

环境工程标准技术丛书

混凝剂与絮凝剂

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

中国环境科学出版社



环境工程治理技术丛书

混 凝 剂 与 絮 凝 剂

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

姚重华 编著

顾国维 审校

中国环境科学出版社

1991

内 容 简 介

本书对混凝剂作了全面的论述，主要内容有：混凝剂的种类、混凝剂的作用机理，混凝剂的最佳投放剂量，混凝剂在城市污水处理及工业废水治理中的应用和混凝剂研究工作的方向。

本书可供废水、污水处理科研人员、工程技术人员和环境保护管理干部参考。

环境工程治理技术丛书

混凝剂与絮凝剂

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

姚重华 编著

顾国维 审校

责任编辑 陈菁华

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

三河县艺苑印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经营

*

1991年3月 第一版 开本 787×1092 1/32

1991年3月 第一次印刷 印张 3 1/8

印数 1—3 050 字数 60千字

ISBN 7-80010-732-9/X · 392

定价：1.90元

《环境工程治理技术丛书》编辑委员会

主 编 张崇华

副主编 顾国维 沈光范 刘秀茹 臧玉祥

编 委 魏 平 朱耀华 程岩法 彭志良

黄文国 蒋如质 曹凤中 宫 伟

蒋琪瑛

41796

序

解决我国的环境问题，一靠政策，二靠管理，三靠科学技术。在政策上，我国已把环境保护列为一项基本国策并制定了一系列方针政策；在管理上，我们不断总结经验，加强制度建设，强化监督管理，正在建立环境保护工作的新秩序；在科学技术上，关键是要抓好两头，一头是集中财力物力和人力，围绕解决经济建设和社会发展中迫切需要解决的环境问题的关键性技术课题，认真开展科研攻关，另一头是大力开发和普遍推广效益好、见效快、适用性强的治理污染的技术成果，提高广大环境保护工作人员的业务水平和业务素质，帮助广大企业包括乡镇企业加速实现环境保护的技术进步。这是密切科技和生产的结合，迅速提高我国防治污染水平的重要途径。

十多年来，我国各科研究所，高等院校、设计单位以及工业、地区的专业部门在污染防治、环境工程技术等方面取得了许多科技成果，积累了不少经验。把这些科技成果和经验加以归纳总结使多数人掌握，可以避免环保科研工作在一水平上的重复劳动。把国内科技研究同引进先进技术有效地结合起来，有利于加速对引进技术的消化、吸收和创新。

鉴于科学技术的重要性和交流、总结经验的迫切性，国家环境保护局科技司和国家环境保护局环境工程协调委员会组织编写了这套《环境工程治理技术丛书》，在编写的体例上既不同于一般的科研成果报告，又不同于一般的教科书，

而是突出应用性和经验的总结。

本套丛书的编辑委员会承担了组织选题、编写和审稿等具体工作。丛书的内容有单元技术和设备、处理工艺技术和环境污染区域综合防治；废水、废气、废渣的处理与利用和环境影响评价等。在治理技术的编写中，一般包括国内外的技术进展，工艺技术的特点和原理，设计计算和实例介绍与分析，其中有的还包括作者对一些技术问题的讨论和看法。承担编写和审核的同志大都是多年在第一线上从事这方面工作的专家。本套丛书共几十本，计划分批付印出版。

虽然我们力图使本套丛书深入浅出，图文并茂，具有科学性、实用性和先进性，但由于篇幅所限，每个问题的论述不可能面面俱到，加之从编写到编辑出版时间较紧，而科学技术本身又在不断发展，所以丛书中的缺点和错误在所难免，希望得到读者批评指正。

张崇华

1990年4月

目 录

第一章	混凝剂的种类	(1)
第一节	无机混凝剂	(2)
第二节	人工合成有机高分子絮凝剂	(7)
第三节	天然高分子絮凝剂	(18)
第四节	我国的混凝剂品种开发工作	(23)
第二章	混凝剂的作用机理	(25)
第一节	胶体粒子的性质	(25)
第二节	混凝剂在水中的组分	(27)
第三节	混凝剂对胶体粒子的作用	(38)
第四节	混凝剂作用机理分析	(42)
第三章	混凝剂的最佳投放剂量	(45)
第一节	烧杯搅拌试验	(45)
第二节	电位法	(47)
第三节	胶体滴定法	(48)
第四节	过滤法	(49)
第五节	影响混凝剂投放剂量的因素	(51)
第六节	混凝剂最佳剂量数学模型	(53)
第四章	混凝剂在城市污水及工业废水处理中的 应用	(54)
第一节	城市污水处理中的应用	(54)
第二节	工业废水处理中的应用	(64)
第五章	关于混凝剂研究工作的建议	(77)
附 录		(79)
参考文献		(84)

第一章 混凝剂的种类

混凝是水和废水处理的重要方法之一。在原水和废水中，常常存在数量不等的胶体粒子，如粘土矿物、二氧化硅或工业生产过程中产生的细碎屑末等，它们能悬浮在水中，散射自然光，造成水体混浊。在原水或废水中，也常常存在一些天然的或人工制造的有机或无机化合物，它们能溶解在水中，吸收自然光，造成水体带有一定颜色。从水中除去这些不溶的胶体粒子及可溶的有色物质，一般需要添加某些化学药品，使胶体粒子或有色物质在这些化学药品的作用下聚集成较大的粒子，以便通过自然沉降或过滤等方法使之去除。上述过程在水和废水处理中被称为混凝，而添加的化学药品则被称为混凝剂。

目前关于混凝剂的定义有两种看法。一种是根据胶体粒子聚集过程的不同阶段，即胶粒的表面改性及胶粒的粘连，将起胶粒表面改性作用的药品称为凝聚剂，使胶粒粘连的药品为絮凝剂，兼有上述两种功能的药品为混凝剂⁽¹⁾。我国水处理界倾向使用这种定义，将混凝剂与絮凝剂区别开来称呼。还有一种看法比较简单，将混凝剂和絮凝剂不加区分，原因是从机理上区分凝聚与絮凝有时也很困难。国外水处理界有的倾向于这种看法。本书在一般叙述中用“混凝剂”的字样表示凝聚剂、絮凝剂或混凝剂；但在谈及天然或人工合成有机高分子混凝剂时，则用“絮凝剂”的字样，以适合我国水处理界的惯例。

混凝剂的品种目前不下二三百种，按其化学成分可分为无机及有机两大类。无机类的品种较少，主要是铝和铁的盐类及其水解聚合产物，但在水和废水处理中的用量很大。有机类的品种很多，主要是高分子化合物，又可分成天然的及人工合成的二部分，但用量不如无机类大。下面对不同种类的混凝剂作一简单介绍。

第一节 无机混凝剂

无机混凝剂的主要品种列于表1。

硫酸铝是世界上水和废水处理中使用最多的混凝剂。自19世纪末叶美国最先将硫酸铝用于给水处理并取得专利以来，硫酸铝就以其卓越的混凝沉降性能而被广泛采用。目前全世界硫酸铝年产量约400~500万t⁽²⁾，其中相当一部分用于给水和废水处理。例如，1986年日本硫酸铝产量为86.5万t，用于给水和废水处理的为36.1万t，占总产量的四成以上（见表2）。市售硫酸铝有固、液两种形态，固态的又按其 Al_2O_3 含量不同分为精制和粗制两种。日本生产的硫酸铝92%以上为液态产品，我国则大部分为固态产品。如果我国将50%的硫酸铝（每年约18万t以上）由固态产品改为液态产品，则因省去了浓缩、结晶等工序，每年可节约大量生产性费用⁽²⁾。明矾是硫酸铝与硫酸钾或硫酸铵的复盐，在我国民间常用于饮用水净化，但在工业水及废水处理中应用不多。

聚合氯化铝（又名碱式氯化铝）作为一种混凝剂于60年代在日本首先进入实用阶段。70年代中期以后，日本给水处理中聚合氯化铝的使用超过了硫酸铝，但在废水处理中还是

表1 常用无机类混凝剂一览表

名 称	化 学 式
硫酸铝(粗制或精制)*	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
明矾	$\text{K} \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NH}_4 \cdot (\text{AlSO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
聚合氯化铝	$(\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})_m$
聚合硫酸铝	$(\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-\frac{n}{2}})_m$
三氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
聚合硫酸铁	$(\text{Fe}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n})_m$
水解硅酸	$\text{Si}(\text{OH})_4$ 等

* 英文文献中常以Alum表示。

使用硫酸铝为多。表3是近年日本聚合氯化铝生产及在水处理中应用的统计数字。我国是研制聚合氯化铝起步较早的国家之一，主要力量放在就地取材生产聚合氯化铝及试验聚合氯化铝在水处理中的混凝性能两个方面⁽³⁾。实际应用表明，聚合氯化铝的效能在许多方面优于硫酸铝，如投放剂量下降，对原水水温及pH的变化适应性较强，等等。但是，聚合氯化铝在水处理中的应用还不普及，例如，美国给水行业普遍不使用聚合氯化铝作为混凝剂，西欧使用也很少。这种情况目前已有一些解释。在美国，硫酸铝的生产厂家比较分散，产品能及时提供给用户，价格又比聚合氯化铝便宜一半，因而水处理厂都乐意使用硫酸铝⁽²⁾。同时，由于双层及多层滤池的使用，对混凝的要求有所变化，仅要求投药后胶体粒子产生结实的微絮体以便在滤池中除去，造成混凝剂用量下降，对混凝剂的品种替换缺乏兴趣⁽⁴⁾。我国聚

表2 日本硫酸铝的生产及使用情况 (单位: t)*

年 份	1982	1983	1984	1985	1986
生 产	828487	827802	864222	874669	865516
使 用					
给 水	114032	105123	122393	124205	128047
废 水	221357	217425	220036	225064	233453

* 根据日本“化学工业年鉴”1985, 1986, 1987三年资料整理而成。

表3 日本聚合氯化铝的生产及使用情况 (单位: t)*

年 份	1982	1983	1984	1985	1986
生 产	326603	333297	345 07	369632	363913
使 用					
给 水	140657	138619	147721	149488	175357
废 水	184248	191770	190003	216290	184644

* 根据日本“化学工业年鉴”1985, 1986, 1987三年资料整理而成。

合氯化铝的生产在一段时间内主要依靠铝灰。目前随着铝灰价格上涨, 聚合氯化铝的价格随之提高, 也已成为推广使用聚合氯化铝的一大障碍。继聚合氯化铝之后, 日本还研制了聚合硫酸铝以及聚合氯化铝与聚合硫酸铝的混合物, 正在水处理中逐步推广使用。

铝盐混凝剂使用中潜在的问题是其对生物体的影响。已经发现, 水中铝含量高于 $0.2 \sim 0.5 \text{mg/L}$, 即可使鲑鱼致死⁽⁵⁾; 铝对鲑鱼鱼苗的毒性可能主要来自铝的无机态化

合物，用柠檬酸与铝盐反应能大大地降低铝的毒性⁽⁶⁾；在碱性条件下(pH值8~9)，水中铝酸根离子浓度高于0.5mg/L（以Al计）也可使鲑鱼致死⁽⁷⁾，少量铝酸根能使鲑鱼慢性中毒，产生鳃增生症状，但在未受污染的水中症状能迅速消除⁽⁷⁾。新鲜沉淀的氢氧化铝不会使鲑鱼急性中毒，但能引起慢性中毒，在未污染水中的解毒过程也比较缓慢⁽⁷⁾。目前有关铝的毒性问题的研究主要在生物地球化学领域进行，以探讨酸雾使地表丰度很高的铝元素溶解进入水体后产生的环境问题。在水处理领域，目前对铝盐混凝剂的生物效应的研究还很少，但含铝污泥处置中铝向天然水体的释放已引起注意⁽⁵⁾。

由于环境医学界关于铝对生物体影响的报道，铁系混凝剂现在受到的重视有所上升。三氯化铁和硫酸亚铁自30年代以来已在水处理中得到广泛应用⁽⁸⁾。日本80年代初期三氯化铁年产量为28万吨，用于废水处理的为16万吨，占年产量的57%，用量仅低于硫酸铝（20万吨）和聚合氯化铝（17万吨）而列第三位⁽⁹⁾。三氯化铁在低温下混凝效果好的优点，是水处理厂在冬季用三氯化铁替代硫酸铝作为混凝剂的原因之一。三氯化铁的主要缺点是对金属有腐蚀作用，使它的应用受到限制。为了减少腐蚀性，提高混凝效果，在聚合氯化铝研制的启发下，聚合硫酸铁已被日本首先研制成功并投放市场。我国自1983年以来也开展了聚合硫酸铁的研究，结合综合利用，试制成功聚合硫酸铁，并在应用中试验其效能⁽¹⁰⁾。聚合氯化铁的研究目前还在进行之中。

上述几种无机混凝剂中，以硫酸铝和三氯化铁的生产厂家为多。表4是美国无机混凝剂生产厂商及产品情况介绍⁽¹¹⁾。

活化硅酸是在30年代后期作为混凝剂开始在水处理中得

到应用的。由于成真溶液状态的活化硅酸在通常 pH 条件下组分带有负电荷，对胶体的混凝是通过吸附架桥使粒子粘连而完成的，因而常被称为絮凝剂或助凝剂。活化硅酸一般无商品出售，需在水处理现场制备，其原因是活化硅酸在储存时易析出硅胶而失去絮凝功能。活化硅酸实质上是硅酸钠在加酸条件下水解聚合反应进行到一定程度的中间产物，其组分特征，如电荷、大小、结构，取决于水解反应起始的硅浓度、反应时间（从酸化到稀释）和反应时的 pH 值^(1 2)。

表4 美国无机混凝剂生产厂商及产品

厂 商	产 品					
	a	b	c	d	e	f
Allied Chemical Corp.	✓					✓
American Cyanamid Company	✓					
Associated Metals & Minerals Co.			✓			
Burris Chemical, Inc.	✓					
Catco, Inc.			✓			
Cities Service Company, Inc.	✓					
Conservation Chemical Co.					✓	
The Cosmin Corp.			✓			
Diamond Shamrock Corp.					✓	
The Dow Chemical Company			✓			
E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.	✓		✓			
Essex Chemical Corp.	✓					
Filtrol Corp.	✓					

续表

厂 商	产 品*					
	a	b	c	d	e	f
Philip A. Hunt Chemical Corp.			✓			
Imperial West Chemical Co.	✓		✓			
Nalco Chemical Co.		✓				
NL Industries, Inc.					✓	
Olin Corp.	✓					
Pennwalt Corp.			✓			
Pfizer, Inc.					✓	
Philadelphia Quartz Co.						✓
Quality Chemicals, Ltd.					✓	
Reynolds Metals Co.		✓				
Southern California Chemical Co.			✓			
Stauffer Chemical Co.	✓					
K.A. Steel Chemicals, Inc.			✓			
Vinnings Chemical Co.		✓				

* a. 硫酸铝; b. 铝酸钠; c. 三氯化铁; d. 硫酸铁;
e. 硫酸亚铁; f. 硅酸钠。

第二节 人工合成有机高分子絮凝剂

自60年代以来人工合成有机高分子絮凝剂已在给水和废水处理及污泥调理中得到广泛应用。人工合成有机高分子絮凝剂都是水溶性聚合物, 重复单元中常包含带电基团, 因而也被称为聚电解质。包含带正电基团的为阳离子型聚电解

质，包含带负电基团的为阴离子型聚电解质，既包含带正电基团又包含带负电基团的为两性型聚电解质。有的人工合成有机高分子絮凝剂在制备中并没有人为地引进带电基团，为对称起见，称之为非离子型聚电解质。在水和废水处理中，使用较多的是阳离子型、阴离子型和非离子型聚电解质，两性型聚电解质使用较少。表5是水和废水处理常用聚电解质一览表。

阴离子型聚电解质主要是重复单元中包含 —COOM （其中M为氢离子或金属离子）基团或 $\text{—SO}_3\text{H}$ 基团的水溶性聚合物，主要品种有部分水解的聚丙烯酰胺（含聚丙烯酸钠）和聚磺基苯乙烯⁽¹³⁾。阴离子型聚电解质由自由基加聚反应合成，分子量可因反应条件不同而异。作为水处理絮凝剂，只能是选用高分子量的（分子量 $\text{MW} > 10^6$ ），低分子量（ $\text{MW} < 10^6$ ）阴离子聚电解质不是絮凝剂，而是胶体稳定剂。由于羧基电离度不大，已水解的聚丙烯酰胺中 —COO— 基团含量不高（低于未水解的 —COOH 基团含量），因而负电荷密度不大；但磺酸基电离度很大，因而聚磺基苯乙烯的负电荷密度较高。

阳离子型聚电解质主要是分子重复单元中含有带正电荷的氨基（ —NH_3^+ ）、亚氨基（ $\text{—CH}_2\text{—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—}$ ）或季铵基（ N^+R_4 ）的水溶性聚合物，主要品种有二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物或均聚物，聚乙烯基咪唑啉等⁽¹³⁾。高分子量阳离子型聚电解质由自由基加聚反应制备，低分子量阳离子型聚电解质由自由基缩聚反应合成。由于水中胶体粒子一般带负电荷，所以阳离子型聚电解质不论分子量大小，均起絮凝剂作用。由于阳离子单体价格较高，因而在合成阳离子型聚电解质时引入的带正电荷的单体的数

表5 常用聚电解质一览表

名 称	分 子 式	离子型	说 明
聚丙烯酰胺 (PAM)	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \nearrow n \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_n$	非	主要非离子絮凝剂品种
聚氧化乙烯 (PEO)	$\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n$	非	对某些情况很有效
聚乙烯吡咯酮	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \nearrow n \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \end{array} \right)_n$	非	专用絮凝剂
部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM)	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \nearrow \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right) \left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \nearrow \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n (-)$	阴	主要阴离子絮凝剂品种，均聚物

续表

名 称	分 子 式	离子型	说 明
聚乙烯磺酸盐 (PSS)	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3^- \end{array} \right)_n \text{---} \text{M}^+$	阴	M 为金属离子 (如 Na^+), 负电性强, 电荷对 pH 不敏感, 均聚物
聚乙烯胺	$\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} \right)_n$	阳	均聚物, 电荷与 pH 有关
聚羟基丙基一甲基氯化铵	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \end{array} \text{CHCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (+) \\ (-) \end{array} \text{Cl} \right)_n$	阳	均聚物, 电荷与 pH 有关
聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMA)	$\left(\text{CH} \text{---} \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \end{array} \text{CH}_2 \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (+) \\ (-) \end{array} \text{Cl} \right)_n$	阳	均聚物, 正电性强, 电荷对 pH 不敏感, 主要阳离子絮凝剂品种