

絮凝科学的研究与进展

常 青

(兰州铁道学院环境工程系, 兰州 730070)

摘要 概述近年来絮凝领域内的一些重要研究成果, 设计操作图、快速混合的物理模型、最佳絮凝剂投量的预计、无机高分子絮凝剂、最佳处理方案的选择等。提出了若干尚需研究的课题, 它们分属模型研究、描述性研究、最佳过程设计及絮凝剂新品种开发诸方面。

关键词 凝聚, 絮凝, 絮凝剂。

絮凝法处理废水近年来得到广泛的应用。本文总结了近年来一些较重要的研究成果, 提出了若干尚需解决的问题。文中“絮凝”一词代表“凝聚”和“絮凝”两种含意。

1 进展

1.1 设计操作图

铝盐和铁(III)盐为传统的絮凝剂, 80年代以来, Amirtharajah 和 Johnson 等先后提出了铝盐和铁(III)盐絮凝的设计操作图^[1,2], 如图 1 和图 2 所示。在该图中有若干个絮凝作用机理不同的特殊区域, 它们是发挥电中和作用的吸附脱稳区、金属氢氧化物沉淀的卷扫絮凝区, 上述两种机理的混合作用区及重新稳定区。据研究, 铝和铁(III)的单体水解形态在投入后数 μs 之间就可出现, 而聚合形态则在 1s 内即可产生; 氢氧化物沉淀的生成则比较缓慢, 大约在 1—7s 之间。对于吸附脱稳区胶体粒子与瞬间生成的絮凝剂形

度($<0.1\text{s}$)在水解反应完成之前就分散于水中, 以便在 0.01—1s 生成的水解形态和水解聚合形态能吸附在粒子上而引起脱稳; 对于卷扫区, 由于絮凝剂饱和程度较高及沉淀生成较慢, 极短的混合时间和高强度的搅拌并非关键。

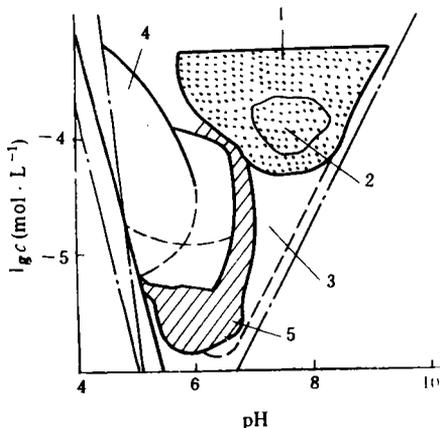


图 1 铝盐设计操作图

1. 卷扫区 2. 最佳卷扫区 3. 混合作用区
4. 重新稳定区 5. 吸附脱稳区

态之间的传送非常重要, 絮凝剂必须以尽快的速

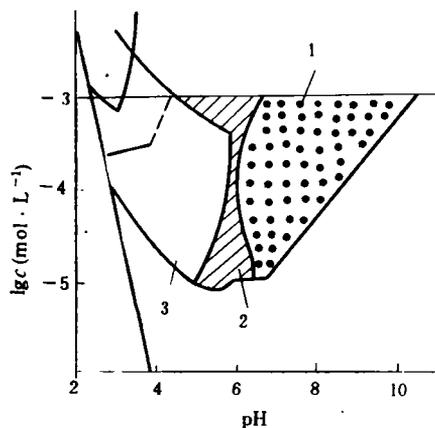


图 2 铁(III)盐设计操作图

1. 卷扫区 2. 吸附脱稳区 3. 重新稳定区

由此可见, 水处理中用于絮凝反应的快速混合装置或设备的类型以及适宜的操作应决定于不同的絮凝反应模式。

1.2 快速混合物理模型

近年来所建立的理论模型试图将混合的流体力学与脱稳的机理相结合, 取得了一些有益的结论。图 3 为该模型的示意^[3]。其假设如下: ①湍流微尺度为 η 的涡旋可看作是与直径 d_1 的粒子相碰撞的微粒, 其直径为 d_2 ; ②微小涡旋的直径 d_2 等于 η , 并可以由能量输入计算, 即 $\eta = (\gamma^3 / \epsilon)^{1/4}$, 式中 γ 为运动粘度系数, ϵ 为单位质量

流体中能量的耗散；③涡旋内含有带正电荷的各种絮凝剂形态或微小固体。

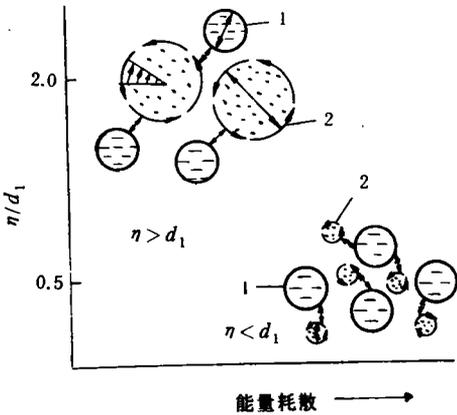


图3 卷带絮凝剂的涡旋引起的脱稳
1. 负电胶体 2. 卷带正电荷微固体的涡旋

当 d_1 小于 η 时出现粘性区,这种情况发生于能量耗散较低的条件,示于图3左上方。当 d_1 大于 η 时,出现惰性区。理论指出,在粘性区当 η 为 d_1 的 2 倍时,脱稳速度达极小;在惰性区脱稳速度极小值出现于 η 为 d_1 的 1.33 倍时。由于湍流场具有连续涡旋尺寸,所以在 $\eta > d_1$ 的范围内求得一个惰性区的极小值并不影响模型的结论。

综上所述,对电中和机理,快速混合应避免使 η 约为 d_1 的 1.33—2.0 倍的湍流混合条件。结合多年来实际工作的经验,可以认为平均速度梯度 $1500-3000s^{-1}$ 的范围应予避免。

1.3 最佳絮凝剂投量的预计

迄今为止,用来预测最佳絮凝剂投量的常用方法仍然是容器实验(Jar test)。近年 Dental^[4,5] 提出一个简单模式,用来预计最佳絮凝剂投量,

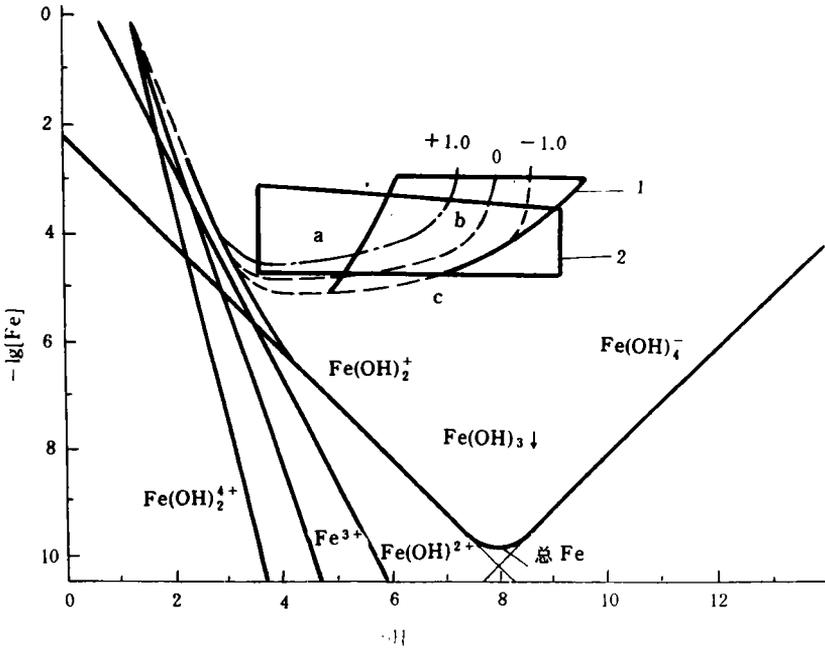


图4 对铁(III)盐电中和脱稳硅悬浊液的预计
电泳淌度单位: $\mu m/s \cdot (v/cm^{-1})$

a. 预计值 1.0 b. 预计值 0.0 c. 预计值 -1.0 1. 由 Johnson 和 Amirtharajah 报道 2. 由美国水工协会报道

即污染物-絮凝剂配合物的电泳淌度等于二者各自电泳淌度的加权平均值,用下式表示:

$$(EM)_{12}(c_1 + c_2) = (EM)_1c_1 + (EM)_2c_2$$

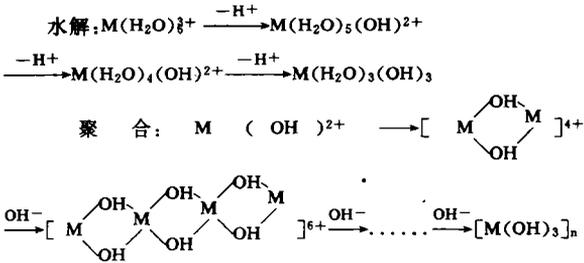
式中,EM 代表电泳淌度,c 代表浓度,下标“1”,“2”和“12”分别代表污染物、絮凝剂和二者的配合物。从铝或铁(III)的投加总量中减去它们的理

论溶解量则可得 c_2 值。(EM)₁ 由原水测得,并在过量投加下测得 (EM)₂ (此时表面主要为沉淀絮凝剂)。此式可以用来预计在不同的 pH 值和絮凝剂投量时的 (EM)₁₂。由于该模式假设絮凝剂的 EM 与时间和混合条件无关,所以模型过于简单,但是仍然能近似代表无机絮凝剂在容器实验

中由电荷作用而引起的行为。图 4 表示以氯化铁絮凝硅悬浊液时预计的电泳淌度,并与文献中的资料作了比较。可以看出符合情况尚好。

1.4 无机高分子絮凝剂

铝盐和铁(III)盐在水中会发生强烈的水解和聚合反应,以 M 代表 Al 和 Fe(III)则可以下式表示:



实际上水解和聚合反应交替进行,生成一系列复杂的动力学中间产物,它们具有较高的分子量和较高的电荷,因而具有较高的絮凝效能。如果将

铝盐或铁盐(III)在投入被处理的水中之前,控制适宜的条件预先进行一定程度的水解,就可制成含有上述聚合物和胶体形态的产物,称为聚合铝或聚合铁^[6]。它们的絮凝特性与未经预先水解的金属盐不同,在许多情况下可超过金属盐类,例如在较高或较低的 pH 值条件以及在较低的水温下,聚合氯化铝具有优异的絮凝性能。

1.5 最佳处理方案的选择^[3]

根据原水水质选择经济有效的处理方案是应长期研究的问题。有 3 种处理方案可供选择,即:接触过滤、直接过滤和传统处理。采用接触过滤时,水在加入絮凝剂后立即通过滤池;在直接过滤中,需要在过滤前设置一絮凝池,以增大悬浊液中粒子的平均粒径,这样可以减小水头损失并改善过滤中粒子的去除;在传统处理中,先以絮凝法产生粗大的絮体,经沉降后再进行过滤。

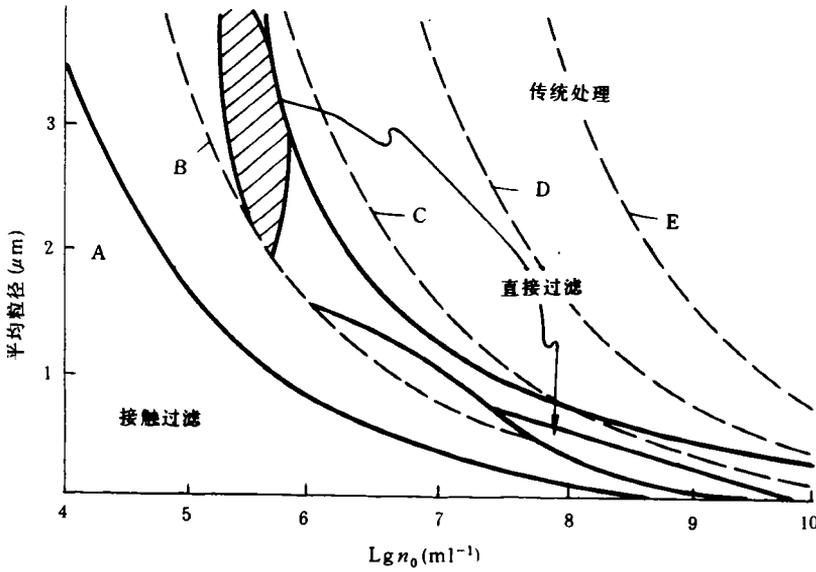


图 5 根据原水的粒数浓度和平均粒径选择最佳处理方案

A. 0.2(mg/L) B. 2.0(mg/L) C. 20(mg/L) D. 200(mg/L) E. 2000(mg/L)

应用联合模拟优化方法,首先根据原水水质求出每一种方案的最佳解,然后从 3 种方案中选出最经济的一种。原水水质主要指粒子的浓度和粒子的平均大小,计算结果示于图 5 中,对于水的粒数浓度与粒径之间的不同组合,可以确定出其经济有效的处理方案。图中虚线为等粒子体积浓度线。可以看出,对于体积浓度小于 2×10^{-6} 的情

况,接触过滤为最佳方案,体积浓度大于 10×10^{-6} 时,传统处理最佳,体积浓度若处于 $2 \times 10^{-6} - 10 \times 10^{-6}$ 之间时,直接过滤为最佳方案。许多大城市的水源属于 $2 \times 10^{-6} - 10 \times 10^{-6}$ 的情况,相当于 2—26mg/L 的质量浓度,但在此范围内,原水中 DOC 的存在、絮凝剂和助凝剂的选择,快速混合、絮凝、预氧化等均可能对粒子的体

积浓度和粒径大小产生影响,因而对这种处理方案的实施带来影响。

2 研究课题

2.1 模型研究

(1)当使用有机絮凝剂或使用无机絮凝剂时,在快速混合期间,污染物脱稳的模型尚需改进,使之更加符合实际。特别是需要将化学反应的动力学和混合的流体力学结合起来以描述在絮凝剂加入后最初几秒钟内,絮凝剂形态的变化及各类污染物的脱稳。

(2)研究更加符合实际的确定絮凝剂适宜投量的方法和实验,使之能实用化。

(3)絮凝的物理模型尚需改进,特别是在湍流条件下粒子的碰撞,并对其相互作用作出恰当的流体力学校正。

(4)氧化剂(如臭氧)可能会破坏颗粒表面的有机物,从而提高碰撞效率。在这方面还需进行模拟研究,以便对预氧化、絮凝、固液分离及吸附之间的相互关系作出正确的描述。

2.2 描述性研究

(1)关于水解金属盐絮凝剂各种水解形态的化学热力学数据,目前已有的报道尚不全面,甚至还存在分歧,特别是低温下的数据。例如关于铝的一级水解常数,意见还较一致,但对其二级和四级水解常数,甚至关于 $Al(OH)_3$ 的溶解形态存在与否,还有不同意见。

(2)继续对聚合铝和聚合铁进行制备及鉴定方面的研究。以便更好地理解与进一步开发。

(3)对有机高分子絮凝剂的特性进行研究,将其特性与固液分离操作联系起来。

(4)进一步研究颗粒表面性质及物理特征,以便更好地理解各种絮凝剂同颗粒的相互作用。

(5)研究多种原水的粒径分布,并以粒径分布、电荷及官能团密度和成核过程、形成速度等描述在絮凝期间固相的形成。

(6)低水温对絮凝的影响需进一步研究,以保证絮凝理论适用于水处理厂的全年生产。

(7)研究分析测定溶解性铝、无机铝、有机铝、聚合铝及总铝的实验方法。

(8)从本质上讲,絮凝方法是用以改变颗粒物粒径,从而达到去除污染物的目的,但迄今在水处理中对颗粒物粒径分布的分析还未得到广泛应用,还需研究更简单易行的方法。

2.3 最佳过程设计及优化操作

(1)从基本概念出发,研究混合过程的放大和设计,找出其相互联系。

(2)研究过程控制的适宜参数。对含有腐植质的水,有机物的含量可以用 254nm 的紫外吸收直接测定,它对于降低絮凝剂的剂量及残余 DOC 的含量是一个有效的参数和控制指标。

(3)深入研究絮凝与固液分离操作之间的关系,这些固液分离操作包括沉降,浮选和过滤等。

(4)还需作许多工作将设计标准同原水水质相联系,研究更加成熟的过程控制和设计的方法,包括应用联合模拟优化法和专门系统。

2.4 絮凝剂新品种的开发

(1)无机絮凝剂方面,例如日本的多木公司研制成一种新型氯化铝絮凝剂^[7],适用于处理碱度高、色度大、或含有机质的废水,处理效能比聚合氯化铝高 30%,日本一化学公司研制成含膨润性合成云母与铁系物质的絮凝剂^[7],可用于印染废水及造纸废水的处理。

(2)有机絮凝剂方面,应大力研制高分子量及高电荷密度的阳离子型絮凝剂,这种絮凝剂的电中和能力和架桥能力均很高。

(3)研制选择性絮凝剂^[7]选择性絮凝剂可在含有多种胶粒体系中,使其中一种或某几种胶粒发生絮凝,而其他粒子仍可保持稳定分散状态。

参考文献

- 1 Amirtharajah A. Mills K J. Journal AWWA. 1982,74(4):210
- 2 Johnson P N, Amirtharajah A. Journal AWWA. 1983,75(5):232
- 3 AWWA Coagulation Committee. Journal AWWA. 1989, 81(10):72
- 4 Dental S K, Gossett J M. Journal AWWA. 1988,80(4):187
- 5 Dental S K. Environ. Sci. Technol. 1988,22(7):825
- 6 常青,汤鸿霄. 环境科学学报. 1985,5(2):185
- 7 姚重华. 混凝剂与絮凝剂. 北京:中国环境科学出版社,1991:77

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Sci. 15(1), 1994, pp. 61—64

Four ways for removing inhibitive synthetic organics from an anaerobic system, including anaerobic degradation, sorption onto sludges, volatilization and washout are reviewed in this paper. Based on the relationship of interaction equilibrium between micro-organism communities in the anaerobic system, a reversible mechanism of the anaerobic inhibition by synthetic organics is analysed, and the diagram types of the reversible mechanism of inhibition are also proposed.

Key words: anaerobic digestion, synthetic organics, reversible mechanism of inhibition.

Relationship between *Fusarium* Toxins and Some Diseases. Zhang Hong, Li Jilun (College of Biological Sciences, Beijing Agricultural University, Beijing 100094); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 65—68

In this article reviewed were the acute, subacute and chronic poisonings of some *Fusarium* Toxins to animal and human beings. Acute *Fusarium* toxins poisoning can cause Leukoencephalomalacia (LEM), Alimentary Toxic Aleukia (ATA), Fusariotoxicosis, etc; subacute poisoning causes Kashin-Beck's disease and Keshan disease; and chronic poisoning may cause cancers. It is emphasized that *Fusarium* Toxins in nature are very dangerous to the health of both animal and human beings.

Key words: Leukoencephalomalacia (LEM), Kashin-Beck's disease, Keshan disease.

Progress and Research Needs in Flocculation Science.

Chang Qing (Department of Environmental Engineering, Lanzhou Railway College, Lanzhou 730070); *Chin. J. Environ. Sci.* 15(1), 1994, pp. 69—72

In this article reviewed are some important progresses in flocculation area, including those in design and operation diagram, physical model for rapid mixing, determination of optimum coagulant dosages, inorganic polymeric coagulants, selection of optimum treatment configuration. Some research needs were presented, including model research, descriptive work, optimal process design, and development of new coagulants.

Key words: coagulation, flocculation.

Analysis of The Combined Effects of Exposure to Multiple Pesticides on Fetal Development. Pan Xiaoqin (Dept. of Environmental Health, Tongji Medical University, Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 73—74

In this paper analysed are the data from a prospective epidemiological investigation on women

whose pregnancy outcomes occurred during the period 1988—1989 in a defined rural population (about 120000 in total) in Yingchen county. There were 5674 women studied. According to the numbers of the pesticides which had ever been used by their families during their gestation period, the subjects were classified into eight cohorts and the relative risks for occurring various adverse pregnancy outcomes of each cohort were calculated. The results showed that the more the numbers of pesticides exposed, the more the risk for occurring spontaneous abortion and birth defect. There might be existed dose-response relationship between the numbers of pesticide categories and the adverse effects on fetal development. It is concluded that multiple pesticides used simultaneously could have interacted with each other. Such combined effects were more significant during the earlier stage of pregnancy.

Key words: pesticide, pregnancy outcome, interaction, combined effect.

Investigation into the Effects of Environmental Noise on the Health of Population Living Around Coal Mines. Fu Changying, Wu Zhengyi (Shanxi Provincial Institute for Labor Health and Occupational Disease, Taiyuan 030012); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(1), 1994, pp. 75—78

To refer to PRC's standard for environmental noise, two groups of population which exposed to the noise above 50 dB(A) and below 50 dB(A) were selected from Guandi coal mine in western mountain region, Taiyuan, and 256 men above 16 years old were taken as the investigative subjects in this study. The results of measurement were that the greatest values of environmental noise measured outdoor and indoor were 75 dB(A) and 63 dB(A), respectively. All of these values have exceeded the PRC's standard for environmental noise. Therefore, the results shown that living, working and studying under this condition have injured effects on population's nerve system and hearing to a certain extent and the injury extent was associated closely with living-years. The positive rate of neurasthenia in population living for above 10 years and exposed to above 50 dB(A) was 34.28%, while that exposed to below 50 dB(A) was 13.35%, the hearing injury of voice frequency in population living for above 10 years and exposed to 50 dB(A) was 34.7% while that living for below 10 years was 29.59% and there were statistically significant differences between both above at $P < 0.05$.

Key words: population, noise intensity, environmental noise in coal mine, health damage.