



常 青 编著

水处理絮凝学

第二版



化学工业出版社

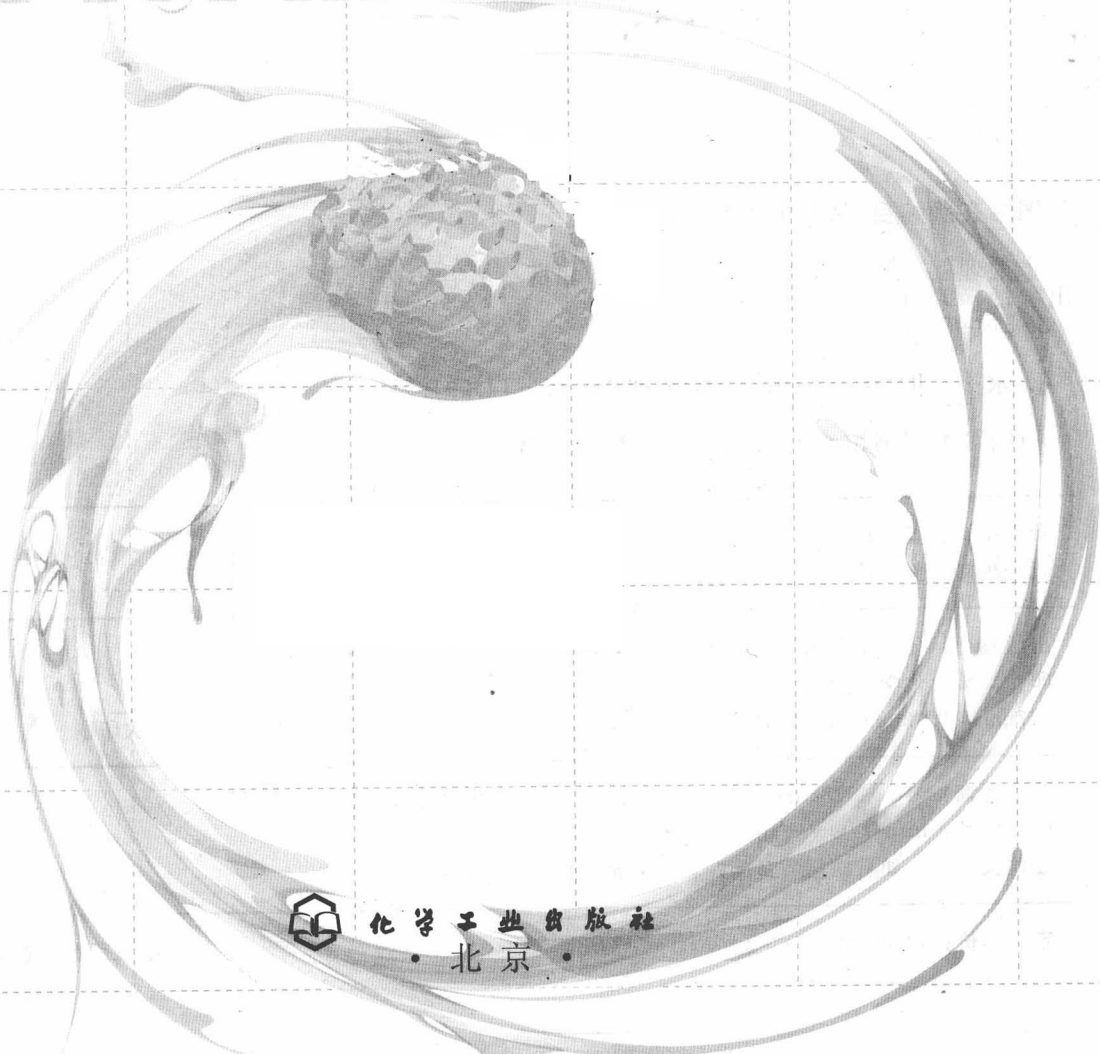


常 青 编著

水处理絮凝学

SHUICHULI
XUNINGXUE

第二版



化学工业出版社
· 北 京 ·

致 谢

本书的出版得到了教育部长江学者和创新团队发展计划（IRT0966）及国家自然科学基金项目（50878102）的资助，作者谨此致以衷心的感谢。

第二版前言

絮凝本是胶体化学的重要原理之一，它被应用于许多生产部门，已有悠久的历史。在水处理生产中，絮凝法常作为重要的方法之一或基本单元操作之一而被广泛应用。近年来，由于广大人民群众和国民经济各部门对用水的水质、水量的要求不断提高，以及我国可持续发展战略和环境保护政策的实施，絮凝法无论在给水处理中还是在废水处理中均得到了更加广泛的应用，受到了广大给水排水、环境工程、化学化工、石油、冶金、电力等许多领域的工程技术人员和胶体科学研究人员的普遍关注，从而也获得了更为迅速的发展。在此形势下，适时地总结絮凝科学的现状和近年来的研究成果，使之更好地服务于水处理实践，是作者编写本书的目的之一。

水处理絮凝科学虽然经历了长久的发展历史，但深入、完整、系统地介绍该领域知识的书籍尚不多见。许多知识常散见于各种书刊和资料中，或作为水处理技术专著或胶体科学专著中的章节，往往阐述的角度和侧重点各不相同，因此，多方面综合絮凝科学的知识和成果，使之发展为一门独立的专门学科——水处理絮凝学，是作者编写本书的目的之二。

以往的作者往往是从各自的专业去介绍水处理絮凝方面的知识。化学家常侧重于胶体化学的理论及絮凝剂品种的合成方法，工程师则侧重于水处理工艺及设备的阐述；化学家可能由于不太熟悉水处理工程而无法使自己的理论更加符合实际，工程师则可能由于对胶体科学理解不够，而不能准确把握絮凝的作用、适用范围及应用方法，各自都有片面性。鉴于此，为二者提供一个结合点是作者编写本书的目的之三。

三十年前，汤鸿霄院士将作者引入了絮凝的科学殿堂，并给予了许多悉心的指导和教诲。自此作者便潜心致力于水处理絮凝科学的学习和研究。多年的积累使作者得以完成本书。本书所涉及的许多内容来自作者及其合作者以往的研究成果，他们是王武权、陈野、王红宇、田秉晖、于明泉、郝学奎、王刚、刁静茹、章敏、王娟、徐敏、张翠玲、韦俊、张文杰等，谨此对汤院士及合作者们一并表示诚挚的谢意。

兰州交通大学对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此也表示衷心的感谢。

作者在胶体化学理论及工程实际方面的知识和水平有限，书中难免会有一些疏漏和不当之处，敬请读者提出批评指正。

编著者

2011年1月于兰州

第一版前言

絮凝本是胶体化学的重要原理之一，它被应用于许多生产部门，已有悠久的历史。在水处理生产中，絮凝法常作为重要的方法或基本单元操作之一而被广泛应用。近年来，由于广大人民群众和国民经济各部门对用水的水质、水量的要求不断提高，以及我国可持续发展战略和环境保护政策的实施，絮凝法无论在给水处理中还是在废水处理中均得到了更加广泛的应用，受到了广大给水排水、环境工程、化学化工、石油、冶金、电力等许多领域的工程技术人员和胶体科学研究人员的普遍关注，从而也获得了更为迅速的发展。在此形势下，适时地总结絮凝科学的现状和近年来的研究成果，使之更好地服务于水处理实践，是作者编写本书的目的之一。

水处理絮凝科学虽然经历了长久的发展历史，但深入、完整、系统地介绍该方面知识的书籍尚不多见。许多知识常散见于各种书刊和资料中，或作为水处理技术专著或胶体科学专著中的章节之一，往往阐述的角度和侧重点各不相同，因此，多方综合絮凝科学的知识 and 成果，使之发展为一门独立的专门学科——水处理絮凝学，是作者编写本书的目的之二。

以往的作者往往是从各自的专业去介绍水处理絮凝方面的知识。化学家常侧重于胶体化学的理论及絮凝剂品种的合成方法，工程师则侧重于水处理工艺及设备的阐述；化学家可能由于不太熟悉水处理工程而无法使自己的理论更加符合实际，工程师则可能由于对胶体科学的理解不够，而不能准确把握絮凝的作用、适用范围及应用方法，各自都有片面性。鉴于此，为二者提供一个结合点是作者编写本书的目的之三。

二十多年前，汤鸿霄院士将作者引入了絮凝的科学殿堂，并给予许多悉心的指导和教诲。从那以后作者便潜心致力于水处理絮凝科学的学习和研究。二十多年的积累使作者得以有条件完成本书的编写，本书所涉及的许多内容来自作者及其合作者以往的研究成果，他们是王武权、陈野、王红宇、田秉晖等，谨此一并表示诚挚的谢意。

兰州铁道学院对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此也表示衷心的感谢。

作者在化学理论及工程实际方面的知识和水平有限，书中难免会有一些错误和不当之处，敬请读者提出批评指正。

编著者

2002年12月于兰州

目 录

第一章 絮凝与水处理	1
一、分散体系与胶体分散体系	1
二、沉降速度与 Stokes 公式	1
三、沉降平衡和高度分布定律	3
四、沉降稳定性与聚结稳定性的破坏	3
五、絮凝在水处理中的地位和作用	4
第二章 胶体表面电化学	6
第一节 胶体表面电荷的来源	6
一、铝硅酸盐矿的同晶代换	6
二、水合氧化物矿的电离与吸附	6
三、表面专属化学作用	7
四、腐殖质的电离与吸附	8
五、蛋白质的两性特征	9
第二节 动电现象	10
一、电泳	10
二、电渗	10
三、流动电位	10
四、沉降电位	11
第三节 双电层模型	11
一、Helmholtz 平板电容器模型	11
二、Gouy-Chapman 扩散双电层模型	12
三、Stern 模型	14
第四节 动电现象的理论解释及实验研究	18
一、电渗的理论及实验	18
二、电泳的理论及实验	21
三、流动电位的理论及实验	24
四、沉降电位的理论及实验	24
第五节 胶体的稳定性与聚沉	25
一、微粒间的 van der Waals 吸引能	25
二、双电层的排斥作用能	26
三、微粒间的总相互作用能	27
四、临界聚沉浓度	28
第三章 絮凝动力学	30
第一节 快速絮凝	30
一、异向絮凝	30
二、同向絮凝	32
三、同向絮凝速度与异向絮凝速度的比较	39

第二节 慢速絮凝	40
第三节 特殊形式絮凝的动力学	42
一、絮体毯絮凝 (Floc Blanket Flocculation)	42
二、差速沉降絮凝	42
三、絮凝的多级串联	43
四、颗粒粒度对絮凝速度的影响	46
五、天然水体和水处理中絮凝沉淀的统一动力学观	48
第四章 絮凝剂及其效能	49
第一节 无机盐类絮凝剂	49
一、无机盐絮凝作用机理	49
二、铝 (Ⅲ) 盐的水溶液化学及絮凝的设计操作图	51
三、铁 (Ⅲ) 盐的水溶液化学及絮凝的设计操作图	58
四、铝 (Ⅲ) 盐和铁 (Ⅲ) 盐的储备溶液的化学组成及其对絮凝效果的影响	60
五、碱度-影响铝 (Ⅲ) 盐和铁 (Ⅲ) 盐絮凝效果的重要因素	61
六、铝 (Ⅲ) 盐和铁 (Ⅲ) 盐的性能比较	62
七、主要铝盐和铁盐絮凝剂的生产原理及检测方法	63
八、其他无机盐絮凝剂	66
第二节 无机高分子絮凝剂	67
一、聚合铝	67
二、聚合氯化铝的制作方法	76
三、聚合氯化铝的质量标准和检测方法	94
四、聚合铁	104
五、聚合硫酸铁的制作方法	104
六、聚合硫酸铁的质量标准和检测方法	109
七、聚合氯化铁的实验室制备及絮凝效能	117
八、聚硅酸及聚硅酸盐复合絮凝剂	118
第三节 有机高分子絮凝剂	121
一、有机高分子聚合物对胶体的稳定作用	121
二、有机高分子絮凝剂对胶体的絮凝作用	125
三、高分子絮凝动力学	132
四、常用有机高分子絮凝剂	133
五、聚丙烯酰胺类有机高分子絮凝剂	136
六、聚丙烯酰胺的质量标准和检测方法	142
七、淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物絮凝剂	152
八、聚二甲基二烯丙基氯化铵类絮凝剂	156
九、聚乙烯亚胺絮凝剂	158
十、壳聚糖及其衍生物絮凝剂	158
十一、其他人工合成的有机高分子絮凝剂	161
十二、无机高分子絮凝剂与有机高分子絮凝剂性能的比较	163
第四节 微生物絮凝剂	163
一、微生物絮凝剂的絮凝机理	164
二、微生物絮凝剂的种类	164

三、微生物絮凝剂产生菌的筛选和微生物絮凝剂产品的提取	165
第五章 絮凝的实验方法	166
第一节 基本方法与基本理论	166
一、粒子计数法	166
二、光学计数法	167
三、絮体的分形维数	167
第二节 稀分散体系的实验方法	170
一、异向絮凝实验	170
二、同向絮凝实验	170
三、絮凝实验中的有关测定	174
第三节 浓分散体系的实验方法	181
一、沉降实验	182
二、透过性及其测定	183
三、再过滤速度及其测定	185
四、毛吸时间 (CST) 及其测定	185
五、絮体强度及其实验	186
六、沉降污泥的体积及脱水实验	188
第六章 絮凝的工艺与设备	191
第一节 药液制备及计量投加设备的主要形式	191
一、药液的制备	191
二、药剂的投加	192
三、絮凝剂投加量的控制	193
第二节 混合器的主要形式和参数	197
一、水泵混合	198
二、管道混合	198
三、压力式多孔隔板混合器	198
四、涡流式混合器	199
五、桨板式机械混合器	199
六、射流混合	200
第三节 反应器的主要形式和参数	202
一、涡流式反应池	202
二、隔板反应池和折板反应器	203
三、旋流式反应池	205
四、机械反应池	205
五、栅条、网格式反应池	207
六、穿孔旋流反应池	208
第四节 澄清器 (池) 概述	209
一、机械加速澄清池	209
二、水力循环澄清池	210
三、脉冲澄清池	210
四、高速脉冲澄清池	211
五、悬浮澄清池	212

六、加砂澄清池	212
七、旋流反应净化器	214
第五节 电絮凝	215
一、电絮凝的原理	215
二、电絮凝水净化装置	216
三、电絮凝法在废水处理中的应用	218
四、电絮凝与药剂絮凝法的比较	218
第六节 直接过滤中的絮凝作用	219
一、直接过滤工艺的提出与发展	219
二、直接过滤的机理	219
三、直接过滤的分类	220
四、直接过滤工艺的优缺点及应用	220
第七章 高浊度水絮凝	221
第一节 高浊度水的沉降特性	221
一、自由沉淀	221
二、约制沉淀	221
三、压挤沉淀	221
第二节 高浊度水的絮凝方法	222
一、聚丙烯酰胺投加液的浓度	222
二、聚丙烯酰胺的投加剂量	223
三、分步投药	225
第八章 絮凝的其他功效	227
第一节 絮凝去除水中的有机物	227
一、生活污水和工业废水中有机物的去除	227
二、天然水中的有机物的去除	228
第二节 絮凝的卫生效果	233
一、絮凝沉淀去除水中致病微生物	233
二、絮凝沉淀去除水中放射性物质	234
三、絮凝去除水中重金属离子	235
第三节 污泥脱水	249
一、利用无机絮凝剂调理污泥	249
二、利用有机高分子絮凝剂调理污泥	250
三、无机盐絮凝剂与有机高分子絮凝剂联合用于调理污泥	255
第四节 絮凝科学的进展与研究	255
参考文献	257

第一章 絮凝与水处理

一、分散体系与胶体分散体系

把一种物质分散在另一种物质中所形成的体系被称为分散体系，前者称为分散质，而后者则称为分散剂。例如把氯化钠溶解于水中，就形成一种分散体系，其中氯化钠为分散质，而水为分散剂。分散质被分散后可形成大小不等的微粒，微粒越小，分散度越高。根据其微粒的尺度又将分散体系分为三种类型，即真溶液、胶体分散体系、悬浊体系，如图 1.1 所示。当微粒的粒径小于 1nm 时，体系为真溶液；大于 1000nm 时为悬浊体系；介于 1~1000nm 之间时为胶体分散体系。由此可见，决定分散体系类型的唯一标准仅仅是分散质微粒的粒径，并无其他条件。把氯化钠分散于水，得到真溶液，但当氯化钠分散于酒精时却得到胶体分散体系。这说明上述不同类型的分散体系只是物质的不同存在形式，其间是可以相互转化的。

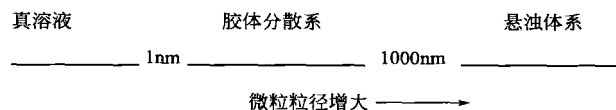


图 1.1 分散体系的分类

根据上述界定，当微粒的粒径处于 1~1000nm 的尺度范围时，体系属胶体分散体系。天然水和工业废水、生活污水中处于该尺度范围内的微粒有两类，一类是不溶性微粒如黏土矿物，另一类是溶解性大分子如蛋白质，它们均与水形成胶体分散系。前者与水分散介质间存在相界面，因界面自由能的存在，属热力学不稳定的体系，不可逆，沉降后不能再分散，称为憎液胶体，后者与水分散介质间不存在相界面，属热力学稳定的体系，可逆，沉降后还可再分散，称为亲液胶体。这两类胶体分散系既有共性，也有不同之处，由于微粒尺度相近，因而与尺度有关的一些性质相近，如动力性质、光学性质、流变性质等，而与界面有关的性质如电学性质、吸附性质等则不同。

悬浊体系中微粒的尺度大于胶体分散体系中微粒的尺度。由于悬浊体系的分散质与分散剂之间存在明显的界面，许多性质与胶体分散系相似，因此也将对它的研究归入胶体化学的研究范畴。天然水和工业废水、生活污水中形成悬浊体系的物质一般为泥沙和油类。

天然水和工业废水、生活污水除含有溶解盐而形成真溶液外，常含有胶体和悬浊物，因此它们常常既是真溶液，又是胶体分散系，也是悬浊体系，是复杂的综合性体系。

二、沉降速度与 Stokes 公式

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。设颗粒在流体中受到的力为 F ，则有：

$$F = \phi(\rho - \rho_0)g \quad (1.1)$$

式中， ϕ 为颗粒的体积； ρ 和 ρ_0 分别为颗粒和介质的密度； g 为重力加速度。当 $\rho > \rho_0$ 时，颗粒作下沉运动。颗粒在介质中下沉时必然受到介质的摩擦阻力，当其运动速度不太大时（胶体的沉降属于此种情形），阻力与速度 v 成正比，设该阻力为 F' ，阻力系数为 f ，则有：

$$F' = fv \quad (1.2)$$

随着颗粒运动速度的加快， F' 也随之增大，最终将等于 F ，而达到平衡，即

$$\phi(\rho - \rho_0)g = fv \quad (1.3)$$

此时颗粒受到的净作用力为零，保持恒速 v 运动，此即沉降速度。事实上，颗粒达到这种恒稳态速度用的时间极短，一般只需几个 μs 到几个 ms 。对于球形颗粒，由 Stokes 定律知：

$$f = 6\pi\eta r \quad (1.4)$$

由此得到：

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v \quad (1.5)$$

于是：

$$v = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g \quad (1.6)$$

此即重力场中的沉降速度公式，即 Stokes 公式。此式很重要，它指示出：

① 沉降速度对颗粒大小有显著的依赖关系（见表 1.1）。工业上测定颗粒粒度分布的沉降分析法即以此为依据；

② 说明调节密度差，可以适当控制沉降过程；

③ 通常人们可以能动地改变介质黏度，从而可加快或抑制沉降。

表 1.1 不同粒径的球形微粒在水中的下沉时间①

微粒半径/ μm	沉降 1cm 所需要的时间	微粒半径/ μm	沉降 1cm 所需要的时间
100	0.45s	1	1.25h
10	0.77min	0.1	125h

① 水温 20°C ，微粒密度 $2.0\text{kg}/\text{dm}^3$ 。

表 1.1 为由 Stokes 公式计算出的微粒沉降时间，可以看出，当微粒的粒径在 $10\mu\text{m}$ 以上时，借助自然沉降的方法可以使之与水分离，而粒径小于上述值的微粒由于其沉降速度极慢，单靠其本身，自然沉降已无实际意义，例如当微粒粒径为 $1\mu\text{m}$ 时，微粒下沉 1cm，所需的时间长达 1.25h，无法满足水处理中澄清池出水负荷的要求。这就预示了要使这些较小的微粒与水分离，必须使之相互结合而变为较大的微粒，然后借助于自然沉降而分离，而这正是絮凝方法所能解决的问题及目的。

利用沉降分析法可以测定微粒的粒度分布。图 1.2 是沉降分析所利用的实验装置。随着分散相微粒的沉降，盘上的沉积物越来越多，用扭力天平记录盘上的沉积物质量随时间变化，得到沉降曲线，如图 1.3 所示。设在时间 t_1 时沉积在盘上的微粒的质量是 P_1 ， P_1 可分为两部分：一部分属于时间 t_1 时能够沉降完全的那些粒度的微粒，设其质量为 S_1 ；另一部分来自尚处于沉降中的那些粒度的微粒。若盘距液面的距离为 30cm， t_1 为 300s，则下沉速度 $v \geq 0.1\text{cm}/\text{s}$ 的微粒已经或刚刚沉降完全，落在了盘上，设 $\rho = 31\text{kg}/\text{dm}^3$ ， $\rho_0 = 1\text{kg}/\text{dm}^3$ ， $\eta = 0.001\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，自式(1.6)计算得 $r \geq r_1 = 1.52 \times 10^{-3}\text{cm}$ 的微粒已经沉降完全，它们的质量为 S_1 ，而 $r \leq r_1 = 1.52 \times 10^{-3}\text{cm}$ 的微粒，根据实验开始时离盘的远近，一部分已落在了盘上，一部分还在沉降途中，此即上面所说的尚未沉降完全的那些粒度的微粒。这部分微粒引起沉积物质量增加的速率是固定的，可用 dP/dt 表示，因此经过时间 t_1 后，落在盘上的这类微粒的质量应该是 $t_1 \frac{dP}{dt}$ ，盘上的沉积物质量是上述两部分之和：

$$P_1 = S_1 + t_1 \frac{dP}{dt} \quad (1.7)$$

在实验测得的 $P-t$ 曲线上，任取一点 (t_1, OA) ，过此点做切线与 P 轴交于 C ，则 $AC = \left(\frac{dP}{dt}\right)t_1$ ， $OA = P$ 。自图知， $OC = OA - AC = S_1$ 。因此线段 OC 代表在时间 t_1 时因沉降完全

而落在盘上的微粒的质量，也就是半径 $r \geq r_1$ 的微粒的总质量，同理，图中对于沉降时间 t_2 所作切线得到的线段 OD 代表在时间 t_2 时因沉降完全而落在盘上的微粒的质量，也就是半径 $r \geq r_2$ 的微粒的总质量，而 $OD - OC$ 则是半径在 r_1 与 r_2 之间的微粒的质量，以此质量除以微粒总质量则可得该尺度范围的微粒所占的质量百分比，如此可求得体系的粒度分布。

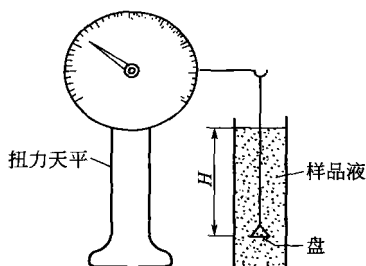


图 1.2 沉降天平

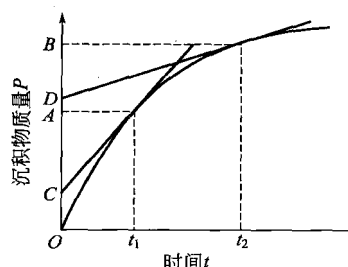


图 1.3 沉降曲线

三、沉降平衡和高度分布定律

微粒在水中沉降的结果使之在水体下部的浓度较上部大而造成浓度差。由于浓度差的存在，发生扩散作用。扩散的方向系由高浓到低浓，即由下往上，而与沉降方向相反，成为阻碍沉降的因素。当沉降速度与扩散速度相等时，物系达到平衡状态，称为扩散平衡。1910 年 Perrin 根据这一思想推导出一个公式，并进一步证明了其正确性，介绍如下。

设在横截面积为 A 的容器内盛有某种溶胶且达平衡，如图 1.4 所示。

若球形微粒的半径为 r ，微粒和介质的密度分别为 ρ 和 ρ_0 ，在离开容器底面的高度分别为 x_1 和 x_2 之处，微粒的数目浓度分别为 c_1 和 c_2 ， g 为重力加速度，则在厚度 dx 的一层溶胶中，使微粒沉降的重力为：

$$cA dx \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

由于使微粒扩散的力与使介质透过半透膜的渗透力相等。所以在该层中微粒所受的扩散力是：

$$-A d\pi$$

这里 π 代表渗透压，负号表示扩散力与重力在方向上相反， $d\pi$ 代表半透膜两侧的渗透压力差。根据 van't Hoff 渗透压公式 $\pi = cRT$ ，在恒温下达沉降平衡时则有

$$-ARTdc/N_A = cAdx \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (1.8)$$

式中 N_A 是 Avogadro 常数。积分后得：

$$c_2/c_1 = \exp \left[- (N_A/RT) \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) (x_2 - x_1) g \right] \quad (1.9)$$

式(1.9)称为高度分布定律。由此式可以看出，在体系达到沉降平衡时，形成一定的浓度梯度。当微粒的质量较大时，其浓度随高度的升高较迅速地减小，微粒多集中于下部。当微粒的质量较小时，其浓度随高度的升高较缓慢地减小，微粒分布较均匀。这就是说，高度越高，质量越小的微粒越多；反之，高度越低，质量越大的微粒越多。应该指出，此式所表示的高度分布是沉降达到平衡后的情形，微粒较大的体系一般沉降较快，扩散力也小，可以较快地达到平衡。相反，微粒较小的高分散体系则需要较长的时间才能达到平衡。体系在达到沉降平衡后，微粒则停止下沉，因而水不能得到澄清。

四、沉降稳定性与聚结稳定性的破坏

在分散度较高的体系中，微粒由于沉降速度极小，并且最终将达到沉降平衡，而不能有

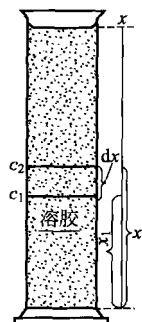


图 1.4 沉降平衡

效地与水分离，一般称该体系具有沉降稳定性。欲有效地使之与水分离，必须破坏其沉降稳定性。由上述分析知，沉降速度和沉降平衡均与微粒的大小有关，所以欲破坏其沉降稳定性，应使微粒相互聚结而变为较大的微粒，从而提高其沉降速度或破坏其沉降平衡。但微粒因带有表面电荷相互排斥而具有聚结稳定性，可见欲破坏其沉降稳定性，须首先破坏其聚结稳定性。

聚结稳定性的破坏一般可以通过两种作用实现：一种是用电解质克服微粒间的静电斥力后，由 van der Waals 引力引起微粒相互聚结变大，这种作用被称为凝聚 (coagulation)，另一种是用高分子化合物在微粒间“架桥”连接，而引起微粒的聚结变大，这种作用被称为絮凝 (flocculation)。凝聚和絮凝可分别用以图 1.5 表示。

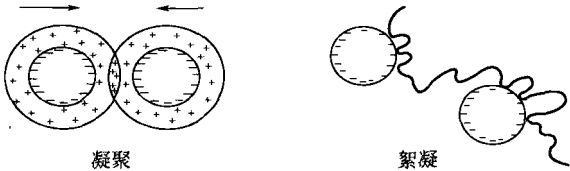


图 1.5 凝聚和絮凝作用

由于目前尚无一恰当的，统一的名词兼具凝聚与絮凝两种含义，为方便起见，本书用“絮凝”一词代表凝聚与絮凝两种作用，“絮凝”即混合、凝聚、絮凝之意。国内给排水工程技术方面的专业书籍常用“混凝”一词，其含义与“絮凝”是一样的。

无论是对于凝聚还是对于絮凝，微粒之间的相互接近或碰撞都是必要条件。假设某体系在电解质的作用下，微粒间的静电斥力被减小到了最低，即已“脱稳”，但微粒之间缺乏相对运动，则体系的聚结稳定性仍然是不能被有效地破坏的。因此，“絮凝”实际上是通过向胶体或悬浊体系提供必要的化学条件和流体力学条件，促使微粒体积变大从而与介质分离的过程。

五、絮凝在水处理中的地位和作用

絮凝是水处理的重要单元操作之一，并且往往是必不可少的步骤之一。絮凝作用的对象主要是水中由不溶性物质形成的憎液溶胶及悬浮颗粒，因此试图直接用絮凝法去除水中溶解性杂质的做法基本是无效的。对于一些溶解性物质，如果可以先用某种方法将其变为不溶性物质，然后再用絮凝法就可将其除去。在某些情况下，絮凝作用所形成的絮体会将一些溶解性物质吸附于其上而发生共沉淀，这可以看作是一种协同效应。此外，絮凝操作的目的不仅仅是以沉降的方式除去致浊物质，而且将赋予致浊微粒在后续过滤操作中能截留于沙粒之间的性能。一般由絮凝作用形成的絮体可经沉淀、过滤或气浮等工艺而达到与水分离的目的。

给水处理是以提供生活用水和工业用水为目的的，它以地表水和地下水为水源，经过处理分别达到生活用水和工业用水的要求，典型的给水处理流程如图 1.6 所示。

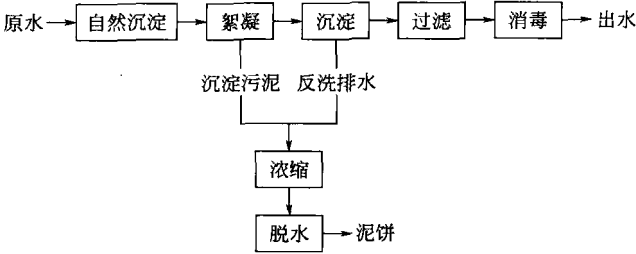
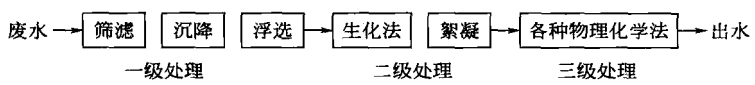


图 1.6 典型给水处理流程

根据原水水质和用水的不同要求，图 1.6 流程中某些单元操作有时是可以省略的，例如，当工业冷却用水的水质仅要求悬浮物含量低于 50mg/L 时，且在河水含沙量不高的情况下，只需经过自然沉淀就可达到要求。但在河水含沙量较高的情况下，就要采取自然沉淀和絮凝沉淀两步处理才能满足要求。作为单元操作，絮凝操作的效能不但会受到前处理的影响，并对后续处理产生重大影响。

工业废水和生活污水的处理一般分为三级，如图 1.7 所示。其中一级处理可由筛滤、重力沉降、浮选等方法串联组成，以除去废水或污水中粒径大于 100 μm 的粗大颗粒。一级处理实际上为二级处理的预处理。二级处理常采用生化法和絮凝法，生化法主要除去一级处理后水中尚存的有机物，而絮凝法主要用来除去一级处理后水中的无机悬浊物及难溶有机物。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，但水中还存有一定的悬浮物、生物不能分解的有机物、溶解性无机物和氮磷等藻类增殖营养物，并含有病毒及细菌，因而不能满足高标准的排放标准。如排入流量较小稀释能力较差的河流就会引起污染，也不能用作自来水和工业用水的补给水，这就需要三级处理。三级处理可以采用许多物理和化学的方法，如曝气、吸附、絮凝沉淀、砂滤、离子交换、电渗析、反渗透及化学消毒等，其中最重要的方法仍然是絮凝沉淀和砂滤。如果再进一步用其他方法处理，就可达到理想的水质。



·图 1.7 工业废水和生活污水处理流程

由以上所述可见，絮凝法在水处理中占有极重要的地位，往往发挥着不可缺少的重要作用，因而对絮凝科学及其方法进行研究具有极重要的意义。

第二章 胶体表面电化学

第一节 胶体表面电荷的来源

胶体表面带有电荷是胶体具有聚结稳定性的主要原因。概括地讲，分散颗粒表面的电荷是由于带电离子在颗粒和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。

一、铝硅酸盐矿的同晶代换

天然水中的无机悬浮物和胶体微粒大多来自土壤中的黏土矿物，它们是铝或镁的硅酸盐晶体，由 SiO_2 四面体和 $[\text{AlO}_2(\text{OH})]$ 的八面体层通过共用氧原子联结而成的板层结构。图 2.1 是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 很容易与其他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。蒙脱土、白云母等其他矿物也具有相似的结构。

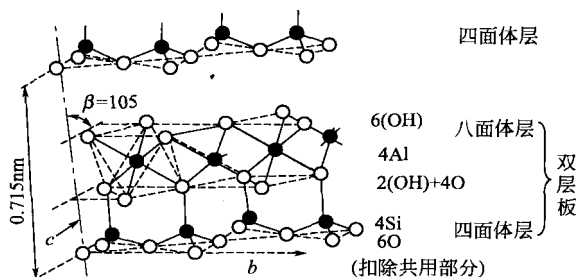


图 2.1 高岭土的结构

黏土矿物多数有异价离子的同晶代换。四面体中的 $\text{Si}(\text{IV})$ 若被 $\text{Mg}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 等置换，板片上就会有过剩的负电荷，由于静电吸引作用在板与板之间就会吸附一层 K^+ 或 Na^+ 的阳离子，以保持电中性。当矿石被粉碎时，被吸附的阳离子暴露在界面而溶于水，结果使黏土微粒带上了负电。

二、水合氧化物矿的电离与吸附

上述黏土矿物实际也可以看作是 Si 、 Fe 、 Al 等的氧化物晶体，称为氧化物矿。水中的氧化物矿由于水合作用会在其表面上覆盖有一层羟基，具体有两种情形。一种是由于表面层的 Si 、 Fe 、 Al 等金属离子或类金属离子的配位数

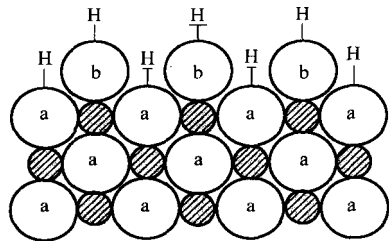


图 2.2 水合氧化物矿的表面结构

● 金属离子；○ 氧原子；内有 a 者为原有氧原子；内有 b 者为吸附羟基的氧原子

还未达到饱和，因而与 H_2O 分子配位而发生吸附，吸附水分子由于电离而成为覆盖于表面的羟基；另一种是氧化物矿表面上的氧原子的化合价也未达到饱和，因而将水中的氢离子吸附与其上，同样形成覆盖于表面的羟基。水合氧化物矿的表面结构示于图 2.2。

覆盖于氧化物矿表面的羟基会发生化学反应，使表面带上电荷。例如硅表面的电荷可以解释为由硅醇基的电离和吸附而形成。

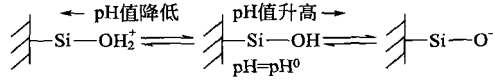


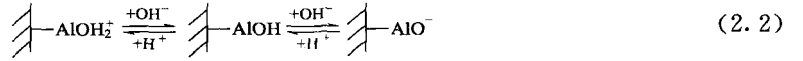
图 2.3 硅表面的电离与吸附作用

由图 2.3 看出, 氧化物矿的表面电荷强烈地依赖于 pH 值, 当水的 pH 值升高时, 表面上的硅醇基会电离而带负电, 当水的 pH 值降低时, 表面上的硅醇基吸附 H^+ 则会带正电, 这样必然会在某一 pH 值时, 表面不带电荷, 该状态称为等电点 (pzc), 相应的 pH 值记作 pH^0 。大多数种类氧化物矿的 pH^0 小于天然水的 pH 值, 如硅的酸性较强, $\text{pH}^0 \approx 2$, 因而天然水中的黏土矿物总是带负电。由此产生的表面电荷密度为:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (\text{C/cm}^2) \quad (2.1)$$

式中, Γ_{H^+} 是吸附在单位面积上的 H^+ 量, mol/cm^2 ; Γ_{OH^-} 是吸附在单位面积上的 OH^- 量, mol/cm^2 ; F 为法拉第常数, 其值为 96485C/mol 。

水合氧化物矿的表面电荷可以由实验测定的酸碱滴定曲线经计算得到。如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的悬浊液在用酸或碱滴定时, 会发生如下平衡移动:



若以强酸 HA 或强碱 NaOH 滴定时会得到如图 2.4 的滴定曲线。在曲线上任意一点, 根据电荷平衡有:

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{---AlO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{---AlOH}_2^+] \quad (2.3)$$

由于 $[\text{A}^-] = c_A$ (加入强酸的浓度), $[\text{Na}^+] = c_B$ (加入强碱的浓度), 上式成为:

$$c_A + [\text{OH}^-] + [\text{---AlO}^-] = c_B + [\text{H}^+] + [\text{---AlOH}_2^+] \quad (2.4)$$

$$c_A - c_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{---AlOH}_2^+] - [\text{---AlO}^-] \quad (2.5)$$

若氧化物矿的浓度为 $m(\text{kg/L})$, $\{ \}$ 表示表面化合态的浓度 (mol/kg), 则有:

$$\frac{c_A - c_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} = \{ \text{---AlOH}_2^+ \} - \{ \text{---AlO}^- \} \quad (2.6)$$

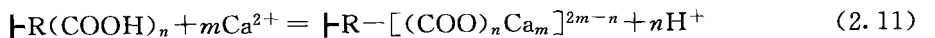
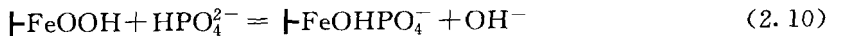
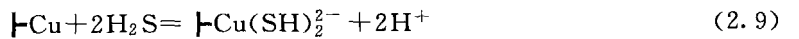
由此可见, 平均表面电荷密度 Q (即 $\{ \text{---AlOH}_2^+ \} - \{ \text{---AlO}^- \}$) 可以由加入的总碱量 (或总酸量) 与平衡时 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{H}^+]$ 的差值计算得出, 而该差值可由滴定曲线得到。若 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积 $S(\text{cm}^2/\text{kg})$ 已知, 则表面电荷密度 $\sigma_0(\text{C/cm}^2)$ 可按式计算:

$$\sigma_0 = QFS^{-1} = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (2.7)$$

式中 F 、 Γ_{H^+} 及 Γ_{OH^-} 的意义同上。

三、表面专属化学作用

当水体受到污染时, 表面电荷的形成出现多样化。一些表面的电荷来源于表面与某些溶质的配位结合, 这种作用常被称为表面专属化学作用, 或表面专属吸附。例如:



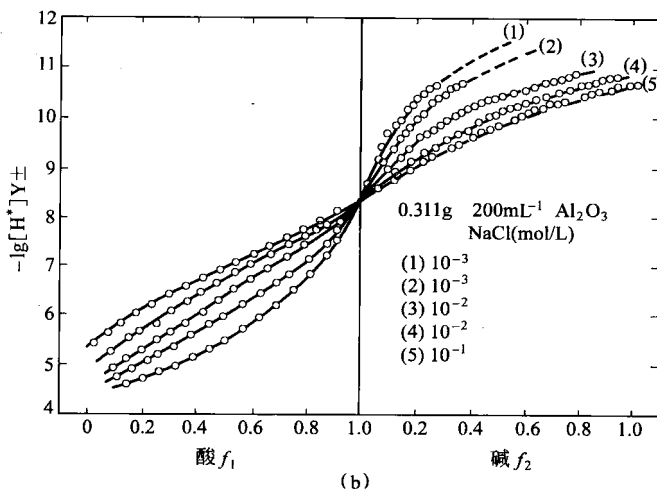
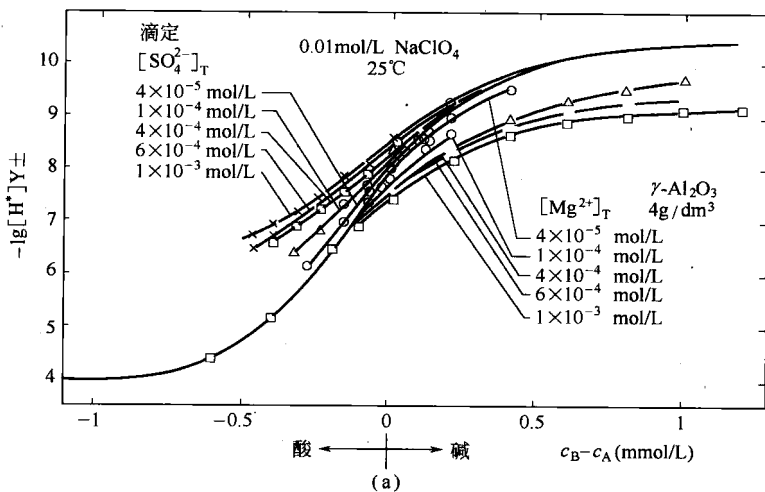


图 2.4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的滴定曲线

(a) 在有和没有表面配位 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 时, 各种情况下的酸碱滴定曲线;

(b) 不同离子强度下的滴定曲线 (f 为加入滴定液的当量分数)、

悬浊液零电荷点的 pH 值与电解质浓度无关

此外, 在天然水和工业废水中常含有表面活性物质的离子, 它们也可以通过专属作用吸附于颗粒之上, 使颗粒带上不同的电荷, 其吸附作用还可以是伦敦-范德华作用, 也可以是氢键或憎水作用。

四、腐殖质的电离与吸附

生物体物质在土壤、水体和沉积物环境中转化为腐殖质, 它是天然水中重要的有机物。海水中腐殖质构成有机物总量的 6%~30%, 沼泽水因含有大量的腐殖质而显黄色, 未受污染的江河水中的有机物主要为腐殖质。腐殖质中既能溶于酸又能溶于碱的部分称为富里酸, 能溶于碱而不溶于酸的部分称为腐殖酸, 既不溶于碱又不溶于酸的则称为腐黑物。

腐殖质就其元素组成而言, 主要为碳、氢、氧、氮和少量的硫、磷等元素。相对分子质量约在 $300 \sim 1 \times 10^6$ 之间, 其中富里酸的分子量约为数百至数千之间, 腐殖酸的分子量约在数千至数万之间。颜色越深, 分子量则越高。