网罗卷带

网罗卷带也称网捕。当采用硫酸铝、石灰或氯化铁等高价金属盐类作凝聚剂时，当投加大得足以使它们迅速生成难溶性金属氢氧化物[如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$]或碳酸盐(如 CaCO_3)时，水中的胶粒和细微悬浮物可被这些沉淀物在形成时作为晶核或吸附质所网捕。水中胶粒本身可作为这些沉淀所形成的核心时，凝聚剂最佳投加量与被除去物质的浓度成反比，即胶粒越多，金属凝聚剂投加量越少。

在实际的水处理过程中，上述各种机理往往同时或交叉发挥作用，只是依条件的不同而以其中的一种起主导作用而已。

二、混凝剂

在混凝处理中，主要通过压缩双电层和电性中和机理起作用的，所用添加剂常称为凝聚剂；主要通过吸附桥联机理起作用的则称为絮凝剂；同时兼有以上功能的统称为混凝剂。本书将能起凝聚与絮凝作用的药剂统称为混凝剂。当单用混凝剂不能取得良好效果时，可投加某类辅助药剂以提高混凝效果，这种辅助剂称为助凝剂。

(一) 混凝剂的分类

根据混凝剂的组成，一般将其分为无机混凝剂和有机混凝剂。再根据它们分子量的高低、官能团的特性及官能团离解后所带电荷的性质，将其进一步分为高分子、低分子、阳离子型、阴离子型和非离子型混凝剂等。混凝剂的分类见表 4-1。

表 4-1 混凝剂的分类

分 类			混 凝 剂
无 机 类	低分子	无机盐类	硫酸铝、硫酸铁、硫酸亚铁、铝酸钠、氯化铁、氯化铝
		碱类	碳酸钠、氢氧化钠、氧化钙
		金属电解产物	氢氧化铝、氢氧化铁
	高分子	阳离子型	聚合氯化铝、聚合硫酸铝
		阴离子型	活性硅胶

续表

分 类			混 凝 剂
有机类	表面活性剂	阴离子型	月桂酸钠、硬脂酸钠、油酸钠、松香酸钠、十二烷基苯磺酸钠
		阳离子型	十二烷基胺醋酸、十八烷基胺醋酸、松香胺醋酸、烷基三甲基氯化铵
	低聚合度高分子	阴离子型	藻朊酸钠、羧甲基纤维素钠盐
		阳离子型	水溶性苯胺树脂盐酸盐、聚乙烯亚胺
		非离子型	淀粉、水溶性尿醛树脂
		两性型	动物胶、蛋白质
	高聚合度高分子	阴离子型	聚丙烯酸钠、水解聚丙烯酰胺、磺化聚丙烯酰胺
		阳离子型	聚乙烯吡啶盐、乙烯吡啶共聚物
		非离子型	聚丙烯酰胺、氯化聚乙烯

(二) 常用的混凝剂

常用的混凝剂是铝盐和铁盐。铝盐主要有硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ ，明矾 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、铝酸钠 $(\text{Na}_3\text{AlO}_3)$ 、三氯化铝 (AlCl_3) 及碱式氯化铝 $[\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}]$ 。铁盐主要有硫酸亚铁 (FeSO_4) 、硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 及三氯化铁 $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。近年来，高分子混凝剂有很大发展，一般聚合物分子量都很高，絮凝能力很强。如聚丙烯酰胺等，具有投量小，絮凝体沉淀速度大等优点，目前应用较普遍。

1. 硫酸铝(硫酸矾土)

硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 呈白色粉末状或块状，有涩味。在水中发生水解反应，水解反应速度缓慢。工业纯的硫酸铝含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 大约为 20% ~ 25%；化学纯的硫酸铝含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为 50% ~ 60%。一般情况下，使用的 pH 值范围为 6.0 ~ 7.8。当 pH = 4 ~ 7 时，以除去水溶液中的有机物为主；当 pH = 5.7 ~ 7.8 时，以除去水溶液中的悬浮物为主；当 pH = 6.4 ~ 7.8 时，可以处理高浊度废水和低色度废水。适合的水温为 20 ~ 40℃。通常的用量为 15 ~ 100mg/L。

高浓度的硫酸铝的水溶液有腐蚀性。可存在塑料，不锈钢等容器中。

硫酸铝是 1884 年由美国最先开发的，迄今为止一直是工业上最重要的铝盐之一，也是最重要的无机絮凝剂之一。但用于水处理成本高、腐蚀性大，在某些场合净水效果不理想，所以部分市场逐渐被聚合铝等絮凝剂所占领。

2. 无水氯化铝

无水氯化铝 (AlCl_3) 呈无色透明片状结晶，六方晶系。其工业品因含有铁，游离氯等杂质，而呈淡黄绿色和红棕色。易溶于水，能生成 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，同时放出大量的热；能够溶于乙醇和乙醚等有机溶剂中，不溶于苯。

无水氯化铝暴露在空气中，易吸收水分并水解放出氯化氢气体，能升华。

如果人的皮肤接触无水氯化铝，同时又接触水时，能剧烈灼烧皮肤，所以，当无水氯化铝落在皮肤上时，先应干拭，然后再用大量清水冲洗。

3. 聚合氯化铝

聚合氯化铝又叫碱式氯化铝、羟基氯化铝，化学通式为 $[\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}]_n$ 。为无机高分子化合物，是介于 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间的水解产物，通过羟基而交联聚合，分子中带有数量不等的羟基。

聚合氯化铝为无色或黄色树脂状固体，其溶液为无色或黄褐色透明液体，有时因含杂质呈灰黑色黏液。液体产品中氯化铝含量为 10% 以上；固体产品中氯化铝的含量约为 40% ~

50%。

聚合氯化铝有较强的交联吸附性能，并能水解生成 $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_r$ 沉淀。水解过程中，伴随发生电化学、絮凝、吸附、沉淀等物理化学过程。使用pH值范围是5~9。水温对其使用的影响不大。比硫酸铝的用量少，絮凝效果好，易于过滤，设备简单，操作方便，腐蚀性小、成本低。缺点是聚合氯化铝不够稳定。

4. 硫酸亚铁（绿矾）

硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）呈蓝绿色，含铁20%，有颗粒状、粉末状、晶体状、溶于水，具有还原作用，使用的pH值范围为5.5~9.6。水温对絮凝作用的影响较小，容易水解，适用于浓度大，碱性强的废水，絮凝作用稳定，形成絮凝的速度快，絮凝效果好，但有一定的腐蚀作用。

5. 三氯化铁

三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）成片状和块状，六方体系。吸湿性强，易溶于水，同时水解生成棕色絮状的氢氧化铁沉淀。它是强氧化剂，能溶于乙醇、乙醚、苯胺等有机溶剂，残渣少。可用于活性污泥脱水。使用的pH值范围为6.0~11.0，最佳的pH值范围为6.0~8.4。通常的用量为5~1000mg/L。形成的絮凝体粗大，沉淀速度快，不受温度影响。用它来处理浊度高的废水，效果更显著。它的腐蚀性大，比硫酸亚铁的腐蚀性强；它能腐蚀混凝土和使某些塑料变形；当它溶于水时，产生氯化氢气体，污染周围环境。

6. 聚合硫酸铁

聚合硫酸铁又叫碱式硫酸铁，化学通式为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{6-m}]_n$ ，是一种高分子絮凝剂。使用的pH值范围是5.0~8.5，适合的水温为20~40℃，用量少。絮凝效果好，絮凝体沉淀速度快。在水溶液中，残留的铁比三氯化铁少。在无机絮凝剂中，它对化学需氧量（COD）的去除率和脱色效果是最好的。它的腐蚀性也比三氯化铁小。

聚合硫酸铁在水溶液中存在着 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ 等络离子，以 OH^- 作为架桥形成多核络离子，从而变成了巨大的无机高分子化合物，分子量高达 1×10^5 。聚铁之所以比其他无机絮凝剂絮凝能力高、絮凝效果好，根本原因就在于聚铁能提供大量的如上所述的络合离子，能够强烈吸附胶体微粒，通过黏附、架桥、交联作用，从而使微粒凝聚。同时，还发生物理化学变化，中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷，降低了胶团的 ζ 电位，因而胶体粒子由原来的相斥变成相互吸引，破坏了胶团的稳定性，促使胶团微粒相互碰撞，从而形成絮凝状混凝沉淀，而且，沉淀的表面积可达200~1000 m^2/g ，极具吸附能力。也就是说，聚铁既有吸附脱稳作用，又可发挥黏附、桥联以及卷扫絮凝作用。

（三）助凝剂

为了提高混凝效果，生成粗大、密实、易于分离的絮凝体，特别是在原水水质状况与混凝剂所要求的适宜条件不相适应的情况（如pH值的差异和有干扰物质存在等）下，就需要添加一些辅助药剂。这些药剂统称为助凝剂，按其作用，助凝剂主要有以下三类。

（1）pH调整剂 在原水pH值不符合工艺要求，或在投加混凝剂后pH值发生较大变化时，就需要投加酸性或碱性物质予以调整。常用的pH调整剂有 H_2SO_4 、 CO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等。

（2）絮凝结构改良剂 其作用是加大絮体的粒径、密度和机械强度。这类物质有水玻璃、活性硅酸和粉煤灰、黏土等。前二者主要作为骨架物质来强化低温和低碱度下的絮凝作用；后二者则作为絮体形成核心来加大絮体密度，改善其沉降性能和污泥的脱水性能。

(3) 氧化剂 当原水中的有机物含量较高时, 容易形成泡沫, 不仅使感官性状恶化, 絮凝体也不易沉降。此时, 应投加 Cl_2 、 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 和 NaClO 等氧化剂来破坏有机物。当用 FeSO_4 作絮凝剂时, 则常用 O_2 和 Cl_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 以提高混凝效果。

下面介绍几种高分子助凝剂。

(1) 聚丙烯酰胺 在处理废水时, 聚丙烯酰胺凝聚速度快, 用量少, 絮凝体粒大强韧, 常与铁、铝盐合用。利用无机混凝剂对胶体微粒电荷的中和作用和高分子絮凝剂优异的絮凝功能, 从而得到满意的处理效果。目前, 已在废水处理上普遍应用。

(2) 活化硅酸 活化硅酸是把硅酸钠(水玻璃)用酸(常用硫酸)中和并熟化, 使硅酸钠转化为硅酸单体, 聚合成高分子物质。它的优点是: 絮凝体形成快而且粗大、密实, 在低水温、低碱度情况下也能良好凝聚, 最佳凝聚 pH 值范围广; 常与硫酸亚铁、硫酸铝合用, 应用活化硅胶后, 凝聚剂投量减少。

(3) 骨胶 骨胶无毒, 常用骨胶和三氯化铁混合制剂, 成本低, 投量少, 用它比单独用混凝剂效果好, 能提高混凝沉淀池的出水能力, 也可以与铁、铝盐等混合使用, 效果也都较好。

三、混凝过程与设备

(一) 混凝过程

混凝沉淀的处理过程包括投药、混合、反应及沉淀分离几个部分。混合阶段的作用是将药剂迅速、均匀地分配到废水中的各个部分, 以压缩废水中胶体颗粒的双电层, 降低或消除胶粒的稳定性, 使这些微粒能互相聚集为较大的微粒-絮体。混合阶段需要剧烈短促的搅拌, 作用时间要短, 以获得瞬时混合时效果最好。

反应阶段的作用是促使失去稳定的胶体粒子碰撞结大, 成为可见的矾花絮体, 所以反应阶段需要较长的时间, 而且只需缓慢地搅拌。在反应阶段, 由聚集作用所生成的微粒与废水中原有的悬浮微粒之间或各自之间, 由于碰撞、吸附、黏着、架桥作用生成较大的絮体, 然后送入混凝沉淀池进行沉淀分离。

在混凝过程中, 影响混凝效果的因素主要有以下几点。

1. pH 值

各种药剂产生混凝作用时都有一个适宜的 pH 值范围, 例如硫酸铝作为混凝剂时, 合适的 pH 值范围是 5.7~7.8, 不能高于 8.2。如果 pH 值过高, 硫酸铝水解后生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体就要溶解, 生成 AlO_2^- , 而 AlO_2^- 对含有负电荷胶体微粒的废水就没有作用。再如, 铁盐只有当 pH 值大于 4 时才有混凝作用, 而亚铁盐则要求 pH 值大于 9.5。

2. 温度

水温对混凝效果的影响很大, 水温高时效果好, 水温低效果差。因为无机盐类混凝剂的水解时呈吸热反应, 水温低时水解困难, 如硫酸铝, 当水温低于 5°C 时, 水解速度变慢, 不易生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 要求最佳温度是 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 。其次, 低水温时, 水黏度大, 水中杂质的热运动减慢, 彼此接触碰撞的机会减少, 不利相互凝聚。水的黏度大, 水流的剪力增大, 絮凝体的成长受到阻碍, 因此, 水温低时混凝效果差。

3. 药剂种类和投加量

由于工业废水的水质比较复杂, 因此对药剂的种类具有选择性, 在废水中存在一些亲液胶体, 它的微粒与水分子发生强烈的水化作用, 对加入的混凝剂非常迟钝, 要加入大量电解质才能破坏胶体的稳定, 使之凝聚。一般通过混凝试验确定投药量。

4. 搅拌

搅拌的目的是帮助混合反应、凝聚和絮凝。在混合阶段，为了达到混凝剂与原水的快速均匀混合，搅拌强度要大，但时间要短，通常认为平均速度梯度 G 应在 $500 \sim 1000 s^{-1}$ ，搅拌时间 t 应为 $10 \sim 30 s$ 。在反应阶段，既要为微絮粒的接触碰撞提供必要的紊流条件和絮体成长所需要的足够时间，又要防止已经生成的絮凝体被击碎，因此搅拌强度要小，但时间要长。相应的 G 和 t 值分别为 $20 \sim 70 s^{-1}$ 和 $15 \sim 30 min$ 。 G 和 t 的乘积 Gt 可间接表示在时间 t 内颗粒碰撞的总次数。如 Gt 值在 $10^4 \sim 10^5$ 之间，则可认为符合混合和反应的要求。

(二) 混凝设备

1. 投药设备

混凝剂的投配可分为干法和湿法。干法是把药剂直接投放到被处理的水中。其优点是占地少，缺点是对药剂的粒度要求很高，投配量较难控制，对机械设备要求较高，同时劳动条件也差。用得最多的是湿法，是先把药剂配制成一定浓度的溶液，再按处理水量大小定量投加。

投药设备包括投加和计量两部分，各种投加设备见表 4-2。

表 4-2 混凝剂的各种投加设备

投加方式	投加方法	投 加 设 备
重力投加	重力投加	溶液槽、提升泵、高位溶液槽投药箱、计量设备
	泵前重力投加	浮球阀水箱、其他同上
压力投加	泵投加	计量加药泵、溶液槽
	水射器投加	耐酸泵、溶液槽、转子流量计 溶液槽、投药箱、水射器、高压水管

2. 混合设备

当药剂投入废水后在水中发生水解反应并产生异电荷胶体，与水中胶体和悬浮物接触，形成细小的矾花，这一过程就是混合。

混合的动力来源有水力 and 机械搅拌两类。因此混合设备也分为两类。采用机械搅拌的有机械搅拌混合槽、水泵混合槽等。机械搅拌混合槽通过搅拌桨的快速搅拌完成混合，其结构见图 4-5 所示。槽体与搅拌桨的比例尺寸如表 4-3 所示。

水泵混合法是将混凝剂溶液在输水泵的吸入管加入，利用叶轮旋转产生的涡流达到混合。这种方式简便易行，能耗低，且混合均匀。但水泵离反应器不能太远，否则容易在输水管内形成细碎絮凝体。

管道混合法是将混凝剂溶液加入压力管，利用管内紊流使药剂扩散于水中。管道混合的结构有如图 4-6 所示的几种，管内水速宜采用 $1.5 \sim 2.0 m/s$ ，投药后的管内水头损失不小于 $0.3 \sim 0.4 m$ 。为了提高混合效果，可在管内增设孔板或 $2 \sim 3$ 块交错排列的挡板 [如图 4-5 中的 (c) 和 (d)]。管道混合无活动部件，结构简单，安装使用方便。

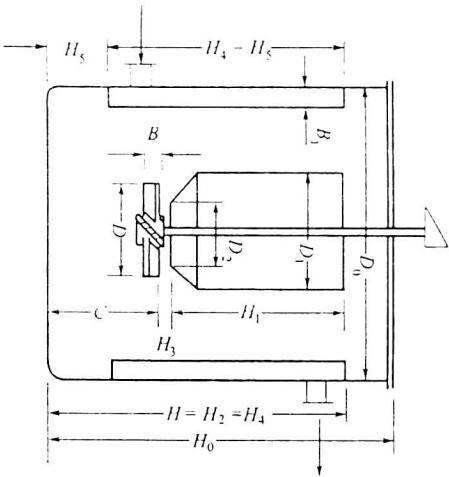


图 4-5 机械搅拌混合槽的结构尺寸

表 4-3 槽体与搅拌桨的比例尺寸

槽 体			搅 拌 桨				
内径	总高 H_0	静液面高 H	直径 D	桨叶宽 B	搅拌桨与槽底距离 C	叶片倾角 θ	层数
D_0	$1.2 \sim 1.4D_0$	$0.8H_0$	$(1/4 \sim 1/3)D_0$	$(1/4 \sim 1/5)D$	$(0.5 \sim 0.7)D$	45°	四叶单层

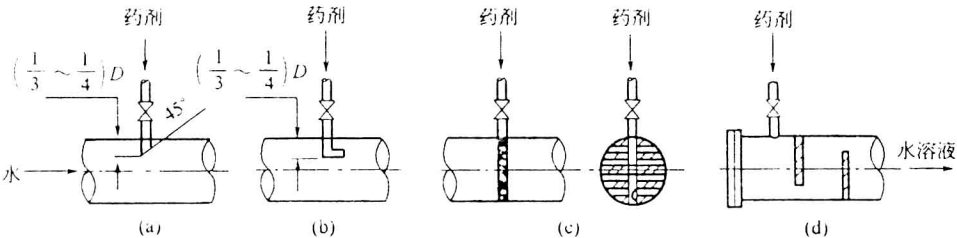


图 4-6 管道混合的几种结构形式

3. 反应设备

混凝反应的设备也有机械搅拌和水力搅拌两类。机械搅拌反应池的结构见图 4-7 所示。

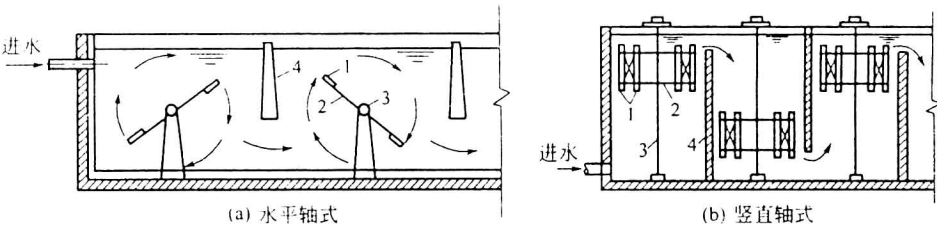


图 4-7 机械搅拌反应池

1—桨板；2—叶轮；3—轮轴；4—隔板

反应池用隔板分为 2~4 格，每格装一个搅拌叶轮，叶轮有水平和垂直两种。水力停留时间一般采用 15~30min，叶轮半径中点线速度有进水格的 0.5~0.6m/s 依次减到出水格的 0.1~0.2m/s。

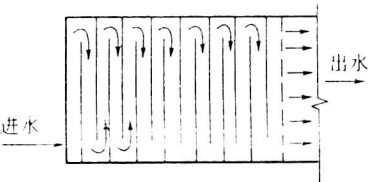


图 4-8 平流式隔板反应池

水力搅拌反应池在我国应用广泛，类型也较多，主要有隔板反应池、旋流反应池、涡流式反应池等。隔板式反应池有平流式、竖流式和回转式三种。平流式隔板反应池如图 4-8 所示，图 4-9 和图 4-10 所示分别为回转式隔板反应池和带回转式隔板反应池的平流沉淀池。

涡流式反应池的结构如图 4-11 所示。下部为圆锥形，水从锥底流入，形成涡流扩散后缓慢上升，随锥体截面积变大，反应液流速也由大变小，流速变化的结果，有利于絮凝体形

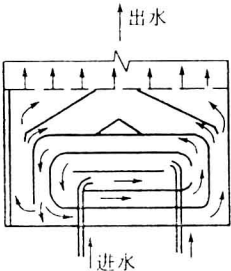


图 4-9 回转式隔板反应池

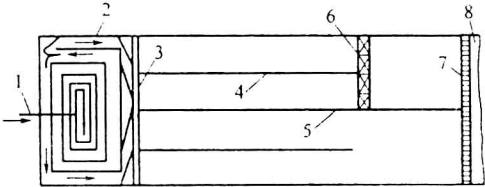


图 4-10 带回转式隔板反应池的平流沉淀池

1—进水管；2—回流式隔板反应池；3—穿孔配水墙；4—导流墙；5—隔墙；6—吸泥机桁架；7—上部穿孔出水墙；8—出水井

成。涡流反应池的优点是反应时间短，容积小，好布置。

四、澄清池

澄清池是用于混凝处理的一种设备。在澄清池内，可以同时完成混合、反应、沉淀分离等过程。其优点是占地面积小，处理效果好，生产效率高，节省药剂用量，缺点是对进水水质要求严格，设备结构复杂。

澄清池的构造形式很多，从基本原理上可分为两大类：一类是悬浮泥渣型，有悬浮澄清池，脉冲澄清池；另一类是泥渣循环型，有机械加速澄清池和水力循环加速澄清池。目前常用的是机械加速澄清池。

机械加速澄清池简称加速澄清池。在这种澄清池内，泥渣循环流动，悬浮层中泥渣浓度较高，颗粒之间相互接触的机会较大。因此投药少，效率高，运行稳定。

加速澄清池多为圆形钢筋混凝土结构，小型的也有钢板结构。主要构造包括第一反应室、第二反应室、导流室和泥渣浓缩室，如图 4-12 所示。此外还有进水系统、加药系统、排泥系统和机械搅拌提升系统等。

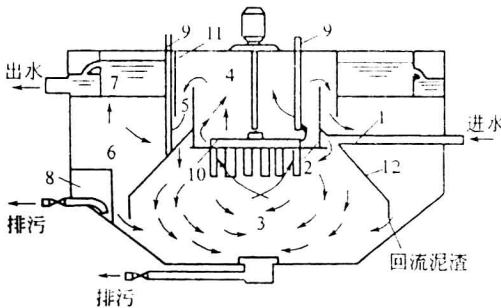


图 4-12 加速澄清池示意

- 1—进水管；2—进水槽；3—第一反应室（混合室）；
4—第二反应室；5—导流室；6—分离室；
7—集水槽；8—泥渣浓缩室；9—加药管；
10—机械搅拌器；11—导流板；12—伞形板

清水经集水槽与出水管流出池外。下沉的泥渣有一部分进入泥渣浓缩室，经浓缩后排放，而大部分泥渣在提升设备作用下通过回流缝又回到第一反应室，再以上述流程循环进行。

加速澄清池可以通过搅拌桨的转速和开启度（涡轮底面与反应室底板间的距离）来改变泥水混合和泥渣悬浮条件，并有导流板、伞形罩起稳流作用，同时还有数倍于原水流量的泥浆不断循环于分离室和混合室之间，因而不仅有较好的接触絮凝和泥水分离条件，而且对水量和水质的变化有很强的适应能力。

澄清池的处理效果除了与池体各部分的结构尺寸是否合理有关外，主要取决于搅拌强度、泥渣回流量和泥渣的浓度。搅拌强度的大小以使水与药剂即泥渣混合充分又不打碎絮体为度。回流量通常控制在进水量的 3~5 倍。泥渣浓度则是以控制反应室的泥渣沉降比在 15%~20% 为宜。

水力循环澄清池的工作原理与机械加速澄清池相似。不同的是前者的泥渣循环是靠进水压力和速度头产生的射流来完成的。

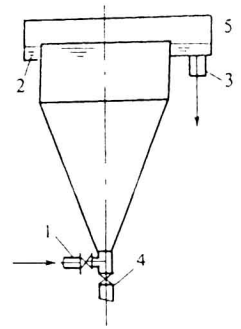


图 4-11 涡流式反应池

- 1—进水管；2—圆筒集水槽；3—出水管；4—放水阀；5—隔板

第二节 浮 选 法

气浮处理法就是向废水中通入空气，并以微小气泡形式从水中析出成为载体，使废水中的乳化油、微小悬浮颗粒等污染物质黏附在气泡上，随气泡一起上浮到水面，形成泡沫-气、水、颗粒（油）三相混合体，通过收集泡沫或浮渣以达到分离杂质、净化废水的目的。如果水中的粒子是强亲水性的，不易与气泡黏附，这时就要投加浮选剂，然后再用气浮法处理，这种把投加浮选剂和气浮结合起来的水处理方法就叫浮选法。浮选法主要用于处理废水中靠自然沉降或上浮难以去除的乳化油或相对密度接近于1的微小悬浮颗粒。

浮选法广泛应用于含油废水的处理。含油废水经隔油池处理后，只能去除颗粒大于 $30\sim 50\mu\text{m}$ 的油珠。小于这个粒径的油珠具有很大的稳定性，不易合并变大，称为乳化油。乳化油易黏附于气泡，黏附于气泡后，其上浮速度可增加900倍。因此，含油废水处理中常把浮选处理置于隔油池的后面，作为进一步去除乳化油的措施。

一、基本原理

浮选过程包括气泡产生、气泡与颗粒（固体或液滴）附着以及上浮分离等连续步骤。实现浮选法分离的必要条件有两个：第一，必须向水中提供足够数量的微细气泡，气泡理想尺寸为 $15\sim 30\mu\text{m}$ ；第二，必须使目的物呈悬浮状态或具有疏水性质，从而附着于气泡上浮升。

（一）气泡的产生

产生微气泡的方法主要有电解、分散空气和溶解空气再释放三种。

1. 电解法

向水中通入 $5\sim 10\text{V}$ 的直流电，废水电解产生 H_2 、 O_2 和 CO_2 等，气泡微细，密度小，直径约 $10\sim 60\mu\text{m}$ ，浮升过程中不会引起水流紊动，浮载能力大，特别适用于脆弱絮凝体的分离。如采用铝板或钢板作阳极，则电解溶蚀产生的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 离子经过水解、聚合和氧化，生产具有凝聚、吸附及共沉作用的多羟基络合物和胶状氢氧化物，有利于水中悬浮物的去除。但存在电耗较高，电极板易结垢等问题。

2. 分散空气法

分散空气的方法和设备主要有以下三种。

① 通过由粉末冶金、素烧陶瓷或塑料制成的微孔板（管），将压缩空气分散为小气泡。这种方法简单易行，但产生的气泡较大（直径 $1\sim 10\text{mm}$ ），微孔板（管）易堵塞。

② 将空气引入一个高速旋转的叶轮附近，通过叶轮的高速剪切运动，将空气吸入并分散为小气泡（直径 1mm 左右）。叶轮气浮适用于悬浮物浓度高的废水，如用于洗煤废水及含油脂、羊毛等废水的处理，也用于含表面活性剂的废水泡沫上浮分离，设备不易堵塞。

③ 利用射流器或水泵吸入和分散空气，这种方法设备简单，但受设备工作特性的限制，吸气量不大，一般不超过进水量的10%（体积分数）。

3. 溶解空气释放法

溶解空气释放法是使空气在一定压力下溶于水呈饱和状态，然后使废水压力骤然降低，这时溶解的空气便以微小的气泡从水中析出并进行气浮。用这种方法产生的气泡直径约为 $20\sim 100\mu\text{m}$ ，并且可人为地控制气泡与废水的接触时间，因而净化效果比分散空气法好，应用广泛。

根据气泡从水中析出时所处的压力不同，溶气气浮又可分为两种方式：一种是空气在常

压或加压下溶于水，在负压下析出，称为溶气真空气浮；另一种是空气在加压下溶于水中，在常压下析出，称为加压溶气气浮。溶气真空气浮的主要特点是气浮池在负压下运行，因此空气在水中易呈过饱和状态，析出的空气量取决于溶解空气量和真空度。这种方法的优点是溶气压力比加压溶气低，能耗较小，但其最大缺点是气浮池构造复杂，运行维护都有困难，因此在生产中应用的不多。加压溶气气浮法则广泛用于含油废水的处理，通常作为隔油后的补充处理和生化处理前的预处理。

(二) 溶解空气的释放

溶气水的释气过程是在溶气释放器内完成的，现以图 4-13 所示的 TS 型释放器为例加以说明。当带压溶气水由接管 1 进入孔①时，过流断面突然缩小，随即进入孔室 3 时，断面又突然扩大。水流在孔室②内剧烈碰撞，形成涡流。当它反向急速转入平行狭缝③沿径向迅速扩散时，过流断面再次收缩，流态骤变，紊动更为剧烈。在上述过程中，绝大部分空气分子从水中释放，并在分子扩散和紊流扩散中逐级并大为超微气泡。当水、气混合流通过出水孔④进入辅消能室⑤时，过流断面又突然扩大，溶气水的剩余静压能继续在此转化，过饱和空气几乎全部释放，同时超微气泡在紊流扩散作用下，同向并大为 10 μm 级的细微气泡出流，释气过程结束。可见，释气过程是在溶气水流经过反复地收缩、扩散、撞击、反流、挤压、辐射和旋流中完成的，整个过程历时不到 0.2s。

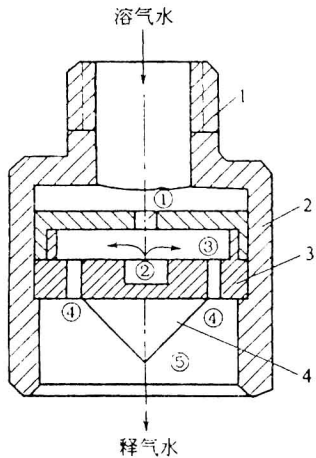


图 4-13 溶气释放器结构及其释气原理示意
1—接管；2—壳体；
3—孔室；4—导流锥；
①—中孔；②—孔室；③—平行狭缝；
④—出水孔；⑤—辅消能室

释放器的性能往往因结构不同而有很大差异。高效释放器都有一个共同特点，就是使溶气水在尽可能短的时间内达到最大的压力降，并在主消能室（即孔室内）具有尽可能高的紊流速度梯度。

(三) 悬浮粒子与气泡的黏附

在细微气泡性质已定的条件下，悬浮粒子能否自动与气泡黏附，主要取决于粒子的表面性质。一般的规律是，疏水性粒子容易与气泡黏附，而亲水性粒子不易与气泡黏附，亲水性越强，黏附就越困难。因此，如果水中的悬浮粒子是强亲水性物质，就必须首先投加浮选剂，将其表面转变为疏水性的，再用气浮法去除。

细微气泡与悬浮粒子的黏附形式有多种。按二者碰撞动能的大小和粒子疏水性部位的不同，气泡可以黏附于粒子的外围，形成外围黏附；也可以挤开孔隙内的自由水面黏附于絮体内部，形成粒间裹夹。如果溶气水是加在投加了混凝剂并处于胶体脱稳凝聚阶段的初级反应水中，那么超微气泡就先与微絮粒黏附，然后在上浮过程中再共同长大，相互凝聚为带气絮凝体，形成粒间裹夹和中间气泡架桥黏附兼而有之的“共聚黏附”。共聚黏附具有药剂省、设备少、处理时间短和浮渣稳定性好等优点，但必须有相当密集的超微气泡与之配合。

二、浮选剂

为了增加废水中悬浮颗粒的可浮性，以提高浮选效果，需向废水中投加各种化学药剂，这种化学药剂称为浮选剂。

浮选剂根据其作用可分为以下几种。

(一) 捕收剂

废水中的污染物是多种多样的，它们中许多表面亲水，不易或不好浮选，需要投加药剂

与颗粒表面作用，改善颗粒-水溶液界面、颗粒-空气界面自由能，提高可浮性。这种能够提高颗粒可浮性的药剂称为捕收剂。捕收剂一般为含有亲水性（极性）及疏水性（非极性）基团的有机物，如硬脂酸、脂肪酸及其盐类、胺类等。以硬脂酸（ $C_{17}H_{35}COOH$ ）为例，它的 $-C_{17}H_{35}$ 是疏水性基团， $-COOH$ 是亲水性基团。亲水性基团能够选择性地吸附在悬浮颗粒的表面上，而疏水性基团朝外，这样，亲水性的颗粒表面就转化为疏水性的表面而黏附在气泡上。因此，硬脂酸能降低颗粒表面的润湿性，增加悬浮颗粒的可浮性指标，提高它黏附在气泡表面的能力。

（二）起泡剂

浮选过程浮起大量悬浮颗粒或絮体，需要大量的气-液界面，即大量气泡。起泡剂的作用机理主要是降低液体表面作用能，使产生大量微细且均匀的气泡，防止气泡相互兼并，造成相当稳定的泡沫。因此，起泡剂的作用是作用在气-液界面上，用以分散空气，形成稳定的气泡。在一定程度上，由于起泡剂与捕收剂分子间的共吸附和相互作用，而加速颗粒在气泡上的附着。

必须指出，起泡剂降低气-液界面作用能，也同时降低了可浮性指标，对浮选不利。因此，起泡剂的用量不可过多。

起泡剂大多是含有亲水性和疏水性基团的表面活性剂。根据其成分可分为萜烯类化合物、甲酚酸、重吡啶、脂肪醇类即合成洗涤剂等。

（三）调整剂

为了提高浮选过程的选择性，加强捕收剂的作用并改善浮选条件，在浮选过程中常使用调整剂。调整剂包括抑制剂、活化剂和介质调整剂三大类。

1. 抑制剂

废水中存在许多物质，它们并非都是有毒物质或是值得回收的物质。因此，往往需要从废水中优先浮选出一种或几种有毒或值得回收的物质，这就需要抑制其他物质的可浮性。这种能降低物资可浮性的药剂称为抑制剂。

2. 活化剂

为了达到排放标准规定的悬浮物指标，有时需进一步将这些被抑制的物质去除，这就需要投加一种药剂来消除原来的抑制作用，促进浮选进行。这种能够消除抑制作用的药剂称为抑制剂。

3. 介质调整剂

介质调整剂的主要作用是调整废水的 pH 值。

三、浮选流程与设备

浮选法可以按水中气泡产生的方式分为溶气浮选法、布气浮选法和电解浮选法三类。其中，溶气浮选法中的加压溶气浮选法在国内外应用最广泛。所以，这里主要介绍加压溶气浮选法的流程及设备。

（一）基本流程

根据废水中所含悬浮物的种类、性质、处理水净化程度和加压方式的不同，基本流程可分为以下三种。

1. 全流程溶气浮选法

全流程溶气浮选法是将全部废水用水泵加压，在泵前或泵后注入空气。如图 4-14、图 4-15 所示。在溶气罐内，空气溶解于废水中，然后通过减压阀将废水送入浮选池。废水中

形成许多小气泡黏附废水中的乳化油或悬浮物而逸出水面，在水面上形成浮渣。用刮板将浮渣连续排入浮渣槽，经浮渣管排出池外，处理后的废水通过溢流堰和出水管排出。

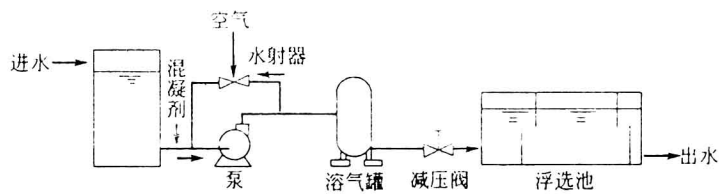


图 4-14 全部废水加压溶气浮选（泵前加气）

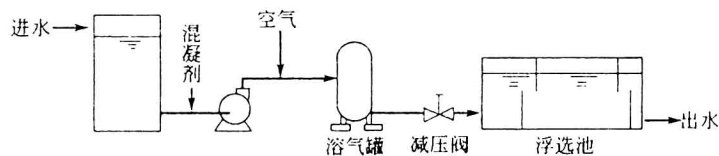


图 4-15 全部废水加压溶气浮选（泵后加气）

全流程溶气浮选法的优点：①溶气量大，增加了油粒或悬浮颗粒与气泡的接触机会；②在处理水量相同的条件下，它较部分回流溶气浮选法所需的浮选池小，从而减少了基建投资。但由于全部废水经过压力泵，所以增加了含油废水的乳化程度，而且所需的压力泵和溶气罐均较其他两种流程大，因此投资和运转动力消耗较大。

2. 部分溶气浮选法

部分溶气浮选法是取部分废水加压和溶气，其余废水直接进入浮选池并在浮选池中与溶气废水混合，如图 4-16 所示。其特点为：①较全流程溶气浮选法所需的压力泵小，故动力

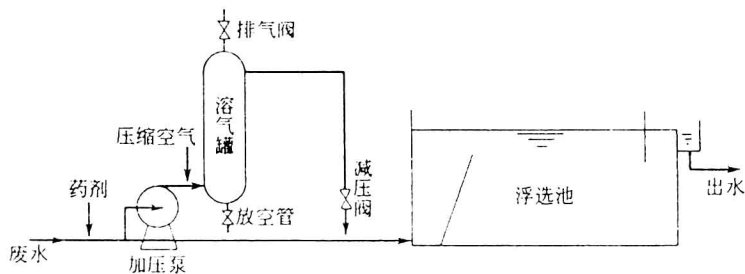


图 4-16 部分进水加压溶气浮选法流程

消耗低；②压力泵所造成的乳化油量较全流程溶气浮选法低；③浮选池的大小与全流程溶气浮选法相同，但较部分回流溶气浮选法小。

3. 部分回流溶气浮选法

部分回流溶气浮选法是取一部分除油后出水回流进行加压和溶气，减压后直接进入浮选池，与来自絮凝池的含油废水混合和浮选，如图 4-17 所示。回流量一般为含油废水的 25%~50%。其特点为：①加压的水量少，动力消耗省；②浮选过程中不促进乳化；③矾花形成

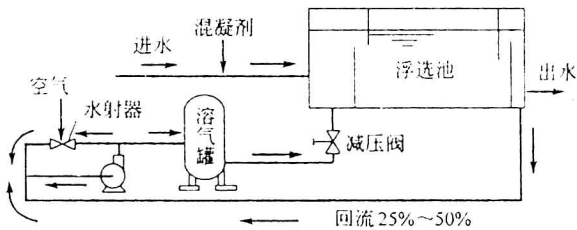


图 4-17 部分回流溶气浮选流程