

新型水处理材料 的理论与应用研究

李 孟 金建华 著



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

新型水处理材料的理论与应用研究

李 孟 金建华 著

武汉理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型水处理材料的理论与应用研究/李孟,金建华 著. —武汉:武汉理工大学出版社,2005.8

ISBN 7-5629-2230-6

I. 新…

II. ①李… ②金…

III. 水处理剂

IV. TV991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 067793 号

武汉理工大学出版社出版发行

(武汉市武昌路狮路 122 号 邮编:430070)

湖北地矿印业有限公司印刷

各地新华书店经销

※

开本:880×1230 1/32

印张:7.875

字数:234 千字

2005 年 8 月第 1 版

2005 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—1050 册

定价:15.00 元

前 言

我国有限的水资源正日益受到污染,水生态平衡正受到严重破坏。自 1985 年以来,我国每年有 350~400 亿 t 左右的污水排放,接近美国、日本的全国废水排放量的总和。而其中约有 80%的生活污水未经处理直接排入水体中,50%左右的工业废水未达到排放标准。全国 532 条主要河流中有 82%受到了不同程度的污染;全国有监测系统的 1200 条河流已经有 850 条受到污染,并且有不断加重的趋势;90%以上的城市水域严重污染。特别是近十几年来乡镇企业没有配套的污水处理设施,污水滥排、废渣滥放,造成了水资源浪费和污染严重,已经成为了中国面临的严峻挑战。七大水系中,不适宜作饮用水水源的河段达到 40%,工业较发达的城镇河段污染突出,城市河段中 78%不适合做饮用水源,而且我国七大水系的水质恶化程度还在继续加剧,范围也在扩大。

目前,我国水污染现象十分严重,生活污水、工业废水的处理势在必行,而且在向深度处理的方向发展。现在,污水处理的工艺和设备已经日益成熟,用于水污染净化的材料的重要地位逐渐显露出来,同时也被广大环保工作者广泛关注。目前,用于水污染净化的材料主要有氧化还原材料、悬浮物质分离材料、沉淀分离材料和各种膜分离材料等。

改革开放以来,随着经济的不断发展,环境污染问题也日益突出和严重。国内外的环境工程研究者在环境净化领域进行了不懈的努力,在一些新装置、新工艺、新方法上取得了很大的进展,因此在污染物的

去除效率、能源消耗以及社会经济效益方面均有所突破。但随着工业化程度的提高,很多排放到水体的污染物的组分越来越复杂,很难用传统的装置和技术来处理,或者处理效果很差,这就给环境污染物的净化工作带来了新的挑战。随着材料科学的发展,各种各样的用于环境污染物净化的功能材料被广泛引入并得到了深入的研究,成为解决目前环境难题的新出路。

本文作者从多年来主持或参与的多项国家级、省部级的水污染控制工程研究项目中,积累并总结了有关水处理新材料的最新研究成果,在此汇编成这本书,希望能对广大环境工程者有所裨益,这将是作者的最大心愿。但毕竟水平有限,加之时间仓促,缺点错误在所难免,望广大读者不吝赐教。

李 孟 金建华

2005年5月于武汉

目 录

第一章 水处理混凝剂的最新研究进展	(1)
第一节 有机高分子混凝剂	(1)
一 概述.....	(1)
二 改性淀粉的种类和性质.....	(1)
三 改性淀粉在水处理中的应用研究.....	(4)
四 聚硅酸盐助凝剂材料的应用.....	(6)
五 高分子絮凝剂研究的新进展.....	(8)
第二节 新型无机高分子混凝剂的制备研究和应用	(12)
一 概述	(12)
二 聚合氯化铝的形成条件及影响因素	(13)
三 聚合氯化铝的基本制备方法	(14)
四 聚合氯化铝的质量标准和检测方法	(25)
五 聚合硫酸铁混凝剂的制备和检测方法	(42)
第三节 纳米海绵净水技术和装置	(57)
一 概要	(57)
二 纳米海绵材料的制备步骤	(60)
第四节 污泥脱水剂的最新进展	(65)
一 概述	(65)
二 污泥脱水剂的应用	(66)
三 无机盐絮凝剂与有机高分子絮凝剂的联合应用	(69)
 第二章 氧化还原材料的最新研究进展	(71)
第一节 传统氧化还原材料的研究进展	(71)
第二节 纳米氧化还原材料的应用	(75)

一	半导体纳米颗粒的光催化技术	(76)
第三节	光催化氧化材料在水处理中的应用	(86)
一	光催化氧化材料在饮用水处理中的应用	(86)
二	光催化氧化材料在印染废水处理中的应用	(89)
三	光催化技术降解农药和难生物降解物质	(91)
四	半导体纳米粒子光电催化氧化技术	(96)
第四节	纳滤水处理技术	(98)
一	纳滤的机理与特点	(98)
二	纳滤膜的性能特点	(100)
第五节	纳米材料的吸附与强化絮凝技术	(114)
一	纳米粒子吸附与强化絮凝原理	(114)
二	纳米材料在污水处理中的应用	(114)
三	纳米结构材料在工业给水中的应用	(117)
四	运用纳米材料的其他性能进行城市污水处理	(118)
第三章	过滤材料的最新研究进展	(119)
第一节	目前常用滤料的应用	(119)
一	概述	(119)
第二节	多孔陶瓷滤料的制备和性能	(128)
一	概述	(128)
二	新型陶瓷滤料的制备	(130)
三	新型陶瓷滤料的试验装置及内容	(135)
四	新型陶瓷滤料的生产应用实例	(139)
第四章	杀菌灭藻剂的最新研究进展	(162)
第一节	水微生物基本原理	(162)
一	概述	(162)
二	水中常见的微生物及其危害	(164)

三 杀菌灭藻剂的杀生机理·····	(168)
四 工业循环冷却水中微生物监测控制指标·····	(169)
五 微生物的防治方法·····	(170)
第二节 常用的杀菌灭藻剂·····	(170)
一 氯及其系列·····	(172)
二 二氧化氯·····	(176)
三 氯代异氰脲酸·····	(178)
四 溴·····	(179)
五 过氧化氢·····	(180)
六 二溴次氨基丙酰胺·····	(180)
七 其他有机溴化合物·····	(182)
八 异噻唑啉酮·····	(182)
九 三氮杂苯·····	(184)
十 酚类·····	(184)
十一 季铵盐类·····	(190)
十二 二硫氰基甲烷·····	(195)
十三 其他有机硫化物·····	(199)
十四 醛类·····	(200)
十五 胺类·····	(201)
十六 复合杀生剂·····	(202)
十七 其他杀生剂·····	(203)
第三节 杀菌灭藻剂的新进展和应用·····	(204)
一 4,5-二氯-2-正丁基-4-异噻唑啉丁酮·····	(204)
二 季磷盐杀生剂·····	(204)
三 氨厂高 pH 值冷却水系统杀生剂的应用·····	(207)
第五章 缓蚀剂和阻垢剂的最新研究进展·····	(208)
第一节 缓蚀和阻垢的基本原理·····	(208)

一	概述	(208)
二	缓蚀剂的定义、分类、缓蚀机理	(208)
第二节	常用缓蚀剂的研究进展	(212)
一	铬酸盐	(212)
二	亚硝酸钠	(213)
三	钼酸盐	(214)
四	钨酸盐	(216)
五	锌盐	(217)
六	硅酸盐	(218)
七	无机磷酸盐	(220)
八	聚磷酸盐	(222)
九	苯甲酸钠	(225)
十	巯基苯并噻唑	(226)
十一	苯并三氮唑	(227)
十二	有机胺类	(228)
十三	葡萄糖酸钠	(229)
十四	木质素磺酸钠	(229)
十五	羟基膦乙酸	(230)
第三节	缓蚀剂的新进展	(230)
一	腐蚀抑制剂间的增效作用	(230)
二	有机缓蚀剂的研究进展	(232)
三	表面活性螯合剂的研究进展	(234)
四	采暖水系统缓蚀剂	(237)
参考文献		(240)
后记		(244)

第一章 水处理混凝剂的最新研究进展

第一节 有机高分子混凝剂

一 概述

目前,有机高分子物质已经在水和废水处理中受到越来越多的重视,传统使用的有机高分子物质有以下几大类:

- 1 天然有机混凝剂如甲壳类的加工物或海藻酸钠;
- 2 活性硅酸;
- 3 改性淀粉。

首先我们将着重介绍目前在国内外研究中受到极大重视的改性淀粉混凝剂的应用情况,随后将介绍一些活性硅酸的应用情况和前景。

二 改性淀粉的种类和性质

改性淀粉是经过二次加工的淀粉衍生物的总称。淀粉经改性后,化学结构发生了变化,因而具有原淀粉所不具有的性能。由于化学改性的处理手段灵活多样,可以根据不同的特殊要求采用适当的工艺组织获得性能各异的改性淀粉产品,因此在许多工业领域均得到了广泛的应用。目前应用在水和废水处理领域的改性淀粉主要有非离子型的糊精、丙烯酰胺接枝淀粉、阴离子型的磷酸酯淀粉、淀粉黄原酸酯、羧甲基淀粉和阳离子型淀粉等。

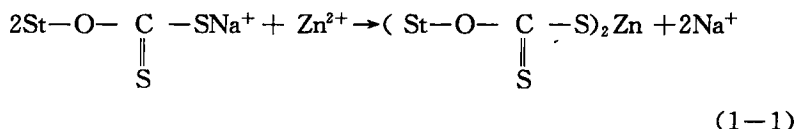
1 酯化淀粉

酯化淀粉是指淀粉羟基被无机酸或有机酸酯化而得到的产品,目前用于水处理絮凝剂的酯化淀粉主要有以下几种:

- (1)磷酸酯淀粉;
- (2)乙酸酯淀粉;
- (3)黄原酸酯淀粉。

在碱性条件下,二硫化碳与淀粉分子中的羟基起酯化反应,得到黄

原酸酯淀粉。这种改性淀粉的一个突出特色就是能与重金属离子进行离子交换。



通过重金属离子,两个黄原酸基联结起来,所以也称为交联反应。利用此性质可用于去除工业废水中的重金属。但由于空气的氧化作用及黄原酸酯会转化成多种含硫单体,因此这种改性淀粉的水溶液不稳定,实际应用时必须现场制备。

(4) 尿素淀粉

利用一定质量配比的尿素与淀粉在高温下混合反应而制得。尿素起着交联剂和取代基的作用,淀粉经交联后分子量增加,同时引进了具有良好絮凝性能的氨基甲酸酯基团,并且具有很好的除色效果。

此外,还有硫酸酯淀粉、烯基琥珀酸酯淀粉、磺酸基丁二酸酯淀粉等多种,但制备工艺稍显复杂,制备成本也偏高,所以在水处理中应用较少。

2 醚化淀粉

醚化淀粉是指淀粉分子中的羟基与反应活性物质反应生成的淀粉取代基醚,由于淀粉的醚化作用提高了粘度和稳定性,且在强碱性条件下醚键不易发生水解,因此醚化淀粉较多地被应用在水处理的混凝工艺之中。主要的醚化淀粉有以下几种:

(1) 羟乙基淀粉

羟乙基淀粉是由淀粉与环氧乙烷或氯乙醇在碱性条件下发生亲核取代反应而制得的,高取代度的羟乙基淀粉具有热塑性和水溶性,其醚键对酸、碱、热和氧化剂作用的稳定性好,是一种有发展前途的有机絮凝剂。

(2) 羧甲基淀粉(CMS)

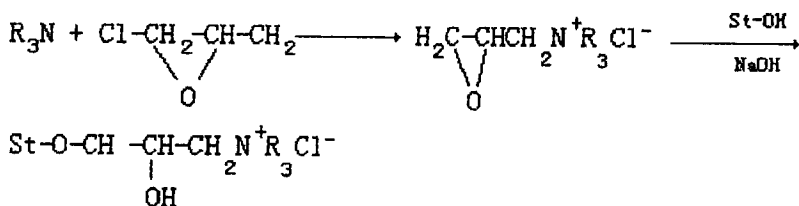
羧甲基淀粉是由淀粉在碱性条件下,与一氯乙酸或其钠盐起醚化反应而制得的。它是一种阴离子淀粉醚,为溶于冷水的聚电解质,粘度较高,具有羧基所固有的螯合、离子交换、多聚阴离子的絮凝作用,也具

有大分子溶液的性能,如增稠、水分吸收、粘附性及成膜性,经过磷酸盐交联的 CMS 有着很强的絮凝能力。但 CMS 的水溶液耐盐能力较差,易与金属离子生成沉淀,化学性质不够稳定,而且容易被空气中的细菌分解而失去絮凝能力,因此贮存时间短,一般只有 4~6 天,在实际应用中受到很大的限制。

(3) 阳离子淀粉

胺类化合物与淀粉分子的羟基产生醚化反应生成具有氨基的醚衍生物,其氮原子上带有正电荷,得到的醚衍生物具有许多原淀粉所不具备的性质,有与带负电荷的物质相吸的趋向,称为阳离子淀粉。由于废水处理中大部分微细颗粒和胶体都带有负电荷,因此对淀粉进行阳离子改性非常重要。

根据胺类化合物的结构或产品的特性,可分为叔胺型、季胺型、伯胺型阳离子淀粉,双醛阳离子淀粉、络合阳离子淀粉以及两性阳离子淀粉,本研究中将着重考察季胺型阳离子的制备方法,它是在具有环氧基团的胺类化合物与淀粉分子中的羟基在碱催化作用下反应生成的醚类衍生物,其制备分两步进行,首先是季铵盐醚化剂的合成,然后是淀粉的醚化反应,具体的反应式为:



(1-2)

其中 St 指代淀粉分子链(Starch)。

在传统的制备方法中,产生的阳离子淀粉产品可能含有残余的环氧基团及其副产物,其化学性质过于活泼,因此会降低产品的稳定性,并缩短其贮存时间。

针对反应过程中产生的多余的环氧基团及副产物沸点较低的特点,可以采用半干法制备工艺,在干燥过程中将其除去,同时通过优化

反应温度、反应时间、pH 值、碱和醚化剂的摩尔比及淀粉乳浓度等诸多反应条件,来提高这种阳离子淀粉的转化率。在此基础上,发挥其电性中和及吸附架桥的双重絮凝功能。

3 接枝淀粉

淀粉经物理或化学方法引发,与丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸、乙酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体进行接枝共聚反应,形成接枝淀粉。它们既有多糖化合物分子间的作用力和反应活性,又有合成高分子的机械和生物作用稳定性和线性长链的伸展能力,因此在促进水体中絮凝体成长方面有着优异的性能。主要的接枝淀粉有以下几种:

(1)聚丙烯酰胺(PAM)

聚丙烯酰胺是一种线型的水溶性聚合物,在水处理领域中被广泛地用作有机高分子絮凝剂。它是由丙烯酰胺单体与淀粉通过接枝共聚反应得到的,一般采用铈离子或过氧化氢等作为引发剂。PAM 的分子主链上带有大量侧基——酰胺基。酰胺基的化学活性很大,它能与多种可形成氢键的化合物结合,同时聚丙烯酰胺分子链很长,这就使它能在原水中存在的胶体颗粒之间架桥,加速粒子的沉降。并且聚丙烯酰胺水溶液对电解质有很好的忍耐性,可以保持较长的贮存时间,因此是一种很好的絮凝剂和助凝剂。但近年来国内外对 PAM 反应后的残余单体——丙烯酰胺的毒性的关注也越来越多,普遍认为对哺乳类动物的神经有毒害作用,因此各国对 PAM 的投量有着严格的限制。

(2)聚丙烯酸(钠)

它是以前丙烯酸钠为原料,在水溶液中以过氧化氢为引发剂,经过聚合、浓缩而得到的。它有着很好的水溶性,具有活性吸附功能,能将悬浮颗粒吸附在其表面上,使得悬浮颗粒相互凝聚,形成大块絮凝团,因此是一种很好的助凝剂和助滤剂。而且聚丙烯酸盐分子链上有许多羧酸根离子,对阳离子产生很强的束缚作用,所以它也被用来去除化工废水中重金属离子。

三 改性淀粉在水处理中的应用研究

在实验中,利用玉米淀粉和氯乙酸在碱性条件下反应后生成的羧甲基淀粉醚,对以高岭土配置的模型原水水样和取自武汉市附近的汉

江原水分别进行混凝搅拌实验,并与武汉水务集团宗关水厂使用的 PAC 进行同步的絮凝实验比较,最后对结果进行了分析总结。

1 实验内容

(1) 实验仪器

TA6 系列程控混凝实验搅拌仪;HACH2100P TURBIDIMETER 浊度计;电子精密天平;高浊度仪。

(2) 实验方法

絮凝反应在 TA6 搅拌仪中进行,搅拌条件如下:

300 r/min 30 s

180 r/min 5 min

120 r/min 10 min

搅拌结束后静置沉淀 15min,接着用浊度仪测量剩余浊度。

2 实验结果与分析

对饮用水原水的处理

总的来说,对于高岭土、硅藻土这类组成的模拟原水水样,使用醚化淀粉、酯化淀粉和接枝淀粉都能有显著的促进絮凝作用,以下以羧甲基淀粉为例列出实验结果,并与 PAC(聚合氯化铝)进行了对照,结果如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 聚合氯化铝与改性淀粉投药效果比较实验

药 剂	PAC	PAC	PAC	改性淀粉
投药量(ml)	3.6	4.0	4.4	4.6
净含量(mg/0.5L)	18	20	22	4.33
剩余浊度(NTU)	3.3	3.6	3.3	2.4
去除率(%)	73.0	70.5	73.0	80.3

表 1-2 改性淀粉的投药量对照实验

药 剂	改性淀粉	改性淀粉	改性淀粉	改性淀粉
投 药 量(ml)	0.5	1.0	1.5	2
净含量(mg/0.5L)	0.4707	0.9413	1.4120	1.8826
剩余浊度(NTU)	3.2	3.1	3.0	3.1
去除率(%)	73.1	74.0	74.8	74.0

然而,在处理含有较多负电荷的胶体颗粒的原水时,使用酯化淀粉或醚化淀粉直接作用于原水中,效果均不佳,以下是以羧甲基淀粉为例列出的实验结果,并与 PAC 进行了对照,原水取自汉江支流符河(武汉东西湖地区)。结果见表 1—3。

表 1—3 羧甲基淀粉与 PAC 对天然原水的去油效率比较

原水浊度(NTU)	6.0	6.0	6.0	150	150	150	150
药 剂	羧甲基淀粉	PAC	PAC	羧甲基淀粉	PAC	PAC	PAC
投药量(mg/0.5L)	2.0	3.0	5.0	0.4707	0.5	1.0	3.0
剩余浊度(NTU)	3.5	1.6	1.4	≥ 50	6.3	1.8	0.5
去 除 率(%)	41.67	73.33	76.67	≤ 66.67	95.80	98.80	99.67

但当改性淀粉被用做助凝剂,与 PAC 或聚合硫酸磷铁等无机高分子混凝剂共同使用时,就显示出了巨大的助凝能力,不仅提高了对低温低浊水处理的效果,还显著地减少了絮凝剂的用量,具有很大的技术和经济效益。以下分别以羧甲基淀粉和尿素淀粉为例,来说明改性淀粉的助凝效果。原水同样取自汉江支流符河。

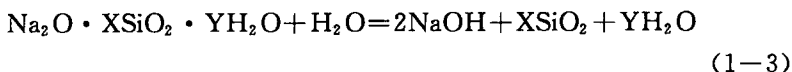
表 1—4 羧甲基淀粉和尿素淀粉作为助凝剂
对天然原水的去油效果

原水浊度(NTU)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
药 剂	羧甲基淀粉	PAC	PAC	羧甲基淀粉+PAC	羧甲基淀粉+PAC	尿素淀粉+PAC
投药量(mg/0.5L)	2.0	3.0	5.0	1.0+1.5	1.0+3.0	1.0+3.0
剩余浊度(NTU)	3.5	1.6	1.4	1.7	0.7	0.5
去除率(%)	41.67	73.33	76.67	71.67	88.33	90.17

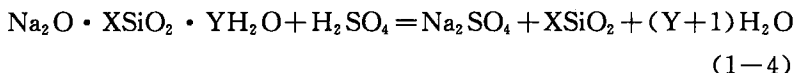
四 聚硅酸盐助凝剂材料的应用

活化硅酸是硅酸钠加酸活化而形成的。在硅酸钠(水玻璃)水溶液

中,硅酸钠发生水解,反应如下:



水溶液呈碱性,在硅酸溶液上加酸后,游离出单体二氧化硅,反应如下:



硅酸主要存在形态为单硅酸分子,由于尺寸小,吸附架桥作用不大,虽然相对吸附能力较好,但助凝效果较差。而在反应中游离出来的二氧化硅(以 H_4SiO_4 形式存在)可以逐渐聚合成聚硅酸,最终胶凝成冻胶。冻胶和原始时的硅酸溶液均无助凝效果,在静水中起作用的是在活化过程中某一阶段的中间产物聚硅酸。聚硅酸具有一定的聚合度,以及相应的键长和粒径,而且单个产物通过氢键作用可与许多物质相吸附。活化后期,聚硅酸键长或粒径较大,有利于吸附架桥,但相对吸附能力减少甚多,助凝效果不好,在活化中期的某一阶段,产物既有适当的键长或粒径,又有较高的相对吸附能力,故能有效地发挥助凝作用。助凝剂配好后到开始投加时,如其活化时间正好等于有效活化时间,则其中间产物具有最佳的助凝效果。从理论上讲,活化硅酸的成冻时间与硅酸聚合的速度有关,影响硅酸聚合速度的主要因素有:水玻璃的组成(模数、氧化铝、二氧化硅的含量)、水玻璃溶液中二氧化硅的浓度、投酸量、投酸后溶液的 pH 值、溶液温度等。因此在实际制备时控制好硅酸聚合速度是相当复杂的过程。

聚硅酸的助凝效果好坏,与水玻璃的活化程度有着直接的关系,必须掌握好合适的活化条件,最主要的条件是中和度和活化时间。加酸量越多,二氧化硅游离就越充分,因此聚合而生成的 XSiO_2 越多,但游离硅酸浓度过高,将使聚合速度过快、易使聚硅酸过早地形成冻胶而失效。如投酸量不足,游离硅酸浓度过低,将降低缩聚反应速度,使聚合度不够而影响聚硅酸的助凝效果。当水玻璃溶液加酸后,即产生聚合反应,并能持续进行,过长的活化时间将使生成的聚硅酸超越有效助凝范围,助凝效果反而不理想。因此活化硅酸的制备条件极其严格,而且

对操作者的要求很高。在一般情况下,制备出来的活化硅酸性能和助凝效果很不稳定,并且制备好的聚硅酸溶液,必须在规定的有效时间内用完,一般有效助凝时间为4~12小时,否则聚硅酸的有效成分会很快失效,这样将给实际应用带来很大的不便。

目前,聚硅酸盐及其金属复配聚合物凝聚剂(特别是聚合硅酸铝铁等)的研究还处于初级阶段,国内的相关研究(如哈尔滨建筑大学、中国科学院环境水化学国家重点实验室、山东大学等单位)中重复性工作较多。在制备工艺、金属盐与硅酸之间的相互作用、水解产物的形态分布特征、功能特性、产品质量和性能的稳定性以及凝聚作用机理等方面还需要作大量的基础研究工作,更重要的是,目前取得的理论成果与实际应用尚存在相当大的距离,因此在国内并没有开始聚硅酸盐助凝剂大规模工业化生产,其在北方地区低温低浊原水处理中的应用也多采取的是制备过程相当繁琐的临时性措施。

五 高分子絮凝剂研究的新进展

1 乳液型高分子絮凝剂

目前高分子絮凝剂的种类以粉末型为主。这些絮凝剂存在着以下问题:

(1)溶解时费劳力。为了将纸制包装袋搬运到溶解罐上,将其打开并将絮凝剂投入到溶解罐中,需要花费许多劳力。

(2)作业环境恶劣。由于微细粉末飞扬,作业环境很差。

(3)溶解速度慢。粉末在水中成了颗粒状,高分子从颗粒的表面逐渐溶解至完全溶解需要一定时间。

(4)有不溶物生成。在搅拌较弱的场合,随着向水中投加方法的不同会产生团块,需要花费更多的搅拌时间。

(5)溶解设备庞大。由于溶解速度慢,必须一次溶解量多才能满足需要,因此需要很大的溶解罐。同时,在用量多的情况下,需要自动供粉装置。为了防止粉末吸潮,必须通干燥空气,使装置更加庞大。

近年来,出现了能解决上述问题的采用反相乳液聚合法制成的高分子絮凝剂,它的优点是:因其为液状,可实现自动化、省力化,特别是无粉尘飞扬,而且在溶解性、絮凝性及脱水性能方面也很优异。