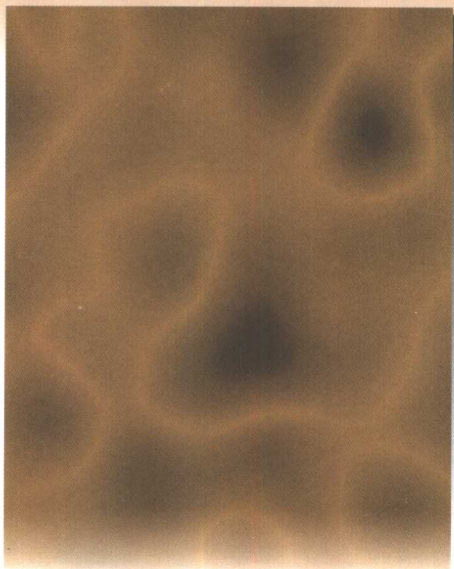


环境工程
实用技术丛书

HUANJIING GONGCHENG SHIYONG JISHU CONGSHU

混凝 · 混凝剂 · 混凝设备



胡万里 编著



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



环境工程实用技术丛书

混凝·混凝剂·混凝设备

胡万里 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

混凝·混凝剂·混凝设备/胡万里编著. —北京: 化学工业出版社, 2001.4 (2001.8 重印)
(环境工程实用技术丛书)
ISBN 7-5025-3152-1

I. 混… II. 胡… III. ①混凝-理论②混凝-助剂③混凝-生产设备 IV. TU528

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 02981 号

环境工程实用技术丛书

混凝·混凝剂·混凝设备

胡万里 编著

责任编辑: 管德存 董琳

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市字新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 125 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 2 次印刷

印数: 4001—8000

ISBN 7-5025-3152-1/X·72

定价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书详细介绍了胶体的基本概念、水的混凝机理、混凝剂和助凝剂的概念和分类、常用混凝剂和助凝剂的特性、混凝工艺及设备。结合我国生产和科研工作实际，本书还列举了国内外混凝剂和助凝剂的成功应用实例和最新研究成果。

本书可供从事水处理工程设计、技术人员，以及有关科研人员参考，也可作为高等院校环境工程专业及相关专业本科生和研究生的学习参考书。

目 录

1 胶体的基本知识	1
1.1 胶体的性质	1
1.1.1 分散体系及其分类	1
1.1.2 胶体的基本特性	2
1.1.3 胶体带电的原因	3
1.2 胶体的结构	5
1.2.1 胶体的双电层结构	5
1.2.2 胶团的结构	7
1.2.3 憎水胶体和亲水胶体	8
1.3 胶体的稳定性及其凝聚	9
1.3.1 胶体的稳定性	9
1.3.2 胶体的凝聚	11
1.3.3 异号胶体的相互凝聚	13
1.3.4 亲水胶体的凝聚	13
1.3.5 亲水胶体与憎水胶体的相互凝聚	14
1.3.6 接触凝聚	14
2 水的混凝机理	15
2.1 混凝机理	15
2.1.1 双电层压缩机理	16
2.1.2 吸附电中和作用机理	17
2.1.3 吸附架桥作用机理	17
2.1.4 沉淀物网捕机理	19
2.2 凝聚动力学	19
2.2.1 异向凝聚	19
2.2.2 同向凝聚	20
2.3 铝盐、铁盐的混凝特性	24
2.3.1 铝盐的水解过程	24

2.3.2	铝盐和铁盐的混凝特性	27
3	混凝剂和助凝剂	29
3.1	混凝剂	29
3.1.1	硫酸铝	29
3.1.2	聚合铝	30
3.1.3	三氯化铁	32
3.1.4	硫酸亚铁	32
3.1.5	聚合铁	33
3.1.6	碳酸镁	35
3.1.7	锌盐混凝剂	38
3.1.8	有机合成高分子混凝剂及聚丙烯酰胺	39
3.1.9	天然高分子混凝剂	43
3.1.10	各类有机高分子混凝剂的性能及应用	45
3.1.11	有机高分子混凝剂同无机高分子混凝剂的对比	49
3.2	助凝剂的分类和作用	51
3.2.1	酸碱类助凝剂	51
3.2.2	氧化剂类助凝剂	51
3.2.3	高分子聚合物助凝剂	52
3.3	混凝剂种类的选择和用量	58
3.3.1	混凝剂的选择	58
3.3.2	混凝剂用量	59
4	影响水混凝的主要因素	61
4.1	水温	61
4.2	水的 pH 值和碱度	61
4.3	水中杂质的成分、性质和浓度	62
4.4	水力条件	62
4.5	投药方式	63
5	混凝工艺及设备	65
5.1	混凝剂的配制、投配与计量	65
5.1.1	混凝剂的配制	66
5.1.2	计量设备	68
5.1.3	混凝剂的投加	69
5.1.4	自动投药设备	71

5.2 混合设备	72
5.2.1 借水泵的吸水管或压力管混合	72
5.2.2 在混合设备中进行混合	72
5.3 絮凝反应设备	75
5.3.1 絮凝反应设备的基本要求	75
5.3.2 反应设备的主要设计参数	76
5.3.3 反应设备	77
5.3.4 组合式反应设备	87
6 混凝技术的发展	90
6.1 新型高效能混凝剂的制备和性能	91
6.1.1 聚硅酸铝混凝剂	91
6.1.2 聚硅酸铁混凝剂	94
6.1.3 聚硅铝铁混凝剂	96
6.2 新型高效能的混凝设备	98
6.2.1 多极涡旋管式混合器的设计	99
6.2.2 高效絮凝反应器的设计	103
6.3 微絮凝-过滤工艺	106
6.3.1 混凝、过滤过程理论研究的进展	107
6.3.2 微絮凝-过滤工艺技术的发展	108
6.3.3 微絮凝-过滤工艺技术的优缺点及应用	110
6.3.4 微絮凝-过滤工艺的絮凝特点	111
7 应用实例	114
7.1 低温低浊水的处理	114
7.1.1 低温低浊水处理新方法	114
7.1.2 低温低浊水的处理实践	118
7.2 含乳化油废水的处理	126
7.2.1 乳化油的形成	127
7.2.2 破乳方法简介	128
附录 有关混凝剂产品标准	131
主要参考文献	138

1 胶体的基本知识

1.1 胶体的性质

胶体这个名词是英国科学家 Thomas Graham 于 1861 年提出来的。自此以后的一百多年里，人们对胶体的研究已有了很大的发展。胶体与人类生活有着极其密切的联系，江河湖海、城市污水和工业废水是广泛的液溶胶物系。为了保护水源，净化水质，变废为宝，就需要研究胶体物系的形成与破坏，了解胶体颗粒的性能。

1.1.1 分散体系及其分类

分散体系为两种或两种以上的物质混合在一起而组成的体系，其中被分散的物质称为分散相，在分散相周围连续的物质称分散介质。水污染控制工程所研究的分散体系中，其分散介质就是水。

水和水中那些均匀分布的细小颗粒所组成的分散体系，按颗粒的大小可分为三类。

(1) 悬浮液 颗粒直径大于 10^{-7}m ，分散相为粗颗粒，所以悬浮液也称粗分散物系。它的特点是多相，为热力学不稳定物系，扩散慢或不扩散，不能透过半透膜及滤纸，水溶液呈浑浊，易发生沉降。例如混浊泥水，牛奶，豆浆等。

(2) 胶体溶液 也称溶胶，颗粒直径介于 $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$ 之间。但对线性的高分子来说，含有 $10^3 \sim 10^9$ 个原子的分子也属胶体颗粒，而不论其绝对尺寸，其分散相是大分子或胶粒（原子或分子聚集体）。它的特点是如果形成高分子胶体溶液，可为均相热力学稳定物系，也可以形成非均相热力学不稳定物系，扩散慢，不能透过半透膜，能过滤纸，水溶液也可呈浑浊。例如聚乙醇水溶液，金溶胶，氢氧化铁溶胶等。

(3) 真溶液 颗粒直径小于 10^{-9}m ，分散相是原子、离子或小的

分子。它的特点是均相，为热力学稳定物系，扩散快，能透过半透膜，水溶液呈透明。例如蔗糖，氯化钠水溶液等。

1.1.2 胶体的基本特性

(1) 光学性质 胶体颗粒的尺寸很微小，往往由多个分子或一个大分子组成，比可见光的波长小，当光投射时，可引起光的散射。而悬浮液的颗粒尺寸大于可见光波长，只有反射光，没有散射光。真溶液分子很小，可有散射光（乳光），但很微弱。胶体的光学性质有一个重要的现象，即丁达尔效应。所谓的丁达尔效应是指在暗室里，如果让一束聚集的光线通过胶体物系，在入射光的垂直方向可看到一个发光的圆锥体。利用此种效应可鉴别悬浮液、胶体溶液和真溶液。

(2) 胶体颗粒的布朗运动 布朗运动是用超显微镜观察到的悬浮颗粒所做的不规则的运动。这是由于水分子处于热运动状态不断地运动，并撞击悬浮颗粒而发生的。如颗粒大，则受周围水分子撞击瞬间可达几万次甚至几百万次，结果各方向的撞击可平衡抵消，并且粒子本身的质量较大，受重力作用后能自然下沉；当颗粒小时，被周边水分子撞击后，在瞬间不能完全抵消，颗粒就朝合力方向不断改变位置。胶体颗粒的布朗运动是胶体颗粒不能自然沉淀的一个原因。

(3) 胶体的表面性能 在分散体系中分散度越大，分散相单位体积的表面积，即比表面积越大。例如有一个边长为 1cm 的立方体，它的总表面积为 6cm^2 ，如将它分割成每边长为 10^{-7}cm 的小立方体，此时小立方体的数目将为 10^{21} 个，而其总面积将达 $6 \times 10^7\text{cm}^2$ 。胶体颗粒越小，其比表面积越大，具有很大的表面自由能，使胶体颗粒产生特殊的吸附能力和溶解现象。

(4) 胶体的电学性质

①电泳现象 在一 U 形管中放入一种胶体溶液，在两端插入电极，当接通电源后，即可见到胶体微粒向某一电极逐渐移动，如图 1-1 所示。胶体微粒在外加电场作用下的这种移动现象称为电泳。电泳现象说明胶体是带电的。当胶体颗粒为粘土，细菌或蛋白质一类颗粒时，运动方向朝阳极，证明这些颗粒带负电，称为带负电荷的胶体颗粒。当水中胶体颗粒是氢氧化铝时，运动方向朝阴极，证明这些颗粒

是带正电的，称为带正电荷的胶体颗粒。同一类的胶体微粒都带有相同的电荷。

②电渗现象 在电泳同时，也可认为有一部分液体渗透过了胶体微粒间的孔隙而移向相反的电极，在图 1-1 中，胶体微粒在阳极附近浓集的同时，在阴极处的液面得到升高。液体在电场中透过多孔性固体的现象称为电渗。

电泳与电渗都是由于外加电位差的作用而引起的胶体溶液系统内固相与液相之间产生的相对移动，总称为动电现象。

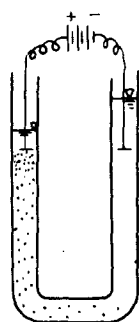


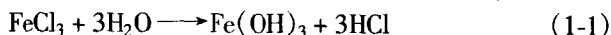
图 1-1 电泳现象示意图

每种胶体颗粒都带一定的电荷，每个胶体颗粒在电泳槽内的运动速度也是一定的，可由显微镜观察到。胶体颗粒的运动速度会因投加某种药剂而变化，甚至改变电泳的方向，说明所带的电荷发生了变化。

1.1.3 胶体带电的原因

胶体颗粒带电的原因可能有以下几个方面。

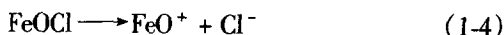
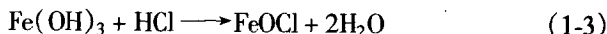
(1) 胶体颗粒表面对溶液中离子的吸附 胶体颗粒表面能吸附溶液中电解质的某些阳离子或阴离子而使本身带电。这种吸附是有选择性的，通常它们优先吸附的是与其有共同成分的那些离子。例如由三氯化铁水解得到的氢氧化铁，反应为



其中 HCl 为电解质，在水中离解为 H^+ 与 Cl^-

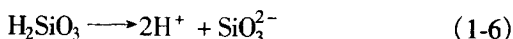


水解所成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子聚合在一起构成胶体粒子的核心，称胶核。胶核表面吸附了与其成分共同的 H^+ 离子，而使其带正电荷。通常认为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面的一部分分子和 Cl^- 作用产生氧氯化铁，而氧氯化铁又离解成 FeO^+ 与 Cl^- 离子



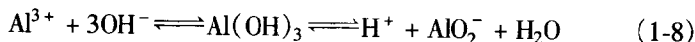
这时 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶核吸附了与它相似的离子 FeO^+ 而带正电。

(2) 胶体颗粒表面的溶解 胶体颗粒的表面和水分子起化学反应, 产生了新的化合物, 这个化合物又电离出阳离子和阴离子, 微粒吸附了其中的一种离子而使其带电。例如二氧化硅在水中, 一部分分子与水作用生成硅酸, 而硅酸离解成 H^+ 和 SiO_3^{2-}



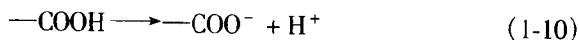
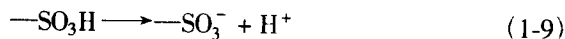
这时其他部分的 SiO_2 粒子吸附了 SiO_3^{2-} 而带负电。

对于两性化合物, 其所带电荷随溶液的 pH 值而异, 如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解得 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性物质。当水呈酸性或中性时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 离解成 Al^{3+} 和 OH^- 离子, 而当水呈碱性 ($\text{pH} > 8$) 时离解成 H^+ 和 AlO_2^- 离子



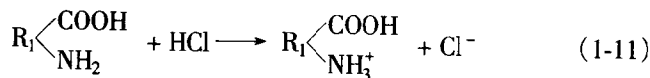
因此当 pH 值低时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶核吸附 Al^{3+} 而带正电, 当 pH 值高时吸附 AlO_2^- 而带负电。

(3) 胶体颗粒表面分子的电离 胶体颗粒表面分子和能电离的表面基团的电离作用, 能遣送一种离子到液体中去, 而使其本身带电荷。例如酸性染料(偶氮、蒽醌、酞菁等) 常含有磺酸基团与羧酸基团, 而这些基团有一部分电离



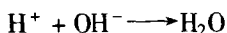
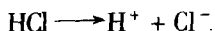
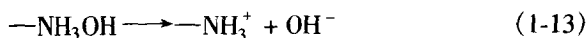
H^+ 离子进入液体而胶体颗粒保留了一 SO_3^- 和一 COO^- 而带负电。

蛋白质含有羧酸基团和氨基团。蛋白质是两性物质, 因此在酸性和碱性溶液中带不同电荷, 在酸性溶液中带正电

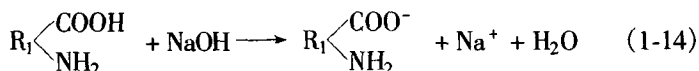


这是因为

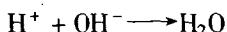
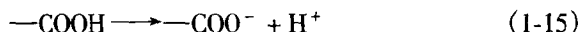




在碱性溶液中带负电



这是因为



对于两性物质，在某个 pH 值时胶体呈中性，这个 pH 值称为等电点，当 pH 值大于等电点时胶体带一种电荷，而当 pH 值小于等电点时则带相反的电荷。很多蛋白质的等电点都处在弱酸性区域 (pH = 4 ~ 5)。

细菌的原生质 (细胞物质) 主要由蛋白质组成，而且形体很小 (但比一般胶体颗粒大)，所以也带有电荷，它们在天然水中带负电。

由于胶体颗粒的带电性，当它们互相靠近时就产生排斥力，因此不能聚合。

1.2 胶体的结构

1.2.1 胶体的双电层结构

胶体分子聚合而成的胶体微粒称胶核，胶核表面吸附了某种离子 (电位形成离子) 而带有电荷。由于静电引力的作用，势必吸引了溶液中的异号离子 (反离子) 到微粒周围。这些异号离子同时受到两种力的影响：一种是微粒表面离子的静电引力，它吸引异号离子贴近微粒。另一种是异号离子本身热运动的扩散作用力以及液体对这些异号离子的溶剂化作用力，它们能使异号离子均匀散布到液相中去。这两种力综合的结果，使得靠近固体表面的异号离子的浓度较大，随着与固体表面距离的增加浓度逐渐减小，直到等于溶液中离子的平均

浓度。

双电层是指胶体微粒外面所吸附的阴、阳离子层。

固体表面吸附了电位形成离子与部分反离子，这部分反离子紧附在固体表面随微粒移动，称为束缚反离子，组成吸附层。其他部分反离子由于热运动和液体溶剂化作用而向外扩散，当微粒运动时，其与固体表面脱开而与液体一起运动，它们包围着吸附层形成扩散层，称为自由反离子。

吸附层只有几个离子的大小，约一个分子的尺寸。

由于扩散层中的反离子与胶体微粒所吸附的离子间的吸附力是很

弱的，所以微粒运动时，扩散层中大部分离子脱开微粒，这个脱开的界面称滑动面。最近的滑动面就是吸附层边界，一般情况下，滑动面在吸附层边界外，但在胶体化学中常将吸附层边界当作滑动面。

通常将胶核与吸附层合在一起称胶粒，胶粒再与扩散层组成胶团。由于胶核表面所吸附的离子总比吸附层里的反离子多，所以胶粒是带电的，而胶团是电中性的。胶核表面（固液界面）上的离子和反离子之间形成的电位称总电位，即 φ 电位，而胶核在滑动时所具有的电位（在滑动面上）是 ζ 电位。胶体的双电层与 ζ 电位如图 1-2 所示。总电位测不出来，也没有实用意义，而 ζ 电位可以用电泳或电渗的速度计算出来，在水处理的研究中 ζ 电位具有重要的意义。

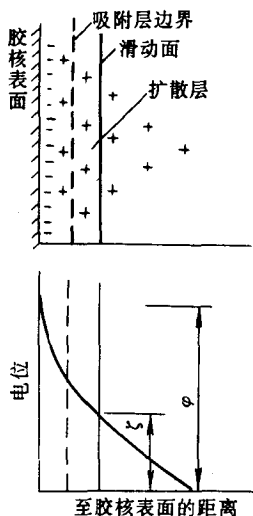


图 1-2 双电层与 ζ 电位

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DE} \quad (1-17)$$

式中 η ——液体的粘滞系数（绝对粘度）；

u ——液体的移动速度，cm/s；

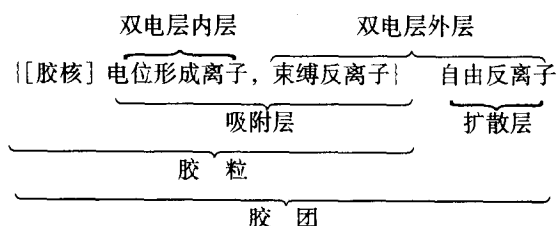
D ——液体的介电常数；

E ——两电极间单位距离的外加电位差，绝对静电单位/cm，
其中 1 绝对静电单位 = 300V。

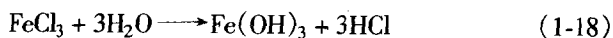
如果胶体带负电，则 ζ 电位也是负的，胶体带正电， ζ 电位也是正的。通常， ζ 电位的一般范围为 10 ~ 200mV，如氢氧化铁溶胶的 $\zeta = 56\text{mV}$ ；粘土溶胶的 $\zeta = -46.8\text{mV}$ 。

1.2.2 胶团的结构

按以上所述，可以写出胶团的结构式如下：



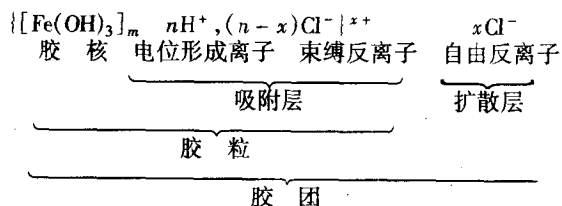
氢氧化铁是由三氯化铁水解而得



HCl 作为电解质，在水中离解



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是难溶解的晶体，它们聚合在一起形成胶核（可能有几十至几百个分子），胶核表面吸附了溶液中的一些 H^+ 离子，这部分 H^+ 离子成为电位形成离子。由于静电引力的作用，电位形成离子 H^+ 吸引了数目相同的反离子 Cl^- ，由于与胶核吸引的紧密程度不一样，反离子 Cl^- 分布在吸附层与扩散层，这样就可写出氢氧化铁胶团的结构式：



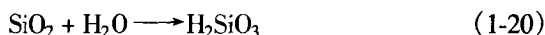
其中 m ——胶核中的分子数；

n ——被吸附在胶粒上的电位形成离子数；

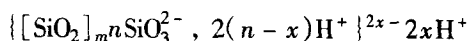
$n - x$ ——吸附层中反离子数；

x ——扩散层内的自由反离子数。

以硅酸溶胶为例，二氧化硅分子组成的胶核表面上某些 SiO_2 已如上述与水作用生成硅酸分子



硅酸是个弱电解质，电离后形成 H^+ 与 SiO_3^{2-} ， SiO_2 胶核首先吸附有共同成分的 SiO_3^{2-} ，使表面带负电，再吸引 H^+ 组成胶团



1.2.3 憎水胶体和亲水胶体

(1) 憎水胶体 在吸附层中离子直接与胶核接触，水分子不直接接触胶核的胶体称憎水胶体，即胶核与水分子之间缺乏亲和性。一般无机物的胶体颗粒，如氢氧化铝、氢氧化铁、二氧化硅等都属这一类。憎水胶体具有双电层，其厚度是决定胶体是否稳定的主要因素。

(2) 亲水胶体 胶体微粒直接吸附水分子的胶体称亲水胶体，即胶核与水分子之间有亲和性。亲水胶体的颗粒绝大多数都是分子量很大的高分子化合物或高聚物，它们的分子量从几万到几十万，甚至达几百万。一个有机物高分子往往就是一个胶体颗粒，它们的分子结构具有复杂的形式，如线型、平面型、立体型等。亲水胶体直接吸附水分子是由于颗粒表面存在某些极性基团（如 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{NH}_2$ 等）而引起的。这些基团的电荷分布都是不均匀的，在一端带有较多的正电荷或负电荷，所以称极性基团。极性基团能吸引许多极性水分子，以蛋白质为例，蛋白质分子量可达 10000 ~ 300000 以上，它的一个分子就相当于一个胶体微粒。蛋白质分子上有许多 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 的极性基团，由于溶解和吸附的作用也能产生带负电的 $-\text{COO}^-$ 的部位和带正电的 $-\text{NH}_3^+$ 的部位，同样会吸引很多水分子，就使蛋白质外围包上一层水壳，这层水壳与蛋白质胶核便组成了蛋白质胶团。这层水壳也和胶体微粒一起移动，滑动面就是水壳的表面。亲水胶体的水壳厚度是决定胶体是否稳定的主要因素。

与憎水胶体相比,亲水胶体有两点显著不同的地方。一是亲水胶体吸附了大量水,而憎水胶体颗粒表面至多仅吸附了一层水分子,水量微不足道;二是亲水胶体能够在吸水并自动分散形成胶体溶液后,可以脱水回复成原来的微粒,并可再吸水重新分散于水中形成胶体溶液。而憎水胶体则不具有这种性质,它们的分散须借外力的作用,脱水后也不能重新自然地分散于水中。亲水胶体也称为可逆胶体,憎水胶体也称为不可逆胶体。亲水胶体保持分散的能力,即稳定性,也比憎水胶体高。

1.3 胶体的稳定性及其凝聚

1.3.1 胶体的稳定性

胶体颗粒不断地保持分散悬浮状态的特性称为胶体的稳定性。胶体稳定的原因主要有三点。

(1) 胶体的动力稳定性 胶体颗粒很小,布朗运动较强,能够克服重力影响不下沉,因而均匀地分散在溶液中,这个性质称为动力稳定性。它主要与分散度有关,分散度越大,胶粒越小,布朗运动越强烈,颗粒越不容易下沉。其次是与分散介质粘度有关,分散介质粘度越大,胶粒与分散介质密度差越小,越不容易下沉,保持胶体稳定存在。

(2) 胶体的带电稳定性 胶体的稳定性可从两个颗粒相碰时相互作用的作用力来分析。按照库仑定律,两个带同样电荷的颗粒之间有静电斥力,它与颗粒间距离的平方成反比,相互越接近,斥力越大。两个颗粒表面分子间还存在一个称为范德华力的吸引力,其大小与分子间距离的6次方成反比。这两种力的合力决定着胶体微粒是否稳定。可以分别计算这两种力,然后加起来得出合力的大小。当距离很近时,由于范德华力占优势,合力为吸力,两个颗粒可以互相吸住,胶体失去稳定性。当距离较远时,库仑斥力占优势,合力将为斥力,颗粒间互相排斥,胶体将保持稳定性。图 1-3 表示出颗粒间的作用能量与距离的关系。图中的数值系按以下条件计算:两个胶体微粒的直径皆为 $2\mu\text{m}$;水中电解质 NaCl 的浓度为 10^{-3}mol/L ;水温 25°C ;与之相

应的颗粒表面电位为 25mV。图中以能量来表示颗粒间相互作用力，以 KT 为单位，其中 K 为 Boltzmann 常数， T 为绝对温度， $1KT = 1.3 \times 10^{-23} \times (273 + 25) = 4.1 \times 10^{-21} \text{J}$ 。

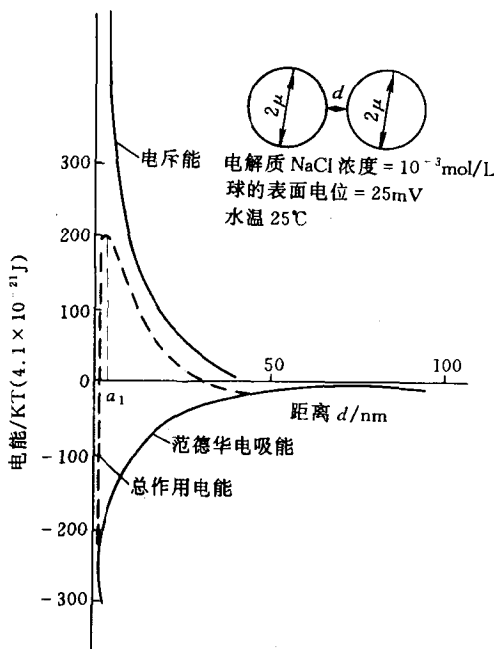


图 1-3 颗粒间的作用能量与距离的关系

从图 1-3 可看出，当两个胶体颗粒表面的距离 d 约大于 3nm 时，两个颗粒总是处于相斥状态。对憎水胶体颗粒来说，相碰时它们的胶核表面间隔着两个滑动面内的离子层厚度，使颗粒总处于相斥的状态，这就是憎水胶体保持稳定性的根源。对亲水胶体来说，相碰时胶粒间隔两个水壳厚度，使胶粒不能靠近而保持稳定。

(3) 溶剂化作用 实际上胶粒和反离子都能与周围的水分子发生水化作用，形成一层水化壳，这样既可降低胶粒表面的比表面自由焓，又增加了胶粒的稳定性。同时，在吸附层和扩散层的离子也是水化的，在胶粒周围形成了水化层。实验证明，水化层具有定向排列结