

絮凝原理

常 青
傅金镒 编 著
酆兆龙

兰州大学出版社

絮凝原理

常 青 傅金镒 邴兆龙 编著

兰州大学出版社

(甘)新登字第 08 号

絮凝原理

常 青 傅金镒 郇兆龙 编著

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

兰州人民印刷厂印刷	甘肃省新华书店发行
开本:850×1168 毫米 1/32	印张:12.5
1993 年 11 月第 1 版	1993 年 11 月第 1 次印刷
字数:306 千字	印数:1—1000 册

| ISBN7-311-00659-7/O·90 | 定价:9.50 元 |

前 言

絮凝本是胶体科学中的重要原理之一。它被应用于许多生产部门中,已有悠久的历史。在水处理生产实际中,它成为重要方法之一或基本单元操作之一。近年来,由于水资源的短缺和水污染的日益严重,絮凝方法在给水处理和废水处理中得到了更加广泛的应用,从而也获得了更为迅速的发展。例如,在絮凝机理的研究和新型絮凝剂的研制方面已取得了长足的进步。由于实践发展的需要,絮凝的理论和应用已得到了广大给水排水,环境保护工程技术人员和胶体化学家的普遍关注。

但是,迄今为止在水处理的絮凝科学方面,国内尚无一本系统深入且有实用性的专门著作出版,国外几乎亦是如此。许多这方面的知识多散见于各种书刊和资料中。原因之一可能是,这一课题所涉及的科学门类较多,如胶体化学、流体力学、水处理工艺及物理化学、无机化学和有机化学等等。研究者往往是从各自的领域去认识其中的某个方面。笔者多年来在兰州铁道学院和兰州市自来水公司从事教学、科研和生产,在此基础上,对絮凝科学的各方面知识作了归纳和总结,写成了这本《絮凝原理》,着重从物理化学、流体力学等与水处理工艺的结合上,系统全面地论述了絮凝科学的理论及应用原理,基本上反映了这一领域的现状和发展水平,既有一定的理论深度,又有一定的实用性,因而对各类读者都有一定的参考价值。

由于絮凝科学所涉及的学科门类众多,内容十分繁杂,而我们

的水平和学识有限,书中难免会有错误和不当之处,敬请读者批评指正。

兰州市自来水公司对本书的出版提供了大力的帮助,在此表示衷心的感谢。并以此书献给兰州市自来水公司及一切关心水处理技术和絮凝科学的同行们。希望它能有助于读者更好的理解絮凝问题,以利于絮凝科学进一步发展。

作 者

1992 年 10 月于兰州

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、沉降平衡和沉降速度	(1)
二、沉降稳定性和聚合稳定性的破坏	(3)
三、絮凝与水处理	(4)
第二章 胶体表面电化学	(7)
一、表面电荷的来源	(7)
1. 粘土矿物的同晶代换	(7)
2. 氧化物矿的酸碱行为	(9)
3. 腐植质的两性特征	(10)
4. 表面专属化学作用	(12)
5. 有机物的电离	(13)
二、双电层的形成及双电层模型	(17)
1. Helmholtz 平板电容器模型	(21)
2. Gouy—Chapman 扩散双电层模型	(21)
3. Stern 模型	(27)
4. 热力学电位与电动电位	(36)
5. 双电层电容	(40)
6. 恒定电荷与恒定电位	(40)
7. 双电层中的离子交换	(42)
三、胶体的稳定性——DLVO 理论	(44)

1. 微粒间的 Van der Waals 吸引能	(44)
2. 双电层间的静电排斥作用能	(46)
3. 微粒间的总相互作用能	(50)
4. 临界聚沉浓度	(53)
第三章 絮凝动力学	(57)
一、快速絮凝	(57)
1. 异向絮凝	(57)
2. 同向絮凝	(61)
3. 异向絮凝与同向絮凝的比较	(70)
二、慢速絮凝	(72)
三、絮凝动力学的进一步讨论	(75)
1. 絮体毯絮凝	(75)
2. 差速沉降絮凝	(76)
3. 絮凝的多级串联	(78)
4. 颗粒粒度对絮凝速度的影响	(82)
5. 粒度分布函数	(85)
四、絮凝的流体动力学问题	(91)
1. 微粒间的流体动力作用	(91)
2. 湍流情形	(100)
3. 絮体的破碎	(105)
五、影响絮凝效率的动力学因素	(109)
六、第二絮凝理论	(110)
第四章 无机物的絮凝作用	(116)
一、溶液中的离子	(116)
二、无机盐对胶体稳定性的影响	(118)
1. 压缩扩散层厚度并降低 ζ 电位	(118)
2. 专属作用	(122)
3. 卷扫絮凝	(124)
三、铝盐和铁盐	(124)
1. 铝盐的水溶液化学与絮凝的设计操作图	(124)

2. 铁(Ⅲ)盐的水溶液化学与絮凝的设计操作图	(137)
3. 原水碱度的影响	(141)
4. 铝盐及铁(Ⅲ)盐储备溶液	(141)
5. 铝盐与铁(Ⅲ)盐的比较	(144)
6. 无机盐絮凝剂产品标准	(147)
四、无机高分子絮凝剂“聚合铝”和“聚合铁”	(150)
1. 聚合铝的基本形态	(150)
2. 聚合铝的碱化度和 pH 值	(153)
3. 聚合铝的各种制备方法及产品标准	(156)
4. 聚合铝特性指标的分析测定	(164)
5. 聚合铝的絮凝效果实例	(168)
6. 聚合铁的形态、制备及应用	(172)
五、循环使用的絮凝剂——碳酸镁	(175)
1. 概述	(175)
2. 基本工艺流程和化学反应	(176)
3. 特点	(178)
六、活化硅酸的助凝作用	(179)
1. 活化硅酸的助凝机理	(179)
2. 活化条件的控制	(181)
3. 使用活化硅酸的经验和效果	(182)
七、锌盐絮凝剂	(183)
八、其他助凝剂	(184)
九、投药方式的影响	(185)
十、水温的影响	(186)
十一、电絮凝	(186)
1. 电絮凝的原理	(186)
2. 电絮凝水净化装置	(188)
3. 电絮凝法应用举例	(192)
4. 电絮凝法与药剂法的比较	(193)
第五章 有机高分子聚合物的絮凝作用	(195)

一、聚合物对胶体稳定性的影响	(195)
1. 聚合物对胶体稳定性的增强	(195)
2. 聚合物对胶体稳定性的减弱	(204)
3. 高分子在微粒表面上的吸附——有机高分子絮凝机理的 进一步讨论	(212)
4. 聚合物絮凝的动力学	(218)
二、有机高分子絮凝剂	(220)
1. 人工合成的有机高分子絮凝剂	(222)
2. 聚丙烯酰胺类有机高分子絮凝剂	(250)
3. 天然有机高分子絮凝剂	(256)
4. 各类有机高分子絮凝剂的性能及应用	(260)
5. 有机高分子絮凝剂与无机高分子絮凝剂的比较及选择 ...	(267)
第六章 絮凝实验方法	(270)
一、基本方法——基本理论的研究	(270)
1. 粒子计数法	(271)
2. 光学计数法	(273)
二、浓分散体系的实验方法	(274)
1. 以沉降为基础的实验	(276)
2. 以透过性为基础的实验	(279)
3. 絮体强度及其实验	(286)
4. 沉降污泥的体积	(290)
5. 脱水实验	(294)
三、稀分散体系的实验方法	(296)
1. 异向絮凝实验	(296)
2. 同向絮凝——容器实验(Jar Testing)	(297)
3. Couette 絮凝器	(306)
4. 实验室其他絮凝器	(311)
5. 对 Coulter 计数器分析数据的讨论	(314)
6. 电泳滴度的测定	(316)
7. 表面电荷量的测定——胶体滴定法	(321)

8. 浑浊度的测量	(323)
9. 色度的测定	(325)
10. 有机物及 THM 母体的间接测定	(326)
第七章 絮凝的特殊应用与效能	(328)
一、污泥脱水	(328)
1. 利用无机絮凝剂调理污泥	(328)
2. 利用有机高分子絮凝剂调理污泥	(332)
3. 有机高分子絮凝剂与无机盐絮凝剂的联合应用	(342)
二、高浊度水处理中的絮凝	(343)
1. 高浊度水的沉降特性	(343)
2. 高浊度水的絮凝	(347)
3. 聚丙烯酰胺溶液的配制	(347)
4. 聚丙烯酰胺溶液的投加	(351)
三、水中有机物的絮凝去除	(354)
1. 生活污水及工业废水中有机物的絮凝去除	(354)
2. 天然水中有机物的絮凝去除	(357)
四、絮凝的卫生效果	(366)
1. 絮凝沉淀去除水中致病微生物	(366)
2. 絮凝沉淀去除水中放射性物质	(368)
3. 絮凝沉淀去除水中重金属离子	(370)
第八章 处理方案的选择	(374)
第九章 絮凝的科学前沿	(377)
一、模拟方面	(377)
二、描述性工作	(378)
三、最佳过程设计	(378)
四、絮凝剂品种的开发	(379)
主要参考文献	(381)

第一章 绪 论

一、沉降平衡和沉降速度

悬浮于流体中的固体颗粒在重力作用下与流体分离的过程称为沉降,但对于分散度较高的物系,因为布朗运动所引起的扩散作用与沉降的方向相反,所以扩散成了沉降的阻碍因素。粒子越小,这种影响就越显著。当沉降速度与扩散速度相等时,物系就达到平衡状态,这种现象称为沉降平衡。

1910年,贝林根据上述思想推导出了一个公式,并进一步证实了这个公式的正确性。现介绍如下:

若 N_1 表示在 X_1 高度截面内的粒子浓度, N_2 表示在 X_2 高度截面内粒子的浓度(如图 1-1 所示), ρ 表示胶粒密度, ρ_0 表示分散介质密度, r 表示粒子半径, g 表示重力加速度, L 为阿佛加德罗常数,则在沉降达平衡时,胶体粒子的浓度随高度的分布符合下列规律:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)gL(X_1 - X_2)\frac{1}{RT}\right] \quad (1-1)$$

此式被称为高度分布定律,由它可以看出,粒子的分布在下部较浓而在上部较稀,且粒子质量越大,其浓度随高度的变化亦越大。通常的分散系往往含有各种大小不同的粒子,这称为多分散系,当这类物系达沉降平衡时,上部粒子的平均大小要比底部粒子小,换言之

之,较大粒子的平衡位置将低于较小粒子的平衡位置。

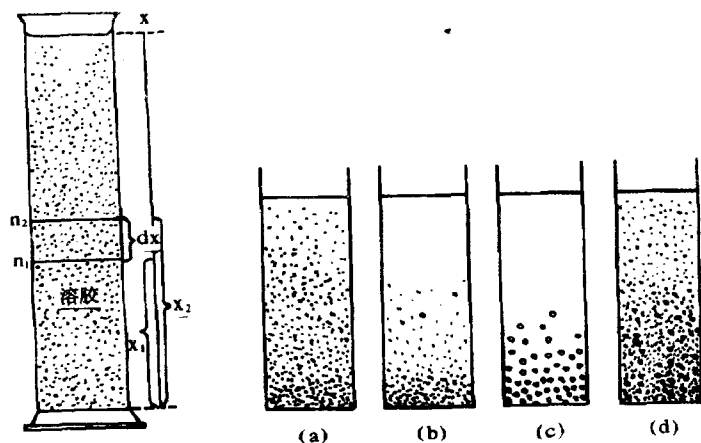


图 1-1 粒子高度分布定律

(a)、(b)、(c): 不同分散度的单(级)

分散溶胶中的沉降平衡; (d): 由(a)、(b)、(c)

三种溶胶所组成的多(级)分散溶胶中的沉降平衡。

实际上,由于高度分散的溶胶微粒很小,达到平衡的时间将非常长,而且在通常条件下,由温度所引起的对流也阻止了平衡的建立,所以我们很难看到高分散度溶胶的沉降平衡。

球形粒子在液体中的沉降速度可由 Stocks 公式求出。

$$V = \frac{2}{9\eta} g \cdot r^2 (\rho - \rho_0) \quad (1-2)$$

式中 V 为微粒的沉降速度, η 为液体的动力粘度系数,其他符号同式(1-1)。这说明球形粒子在介质中下降的速度与球体半径的平方成正比,与液体的粘度系数成反比。在水温为 20°C , 水中悬浊物粒径为 0.005mm , 密度为 2.65 时,利用 Stocks 定律可算出,该微粒下沉 10cm 所需的时间长达 1 小时 14 分 30 秒,可见是很缓慢的。表 1-1 为不同粒径之颗粒物在水温为 10°C 时的沉降特性。从该

表可以看出,当颗粒粒径在 0.05~0.1mm 以上时,借助自然沉降的方法可以使之与分散介质分离而被除去。而粒径小于上述值的颗粒物由于其沉降速度极慢,单靠其本身,自然沉降已无实际意义。在此情况下当须破坏其聚合稳定性使微粒相互聚合而变大,从而导致沉降稳定性的破坏,实现微粒与介质的分离。

表 1—1 颗粒沉降特性表

粒径 (mm)	粒度 分类	水温 10℃ 时沉降速度 (mm/s)		雷诺数	适用 公式
		理论值	实用推荐值		
>2	砾砂	>314	>205	480	紊流区
2	极粗砂	314	205		过渡区
1	粗砂	167	--		过渡区
0.1	细砂	7.5	4.97	0.575	层流区
0.01	粉砂	7.5×10^{-2}	5.14×10^{-2}	0.575×10^{-2}	层流区
0.001	粘土粒	7.5×10^{-4}	5.14×10^{-4}	0.575×10^{-4}	层流区
0.0001	粘土粒	2.7×10^{-6}			

注:表中沉降速度理论值,按球体颗粒计算得出,而实用推荐值则是对颗粒实际形状影响的较正值

二、沉降稳定性与聚合稳定性的破坏

液体分散介质中的微粒由于布朗运动和沉降速度极小而具有沉降稳定性,而微粒因带有表面电荷相互排斥而具有聚合稳定性,由上述分析可知,欲破坏体系的沉降稳定性,需首先破坏其聚合稳定性。聚合稳定性的破坏则会导致体系沉降稳定性的破坏。

聚合稳定性的破坏一般可通过两种机理:一种是通过克服微粒间静电斥力后由 Van der Waals 引力引起微粒的相互聚结长大,这被称为凝聚(coagulation)。另一种是由线型的高分子化合物在微

粒间“架桥”联接而引起微粒的聚结,这被称为絮凝(flocculation)。凝聚和絮凝可分别用以下简图表示:

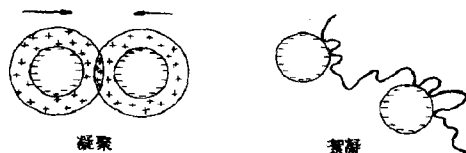


图 1-2 凝聚与絮凝

目前尚无一个恰当的名词兼有凝聚和絮凝两种含意,习惯上有时用“混凝”,有时用“絮凝”,为方便起见,本书采用“絮凝”一词来代表以上两种机理,即包含以上两种含意。

事实上凝聚和絮凝作用发生的机理非常复杂,影响因素众多,与之有关的学科也是门类繁多,如胶体化学、无机化学、有机化学、流体力学、高分子物理等。絮凝作用的完成往往是多种机理协同作用的结果。

絮凝科学在水和废水处理中的应用,已有悠久的历史,业已形成了内容十分丰富,原理十分复杂,体系十分庞大的一门学科。

三、絮凝在水和废水处理中的应用

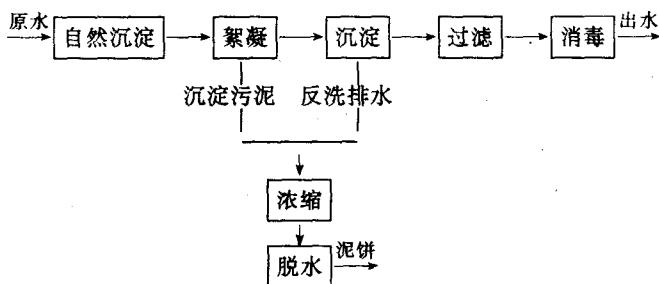


图 1-3 典型给水处理流程

给水处理包括生活用水和工业用水的处理,它以地表水或地下水为原水,经过处理以分别达到适合于生活用水或工业用水的水质要求,典型的给水处理流程如图 1—3 所示。但是,根据原水水质和用水的不同要求,以上流程中某些单元操作有时可以省去,例如当工业冷却用水的水质仅要求悬浮物含量低于 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时,在河水含砂量不高的情况下,只需要经过自然沉淀就可达到要求。但在河水含砂量较高的情况下,就可能要采取自然沉淀和絮凝沉淀两步处理,才能满足水质要求。在此处理流程中占有重要地位的絮凝操作的目的不仅仅是除去致浊物质,而且将赋予浊质粒子在后续过滤操作中能截留于砂层之间的性能。

工业废水及生活污水的处理一般采用物理、化学或生物方法,或几种方法的配合使用以除去废水和污水中的有害物质,其各种步骤可以划分为一级,二级和三级处理。一级处理可由筛滤、重力沉降和浮选等方法串联组成,以除去废水或污水中粒径大于 $100\mu\text{m}$ 的粗大颗粒物,一级处理实际上为二级处理的预处理。二级处理常采用生物法及絮凝法,生物法主要是除去一级处理后水中的有机物,而絮凝法主要是用来去除一级处理后水中的无机悬浮物或低浓度的有机物。经过二级处理后的水一般可以达到农业灌溉标准和废水排放标准。但水中还存留一定的悬浮物,生物不能分解的溶解性有机物、溶解性无机物和氮磷等藻类增殖营养物,并含有病毒和细菌,因而不能满足较高的排放标准。如排入流量较小稀释能力较差的河流就会引起污染。也不能用作自来水、工业用水的补给水,这就需要进行三级处理,三级处理可以采用许多物理和化学方法。如曝气、吸附、絮凝、沉淀、离子交换、电渗析、反渗透、氯消毒等,而其中最为重要的方法是絮凝沉淀和砂滤。经此处理,大至可达到:悬浮固体 $2\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、BOD $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、COD $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 等等。如果再进一步用其他方法处理就可以达到理想的水质。

从上述可见无论是在给水处理中还是在废水处理中,絮凝方

法均为重要的单元操作之一,占有重要的地位,往往是必不可少的手段。作为单元操作之一,絮凝的效能会受到前处理的影响,同时会对后续处理的效果产生重要影响,因而研究絮凝方法,提高絮凝效能对提高整个水处理的效能具有重要的意义。

第二章 胶体表面电化学

一、胶体表面电荷的来源

众所周知,胶体表面带有电荷。概括地讲,分散颗粒表面的电荷是由于离子在颗粒和周围溶液间的不平衡分布所造成。此种电荷不平衡分布的原因,因颗粒性质的不同而不同,常见的有如下几种:

1. 粘土矿物的同晶代换

天然水中的无机悬浮物和胶体微粒大多来自土壤中的粘土矿物,它们是铝或镁的硅酸盐晶体,由 SiO_2 四面体和 $4[\text{AlO}_2(\text{OH})]$ 的八面体层通过共用氧原子联接而成为板层结构。图 2-1 中 a 为叶腊石的三层板结构。两片四面体层之间结合了一层八面体层。这三层有如夹心面包为一板片,板与板之间结合较为松动。b 为高岭土的双层板结构,由一片四面体层和一片八面体层构成。其中八面体层中的 OH 比叶腊石结构中要多,靠上面的 4 个 O 换成了 4 个 (OH),故很容易与另外的双层板的四面体层中的 O 形成氢键,于是板板联合成多板片。

粘土矿物多数有异价离子的同晶代换,在四面体层中的 Si (IV) 若被 Mg (II)、Fe (II)、Zn (II) 等置换,板片上就会有负电荷过剩。在图 2-2 白云母的晶体结构中,每一四面体层中有 $\frac{1}{4}\text{Si}$ (IV) 被 Al (III) 置换,因而负电荷过剩,结果在板与板之间吸附了一层