

水处理的高分子科学与技术丛书
下卷

高分子水处理剂

〔日〕永泽 满章 主编
高泽 满章

化学工业出版社

水处理的高分子科学与技术丛书 (下卷)

高分子水处理剂

〔日〕永泽 满章 主编
滝泽

陈振兴 译

王 笠 校

化学工业出版社

水处理的高分子科学と技術 (下)

高分子水处理剂

永澤 満

監修

滝澤 章

東京 地人書館 1976

水处理的高分子科学与技术丛书 (下卷)

高分子水处理剂

陈振兴 译

王 笠 校

责任编辑: 袁珊堂

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{2/3}$ 字数215千字印数1—6,570

1985年5月北京第1版1985年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3582定价1.50元

内 容 提 要

本书除概述了高分子水处理剂在水处理技术中的地位及其一般性能外,以较大篇幅分别由有关专家执笔介绍了理解高分子水处理剂功能所必需的若干基础理论问题。其特点是运用物理化学的基本理论,特别是高分子物理、聚电解质溶液理论、络合物化学、热力学等基本理论来研究水处理工艺中高分子的行为,对许多实际现象进行解释,并通过对高分子结构和性能间关系的研究为高分子水处理剂的实际应用提供较系统的理论指导,从而避免盲目性。

考虑到水处理实际工作的需要和查对高分子絮凝剂商品牌号的方便,又从大森英三著的《高分子凝集剂》中选译了部分内容作为本书的第八章和附表。

本书不仅具有实用价值,而且也有一定的理论意义;不仅对冶金、石油、矿山、化工等工业部门从事环保工作的广大工程技术人员有较大的参考价值,而且对科研、设计单位和高等院校中从事高分子合成和高分子物理的基础理论工作者也会有所帮助。

译者的话

随着四化建设的发展，许多工业部门中的工艺革新以及用水和排水处理要求的提高都对高分子水处理剂寄以很大的期望。然而，目前我们在水处理应用技术中，无论是对水质稳定剂还是对高分子絮凝剂，都存在着一定程度的盲目性，特别是系统的理论指导尤感缺乏。因此，特全文译出日本高分子学会编的《水处理の高分子科学と技術(下)，高分子水处理剂》一书（永泽 满，滝泽 章主编，地人書馆，昭和51年4月第一版）。同时，考虑到实际工作者的需要和便于读者查对高分子絮凝剂的商品牌号，又译出了大森英三著的《高分子凝集剂》一书（高分子刊行会，昭和50年1月第二版）中的第15部分“凝集剂の評価方法”和附表1“市販高分子凝集剂一览表，”并将其编为本书的第八章和附表，以作为上书的补充。

本书在概述了高分子水处理剂在水处理技术中的地位后，又用大量篇幅力图以物理化学的基本理论，特别是运用有关高分子物理、聚电解质溶液理论、络合物化学、热力学等基本理论来研究水处理工艺中高分子的行为并解释了许多实际现象，进而又力图通过对高分子的结构和性能间关系的研究为应用高分子水处理剂提供较系统的理论指导。书中图文并茂、数据充足，同时还引用了大量原始文献。本书不仅具有实用价值，而且也有一定的理论意义；不仅对冶金、石油、矿山、化工等工业部门从事环保工作的广大工程技术人员有一定的参考价值，而且对科研、设计单位和高等院校等从事高分子合成和高分子

物理的基础理论工作者也会有所裨益。

由于本书理论性较强，许多观点看法是比较新的，还有待进一步讨论和研究，译者在翻译过程中虽曾查阅了许多有关的基础理论书籍并查对了几十篇原始文献，对原著中某些印刷错误和语义含糊之处作了必要的更正或说明，但终因业余时间有限，译者学识浅薄，译稿肯定会有错误和不当之处，恳盼广大读者批评指正。在四化的长征途中，但愿本书能为我国的水处理技术起到微薄的作用，也算是了却译者的一桩心愿。

陈振兴

1982年9月于北京

序 言

本丛书系根据1974年8月在长野县举办的第22届高分子学会暑期大学“水资源问题和高分子科学”专题讲座上的讲演及其讨论的内容编纂而成。该项工作是以高分子学会东海分会常任理事会为主的暑期大学筹备委员会筹划的。在此，仅向当时的大桥分会理事长以及筹委会(主任委员住友宏先生)的各位委员表示深切的感谢。尤其应该指出，石井正雄、高桥 彰、早川 净、滝泽 章、永泽 满等先生参加了当时的具体工作。

近年来，随着化学工业的飞速发展，水资源问题的重要性和水处理的必要性正日益突出。与此有关的论文和研究讨论会也不断增多。其内容多数还只是讨论实用效果和进行综述。而以物理化学的观点进行系统的归纳，一般认为困难较多。但当前的关键问题恰恰是要从物理化学的基本原理出发对这些问题进行系统的归纳提高，以取得具有共性的理解，从而明确科研方向，免于进行徒劳的研究。这就是编纂本丛书的宗旨。

本丛书上卷对高分子膜在水处理中的应用进行了归纳整理。上卷的前半部分，为说明问题之所在，介绍了高分子膜技术在整个水处理工作中的地位，同时并分别由在第一线工作的专家介绍了反渗透法、超过滤法、离子交换法的现状，后半部分则就这些技术的共同基础问题，重点论述了高分子膜的结构和荷电膜与非荷电膜两者的透过机理。从膜设计的角度看，膜结构与透过机理之间的关系是至关重要的问题。当时暑期大学的小组讨论会也对此进行了广泛讨论，并作了专题整理。然而，

要想作出最终的结论，深感尚待进一步积累更多的事实。当时，对高分子膜内外的离子分配问题的重要性尽管已经认识到了，但终因时间仓促，只好从略，后来，方在上卷的第八章中作了补充。

本丛书下卷论述了用于废水处理的高分子水处理剂、特别是高分子絮凝剂的作用机理。前半部分介绍了高分子絮凝剂在废水处理中的地位及其一般性状。在后半部分，分别由有关专家介绍了对理解高分子水处理剂功能认为是必要的若干基础问题。最后一章是暑期大学有关高分子絮凝剂絮凝机理问题的小组讨论会总结。

本丛书如对系统归纳这方面的问题有所裨益并对今后的科研工作哪怕是在某一方面能有些参考价值，编者将感到莫大的欣慰。

永泽 满

范泽 章

1975年10月

目 录

译者的话

序言

第一章 水处理技术和高分子絮凝剂	1
1.1 上水和工业用水的处理	1
1.1.1 絮凝沉淀	2
1.1.2 高分子絮凝剂的适用性和问题	5
1.1.3 高分子絮凝剂的安全问题	7
1.1.4 丙烯酰胺单体的毒性及其在自然界中的分解	8
1.2 下水处理	11
1.2.1 下水的处理方法	11
1.2.2 下水污泥的处理	13
1.3 工厂排水处理	14
1.4 结语	15
参考文献	16
第二章 胶体粒子的絮凝和稳定	17
2.1 高分子分散剂和高分子絮凝剂的结构	20
2.1.1 稳定剂	20
2.1.2 絮凝剂	21
2.2 稳定性的实验方法	22
2.3 典型分散体系的实验结果	24
2.3.1 非离子型高分子体系	27
2.3.2 同种电荷体系	29
2.3.3 异种电荷体系	30
2.3.4 温度的影响	30

2.3.5 置换絮凝	31
2.4 高分子的吸附	33
2.4.1 高分子吸附的特点	33
2.4.2 高分子的吸附状态和等温式	34
2.4.3 高分子电解质的吸附	36
2.5 双电层分散稳定作用	38
2.6 高分子吸附层的位阻稳定作用	40
2.6.1 范德华引力	40
2.6.2 吸附和双电层	41
2.6.3 位阻稳定作用	42
2.7 絮凝	53
2.7.1 架桥作用	53
2.7.2 异种电荷体系的絮凝	56
参考文献	57
第三章 高分子絮凝剂的结构和性能	61
3.1 聚合物结构和高分子絮凝剂的种类	62
3.2 分子结构对高分子絮凝剂性能的影响	68
3.2.1 电荷的影响	70
3.2.2 分子量的影响	74
3.2.3 支化结构的影响	76
3.2.4 分子柔顺性的影响	80
3.3 各类高分子絮凝剂的性能	81
3.3.1 阳离子型聚合物	81
3.3.2 阴离子型聚合物	92
3.3.3 非离子型聚合物	97
3.4 高分子絮凝剂在水处理中的地位及其若干问题	99
3.4.1 溶解物质的凝析及其去除	101
3.4.2 絮体强度的提高和污泥脱水性能的改善问题	103
参考文献	125

第四章 有关高分子絮凝剂的高分子电解质溶液理论	127
4.1 高分子酸和高分子碱的离解性	128
4.2 高分子离子与反离子的相互作用	133
4.3 渗透压 (Donnan 膜平衡)	136
4.4 高分子离子的伸展度	139
4.5 高分子电解质的溶解过程	146
4.6 高分子电解质的特性鉴定	150
4.6.1 分子量	150
4.6.2 分子量分布及其分级	152
4.6.3 电荷密度分布	153
4.6.4 其他	154
参考文献	155
第五章 重金属离子螯合去除法基础	157
5.1 络合物和离子对	160
5.2 螯合、缩聚、共沉淀	166
5.3 水溶液中的络合与螯合问题	186
5.4 络合物稳定度的趋势	191
5.5 重金属离子的去除	198
参考文献	202
第六章 非离子型高分子与共存溶质的结合	204
6.1 无机盐对高分子的影响	205
6.2 憎水结合及其他	210
6.2.1 憎水性阳离子的结合	210
6.2.2 憎水性阴离子的结合	215
6.2.3 高分子与难溶性物质的结合	219
6.2.4 高分子的结构与结合性	221
6.2.5 在固体高分子上的吸附	222
6.3 氢键的作用	226
6.3.1 水溶性高分子与有机酸的结合	226

6.3.2 高分子酸与非离子型表面活性剂的相互作用及其 络合物的生成	227
6.4 分散质与高分子的相互作用	239
6.4.1 高分子在分散质粒子上的吸附	239
6.4.2 分散质的位阻稳定作用	242
参考文献	245
第七章 关于高分子絮凝剂絮凝机理若干问题的探讨	247
7.1 架桥作用	248
7.1.1 当胶体粒子和絮凝剂所带电荷的符号相同的时候	248
7.1.2 当胶体粒子和高分子絮凝剂所带电荷的符号不同 的时候	254
7.2 上清液的澄清性	256
7.3 沉降体积	257
7.3.1 高分子效应	258
7.3.2 渗透压效应	259
7.3.3 水合效应	261
参考文献	263
第八章 絮凝剂的评价方法	264
8.1 烧杯试验法	264
8.2 沉降管比浊试验法	265
8.3 过滤试验法 (真空吸滤试验)	267
8.4 脱水试验	267
8.4.1 叶状过滤器试验	267
8.4.2 吸滤器试验	269
8.4.3 成团试验	270
8.4.4 辊压试验	270
8.4.5 离心脱水试验	271
8.5 浮上试验法	271
参考文献	272
附表 日本市售高分子絮凝剂一览表	273

第一章 水处理技术和高分子絮凝剂

高分子絮凝剂，一般只要向水中投加很少的剂量，即可生成强韧的絮体，因其沉降速度快而广泛用于去除水中的悬浮物。由于采用高分子絮凝剂，可使沉降分离设备占地面积大为缩小，污泥的脱水处理也易于进行。据认为其应用范围将不断地扩大；可最大限度地发挥其特点的絮凝沉淀装置和污泥的脱水方法，也将会得到开发。

本章概述了高分子絮凝剂在当前水处理技术中的作用及其使用中的有关问题。

1.1 上水和工业用水的处理

上水和工业用水的处理，是以地表水或地下水为原水，经过处理以分别达到适合于饮用水或工业用水的水质要求。对于饮用水的水质要求，日本厚生省有严格的水质标准，不允许有违犯之处。至于工业用水，虽然没有特别以法律形式规定其水质标准，但根据其用途的不同，也分别有各自所要求的水质标准。例如，作为锅炉用水就应是不含有盐类的纯水。对于食品工业用水的水质要求是，卫生上无毒，且不损害食品的质量。地方公共团体经营的工业给水系统，不可能供应完全满足各企业用户单位所要求的水质的水，因而，一般只是把河水的浊度处理到低于 10 毫克/升即送给各用户。各工厂用户应分别根据本厂的用途，在厂内进行进一步处理后再使用。

作为原水，有地表水（江河湖泊水）和地下水。地下水的

1105722

水质好，以至于不需要处理就可以用作饮用水，但一般含铁和锰较多时，进行特殊的处理也是必要的。此处仅以地表水经处理而用于上水的情况为例，对高分子絮凝剂在其中所起的作用加以探讨。

上水系统的净化处理工艺示于图 1.1。对工业用水来说，大部分只进行到图中的絮凝沉淀工序便作为给水使用。

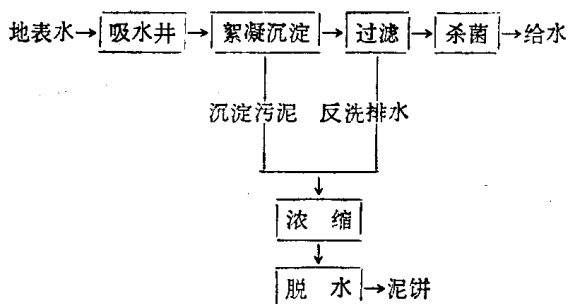


图 1.1 水净化的工艺流程

以前，由水净化系统排出的污泥是直接往江河中排放的。但从保护公共水域的角度来说，不希望如此随便排放，为此，1976年以后日本即以法律形式加以限制；为保护环境而采取的这种措施是很必要的。

1.1.1 絮凝沉淀

水净化处理中，絮凝沉淀的目的不仅仅是去除胶体状悬浮物（浊度），而且在后部快滤工序中还应赋予浊质粒子具有被截留于砂层之间的性能。去除浊度的重点究竟是放在絮凝沉淀工艺还是放在过滤工艺，这是技术人员意见分歧所在。同时，因观点不同，对絮凝沉淀装置的设计和絮凝剂的选择也就不一样。在日本，絮凝沉淀及快滤净化水方法的普及是二次大战后

的事。初期占主导地位的观点认为，去除大部分浊质负荷的重点应放在絮凝沉淀上，而快滤只不过是单纯的后处理或是安全设施而已。然而到六十年代，随着澄清过滤理论和设备的开发，认为快滤工序应承担多数的负荷，而絮凝沉淀应起到过滤操作的前处理作用的观点就占了主导地位。例如，在絮凝沉淀中，采用活化硅石和高分子絮凝剂即可使澄清水的浊度净化到2~3毫克/升左右，因而，认为快滤池停留时间不一定要延长的观点就逐渐多起来了。为延长过滤池一个周期的过滤时间，开发了无烟煤和砂双层复合过滤法，并已实际应用。同时还逐步认识到，为发挥这种双层过滤的特点，对其前工序絮凝沉淀工序中所形成的絮体性质，也有必要加以控制。

因此，净水厂中的絮凝沉淀及其后的快滤是不能割离开来考虑的。但在此我们首先仅就絮凝沉淀这一工艺加以探讨。

絮凝沉淀虽然是一个词，但它是包括了絮凝和沉淀两个工艺的。絮凝沉淀方法也随着时间的推移而有所改变。1960年前建设的净水厂，属快速絮凝沉淀装置的系列类型较多。近年来建设的，多数是把絮凝和沉淀分开单独建设。究竟哪种型式好，应由许多因素来决定，而不能笼统地说哪种型式好或不好。图1.2表示的是快速絮凝沉淀装置的一种型式。

此处暂不讨论絮凝作用的胶体化学基础理论；从工程角度看，絮凝沉淀装置应包含以下几个要素：

- (1) 适当絮凝剂的选用；
- (2) 泥浆浓度；
- (3) 适当的搅拌；
- (4) 沉降分离、污泥浓缩和排泥。

上述四点中，适当絮凝剂的选用最为重要。对于给定的原水，究竟应该采用什么样的药剂、其合理的投加数量如何，目

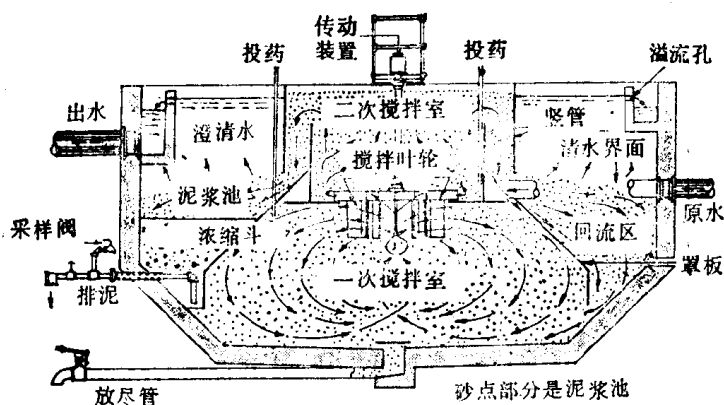


图 1.2 快速絮凝沉淀装置

前尚无理论的确切方法，只是用所谓烧杯试验法进行絮凝试验，通过实验来求取。

上水系统所用的絮凝剂，应用最多的是硫酸铝。无机絮凝剂，我们知道的通常还有铁盐（硫酸盐或氯化物），但日本很少使用。

硫酸铝作为絮凝剂有其通用性，它具有容易得到、使用方便且不存在卫生问题等优点。其缺点是当采用硫酸铝进行絮凝时所产生的絮体一般比较脆弱，水中稍有湍动就很容易使之破碎，并且沉降速度较慢，如象在图1.2所示的装置中絮体的沉降速度就只有2.4~3.6米/小时。其更大的缺点是用硫酸铝絮凝沉淀出来的污泥（美国称为铝泥）进行浓缩、脱水是困难的，因而污泥处理所需费用就比较高。

为了克服上述絮体脆弱而造成沉降速度慢这个难题，迄今已研究开发了很多助凝剂。

昭和三十年代，人们就发现把水玻璃加酸处理所制得的活

化硅石和硫酸铝并用，可以明显地提高絮体的物理强度和沉降速度，该办法曾在某些水厂中获得了应用¹⁾。但是，按照这种办法，硅石应该在水厂就地活化而注入，这是有困难的。显然，活化硅石的效果是显著的，但却难以采用。该办法目前已基本上不用了。

取代活化硅石而出现的是藻朊酸钠。这是一种阴离子型天然高分子，也可以说是现在合成高分子絮凝剂的前身。藻朊酸钠可以作为食品添加剂使用，所以在卫生上是不会有问题的，但因其水溶液不易保存而未能获得广泛的应用，只是寒冷地区的某些水厂冬季偶尔用到它。

近来引人注目的趋势是以聚合氯化铝（PAC）代替硫酸铝用作无机絮凝剂，并有实际应用的事例报道²⁾。聚合氯化铝是多碱式氯化铝。可以通式 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ 来表示。它所形成的絮体强度和沉降性能都比硫酸铝的好³⁾。

1.1.2 高分子絮凝剂的适用性和问题

上水系统净化工艺中所采用的絮凝剂，一般要求是卫生上无毒、絮凝效果也应该好。絮凝效果，除了水中悬浊胶粒的去除率以外，还包括特殊有害组分，诸如色、臭、COD、氨、重金属离子等的去除性能。目前，通常只是以前者即胶粒的去除率作为絮凝效果的评价标准。

在水净化厂中，使用高分子絮凝剂只是在用硫酸铝处理不理想时，才能认为是正常的。Beardsley⁴⁾认为高分子絮凝剂有以下长处：

- 1) 对于单独用硫酸铝难以处理的原水，它提供了有效的手段；
- 2) 在给水系统中，不存在铝离子的沉析故障；
- 3) 不必象使用酸性絮凝剂那样，随后需要进行pH值