

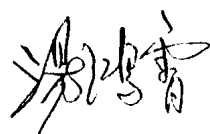
建筑工程情报资料	第 7305 号
	内部资料

混凝剂及其作用原理的发展趋势

哈尔滨建筑工程学院给水排水教研室编

国家建委建筑科学研究院建筑情报研究所

一九七三年八月



毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

前 言

这份资料是由哈尔滨建筑工程学院给水排水教研室汤鸿霄同志编写的。资料综合介绍了近十年来国外有关混凝剂及其作用原理的发展状况和趋势。在分析讨论凝聚和絮凝作用原理现代观点的基础上,综合叙述了各类新型混凝剂的制造和应用概况,并对其他一些动向作了一般介绍。资料还对涉及到的国内有关情况进行了简单回顾。本资料可供给水排水专业从事设计、科研、管理和教学工作的有关人员参考。

国家建委建筑科学研究院建筑情报研究所

目 录

一、混凝过程和混凝剂	(1)
二、凝聚和絮凝作用原理的现代观点	(2)
三、无机高分子混凝剂“聚合铝”	(14)
四、循环使用的混凝剂“碳酸镁”	(29)
五、有机高分子絮凝剂	(40)
六、其他一些动向	(49)
七、参考文献	(53)

混凝剂及其作用原理的发展趋势

一、混凝过程和混凝剂

在现代的用水和废水处理技术中, 混凝过程占有十分重要的地位, 是一种得到广泛应用的单元操作。混凝过程的主要作用是使水中呈分散状态的微粒杂质聚集成为较粗粒的凝絮, 从而便于利用沉淀、过滤或其他方法把它们分离出去。在此过程中, 混和、凝聚、絮凝等几种作用先后综合进行, 总起来称为混凝, 所投加的主要药剂称为混凝剂或者凝聚剂、絮凝剂, 与混凝剂配合使用起辅助作用的药剂就称为助凝剂、pH 调整剂等。这些名词在不同情况下被人们按照自己的理解和习惯加以选用, 到目前还没有严格的统一定义。

混凝过程在生活饮用水和各种工业用水的除浊、除色处理中, 是不可缺少的环节, 另外在软化、除铁锰、除臭味、除藻类、除细菌病毒、除硅等处理中也经常采用。在生活污水和工业废水处理中的应用也日益广泛。从处理流程看, 在预处理、中间处理、最终处理和污泥处理中都有应用, 近年来国外发展重复利用废水进行三次处理即深度处理, 混凝也是其中重要方法之一。从处理对象看, 几乎遍及各种工业废水的处理及回收利用, 除了除浊、除色之外, 还可以去除的杂质包括高分子物质, 动植物纤维物质, 各种有机物构成的生化需氧量或化学需氧量, 焦油、石油及其他油脂, 微生物细胞, 氮磷等富营养化物质, 烷基苯磺酸钠 (ABS) 除垢剂等表面活性物质, 杀虫剂等农药毒物, 以活性碳吸附氯仿提取物 (CCE) 为指标的有机类有毒杂质, 汞、镉、铅等重金属类有

毒物质, 放射性污染物质, 等等。此外, 在悬浮泥渣层澄清、浮选、生物滤池及活性污泥法等各种过程中也常涉及到同混凝过程类似的作用原理。

混凝过程这一单元操作, 相对其他方法而言, 其特点是基建设备费用较低而经常运转费用较高, 在需要时可立即投入流程, 便于阶段性间断利用, 并且, 操作控制比较容易, 处理效率一般较高。混凝过程本身并不是完全独立的, 它为后续的沉淀、过滤等杂质分离过程准备条件, 但它又往往是组成这些分离过程必不可缺的先行环节。混凝过程达到高效能的关键在于恰当地选择和投加性能优良的混凝剂及助凝剂, 创造适宜的化学及水力条件保证混和、凝聚、絮凝等作用顺利进行。这就需要从实践和理论方面不断深入掌握各种混凝剂及其作用原理的基本规律。

各种混凝剂按照化学结构分类举例如表 1—1 中所示。

铝盐和铁盐是最常用的无机金属盐混凝剂, 本资料中对其作用原理的现代观点进行了综合叙述。二价金属盐是近年来新发展的混凝剂, 其特点是有可能循环使用, 本资料中对镁盐混凝剂作了详细讨论, 对锌盐混凝剂作了一般介绍。随着无机高分子化学的发展, 开始建立起无机高分子混凝剂的新体系, 本资料集中讨论了聚合铝, 并一般介绍了活化硅酸的动向。表面活性物质是分子量介于低分子和高分子之间的一类物质, 由于其分子具有二亲性 (一端亲水、一端亲油)

表1--1

各种混凝剂分类举例

无 机 类	低 分 子 (現場投加)	三 价 金 属 盐	鋁 盐	硫酸鋁、氯化鋁、鋁酸鈉
			鉄 盐	硫酸鉄、硫酸亚鉄、氯化鉄
		二 价 金 属 盐	鎂 盐	碳酸鎂、碳酸氢鎂
			鋅 盐	氯化鋅、硫酸鋅
	高 分 子 (預制)	阳离子型	聚合氯化鋁、聚合硫酸鋁	
		阴离子型	活化硅酸	
有 机 类	表面活性 物 质	阴离子型	硬脂酸鈉、油酸鈉、十二烷基磺酸鈉	
		阳离子型	十八烷胺醋酸盐、十八烷三甲基氨基氯化物	
	低聚合度 的高分子 (分子量约 1000~数 万)	阴离子型	藻朊酸鈉、羧甲基纖維素鈉	
		阳离子型	水溶性苯胺树脂、聚硫脲、聚乙烯亚胺	
		非离子型	淀粉、水溶性尿素树脂	
		两 性 型	动物胶、蛋白质	
	高聚合度 的高分子 (分子量约 数十万~ 数百万)	阴离子型	聚丙烯酸鈉、水解聚丙烯酰胺、馬來酸共聚物	
		阳离子型	聚乙烯吡啶盐、乙烯吡啶共聚物	
		非离子型	聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯	
	pH 調 整 剂		石灰、碳酸鈉、苛性鈉、盐酸、硫酸	
其 他 輔 助 剂		高岭土、膨潤土		

而有一定混凝能力，但在水处理技术中尚应用不多，本资料只在综述混凝作用原理时提及，未作专门介绍。有机高分子絮凝剂是现

代发展迅速、品种繁多的一个专门领域，本资料中对其基本特性和发展动向作了一定程度的讨论。

二、凝聚和絮凝作用原理的现代观点

在天然水和各种工业废水这样复杂的溶液体系中，投加各类混凝剂后所发生的凝聚和絮凝作用，其基本原理是十分错综的问题，它一直是水处理技术界和化学家们注意研究的重要课题之一。在本世纪五十年代和六十年代出现了各种不同的分歧观点，也积累了大量的生产和实验资料，本文编者在1964年写出的“浑浊水铝矾絮凝机理的胶体化学观”一文中曾归纳评述过这些情况，尚

可供参考[34]。在这里，将简要地综合介绍六十年代后期以来这方面的发展概况。

近几年来，在胶体化学及高分子化学不断发展的基础上，关于凝聚和絮凝作用原理的观点，有逐步接近走向一致的趋势，尽管在若干定量细节上尚存在许多不统一、不明确之处，但在基本的定性的作用机理方面已经有了比较相近的看法，或者说，有一类观点也已经取得了主导地位，下面综合叙述的就

是这类得到较广泛接受的基本观点。[1~6]

1. 溶胶和高分子溶液

各种微粒在水中形成的分散体系,按粒径大小可以分为:分子-离子分散($<1\text{m}\mu$)、胶态分散($1\sim 100\text{m}\mu$)、粗分散($>100\text{m}\mu$)等三类, ($1\text{m}\mu$ 即 $1\text{毫微米}=10^{-7}\text{厘米}$)。混凝过程中需加处理的主要对象是天然水、生活污水和各种工业废水中属于胶态分散及粗分散状态各类杂质,例如粘土($5\sim 4000\text{m}\mu$)、腐植质、金属氢氧化物、硅酸($10\sim 100\text{m}\mu$)、蛋白质(长 $10\sim 30\text{m}\mu$)、淀粉、纤维素(长可达数百 $\text{m}\mu$)、病毒($8\sim 100\text{m}\mu$)、细菌($300\sim 3000\text{m}\mu$)、藻类(数千 $\text{m}\mu$ 以上)、纸浆纤维、石油微滴(数千到数万 $\text{m}\mu$)等都是。它们是各种无机物或有机物,通过天然的或人为的不同途径分散在水中。

胶态分散体系简称为胶体,它包括两类体系,即溶胶和高分子溶液。溶胶微粒是多分子聚集体,它们在成长时是在三度空间或二度平面的方向上延伸。这种微粒同周围的水之间有相间界面,所以溶胶属于多相体系。高分子溶液是单个分子的真溶液,只是其中的高分子微粒尺寸较大,进入胶体的粒径范围之内,因而有许多特性与溶胶相似。不过高分子的成长,常常只是在一度线性方向上延伸,所以同周围的水之间没有相间界面而属于单相体系。粗分散系包括悬浊液和乳浊液,它们在混凝过程中的表现特性同溶胶类似,可以一并讨论。

溶胶能够长期保持分散状态的原因在于各微粒之间存在相互排斥作用,这主要是因为它们带有同号电荷,另外,微粒的水合作用也是阻碍它们相互聚集的重要因素。溶胶曾被称为憎水胶体,但实质上它并不是完全排斥水,而也为水所润湿,在颗粒表面吸附一层或多层水分子。高分子溶液曾被称为亲水胶体,但是它的分散性并不只由于它有很大的水合作用,而且因为它属于真溶液,其本身在分散状态下具有最大的稳定性。某些高分子

也带有电荷而称为高分子电解质或聚合电解质,它们的电学特性与溶胶有许多类似之处。

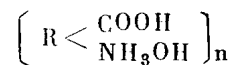
固体的胶体微粒表面原始电荷的产生来源大致有三类:

(1) 微粒对溶液中的某些离子进行选择优先吸附或称为专属吸附。例如,由 AgI 微粒形成的胶体核心,可以从溶液中专属吸附 Ag^+ 成为正电溶胶,也可以吸附 I^- 而成为负电溶胶,这决定于溶液的条件。这种方式常发生于一些典型的憎水胶体。

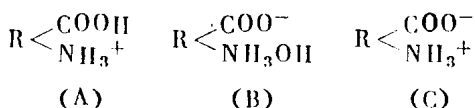
(2) 固体微粒晶格结构中的缺陷,这常发生于各种粘土矿物。例如,晶格中 $+4$ 价的 Si 被 $+3$ 价的 Al 所代替,或者 Al 被 $+2$ 价的 Mg 所代换,都会发生多余的负电荷。晶格边缘处化学键的断裂造成不平衡现象也会产生负电荷或者正电荷。这类电荷的产生同溶液的特性无关。

(3) 微粒表面或结构中化学基团的离解。许多胶体本身就包含有可离解的基团,例如,羧基($-\text{COOH}$)、胺基($-\text{NH}_3\text{OH}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)等,在离解后显示出负电荷或正电荷。有些硅酸盐矿物含有硅烷醇基团($-\text{SiOH}$)属于此类,许多其它天然胶体如水合金属氧化物、细菌、纸浆纤维等,其全部或部分电荷就来源于这种离解,但是最常见的这类物质还是聚合电解质。

聚合电解质常是带有可离解基团的线型链状高分子物质,根据离解后的荷电状况可以分为阳离子型、阴离子型和两性的,完全不能离解的高分子则称为非离子型的。蛋白质是典型的两性聚合电解质,它的基本结构式是



这类微粒的电荷量决定于大量可离解基团中离解的程度,而这往往同溶液 pH 值直接有关。例如,蛋白质在酸性溶液中带正电荷[如(A)式],在碱性溶液中带负电荷(B),在某一 pH 值时分子带有的净电荷为零(C),达到等电点。



2. 两种作用机理

胶态分散系失去稳定而发生凝聚和絮凝，这可能通过几种不同的机理来实现，归纳起来可以提出两种表述作用机理的模型，即（1）双电层作用模型，（2）化学架桥模型。

（1）双电层作用模型

胶体微粒表面的原始电荷从溶液中吸引带异号电荷的反离子，使溶液中产生某种浓度梯度，这些反离子同时又向外扩散趋向于浓度较低的溶液体内。这两种相反的矛盾过程达到平衡而形成扩散层，靠近微粒表面处反离子浓度最高，距离增大时浓度逐渐降低。与微粒表面电荷有相同符号的离子称为同离子，它同反离子有着相反方向的浓度分布（图2—1A）。

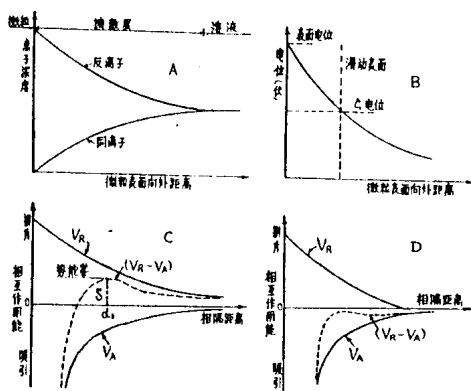


图2—1 双电层模型及相互作用

离子分布不均匀的扩散层在微粒周围形成所谓“离子氛”，在离子氛中任一点都存在相对溶液体内的电位。此电位可设想为把与原始电荷同号的单位电荷从溶液体内移到该点时所需施加的电压(伏)，扩散层中电位的分布曲线如图2—1B。微粒在溶液中运动时只有一部分离子随之移动，因而在扩散层中划分出滑动表面。这是胶体微粒实际存在

的同溶液的分界面，而滑动表面以外的扩散层只是溶液中受到胶体微粒电场作用影响使离子分布有所扰动的部分。滑动表面处的电位即电动电位或ζ电位。

每一胶体微粒的电场作用都为其外围离子氛所屏蔽，因此，两同号电荷的微粒，在其离子氛相互接触以前，彼此并不发生任何作用。当两微粒接近而扩散层发生相互重叠交联时，交联区域内的离子将同时受到两微粒的作用，发生重新分布的趋势，结果出现渗透性质的附加力和静电性不平衡作用力，这种力可使微粒相互排斥而分离。静电斥力可用排斥势能（ V_R ）来表示，它同微粒相隔距离按指数规律成反比变化。

胶体微粒之间还同时存在有相互引力，这是一种多分子或多原子之间的范德华引力，也可以用相互吸引势能（ V_A ）来表示。范德华力是一种偶极之间的作用力，包括固定偶极、诱导偶极和瞬时偶极等三种作用，其强度决定于微粒中各原子的种类和微粒的密度。微粒之间的范德华作用相互吸引势能同微粒距离的二次方成反比，其值实际上同溶液的组成无关。

设排斥势能值为正，吸引势能值为负，可绘曲线如图2—1C。各距离处两种作用势能之和称为综合势能（ $V_R - V_A$ ），亦可绘曲线如图中的虚线。图2—1C是体系处于稳定分散状态时的情况，综合势能曲线在距离为 d_1 处有一极大值 S ，表现为一种排斥势能峰。两微粒若欲靠近到距离 d_1 之内，达到吸引力占绝对优势而发生凝聚作用的程度，就必须能够越过此势能峰。在稳定状态下，微粒的运动能量尚远不足以超越排斥势能峰，所以能够长期保持分散状态。

当溶液中投入外加电解质时，微粒的表面电位或是有所降低或是保持原状，其扩散层都会表现出受压缩的状态，因而两微粒离子氛发生交联时的相隔距离相应缩短，其间的排斥势能峰从而降低。当电解质的浓度增

加到一定程度时,排斥势能峰相应降低到一定程度而使微粒的动能可以越过,两微粒就可以靠近而发生凝聚。当排斥势能峰完全消失,微粒间的排斥力不再发生作用,每次接近都会发生聚集时,就出现快速凝聚现象(图2—1D)。

胶体发生凝聚时所需要的电解质最低浓度称为临界凝聚浓度。按照上述的双电层相互作用模型,临界凝聚浓度将严格符合叔采-哈第法则,即这一浓度决定于外加电解质生成的反离子的电荷,同这一电荷价的六次方成反比,而同体系中胶体微粒的浓度没有关系。同时,这种理论没有考虑吸附作用,当溶液中外加电解质超过临界浓度甚多时,也不会有更多超额的反离子电荷进入扩散层,不能出现微粒电荷改变符号使胶体重新稳定分散的情况。因此,只用双电层相互作用模型和这一模型所根据的凝聚物理理论,虽然可以阐明一般电解质比较简单的凝聚现象,但并不能完全解释复杂的现象和水处理混凝过程中的作用机理。

(2) 化学架桥模型

这种模型首先是为了解释聚合物或聚合电解质对溶胶及悬浊液的凝聚和絮凝作用而提出来的,它的基本考虑是溶胶微粒对高分子物质具有强烈的吸附作用。

当溶液中存在溶胶微粒和聚合物时,聚合物分子迅速被吸附结合在溶胶微粒表面上。首先是一个分子占据微粒表面上的一个或数个吸附位,而分子的其余部分伸展到溶液中去(图2—2,反应1)。这些伸展的分子链节再结合到另一微粒的空白吸附位上,结果就形成颗粒间的化学架桥,产生絮凝作用(图2—2,反应2A)。如果伸展的链节并没有遇到另一微粒上合适的吸附位,就有可能转回而吸附到所在微粒表面上另外的吸附位去。这样会使微粒的吸附位全被占据,丧失掉再吸附其他聚合物进行架桥的能力,成为再稳定状态(图2—2,反应2B)。

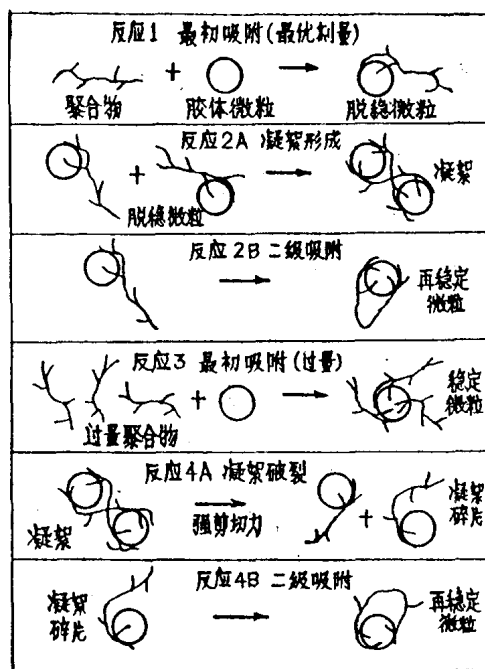


图2—2 吸附架桥模型

如果溶液中聚合物的含量过高,溶胶微粒将被过多吸附的聚合物所包围,也同样会失去同其他微粒架桥结合的可能性而处于稳定状态(图2—2,反应3)。因此,对于某一体系有一最优絮凝剂量,该时各溶胶微粒上的吸附位只有一部分被复盖,超过此限度后,絮凝作用便开始下降,转而恶化。一般,溶液中的聚合物大部分都会被各微粒所吸附,在体系中各微粒总表面积同产生最优絮凝的聚合物量二者之间存在有直接的关系。

已经架桥絮凝的胶体分散系,若受到剧烈的、长时间的搅拌扰动,架桥聚合物可能从一方微粒表面脱落断开,重又卷回所在微粒表面上去,造成再稳定状态(图2—2,反应4A、4B)。

聚合物在溶胶微粒表面的吸附可以来源于各种物理化学作用,例如:静电引力、范德华力、氢键、配位键等等,这决定于聚合物同微粒表面二者的化学结构特点。当聚合物带有电荷并且同微粒表面电荷符号相反时,静电引力常成为相互作用的基础,但

是,在许多情况下其它作用可以超过静电引力。聚合物同溶胶微粒有同号电荷时,仍然可以发生吸附,阴离子型聚合电解质在负电微粒表面吸附架桥发生絮凝作用是常见的例子,不过这时往往需要双方的电荷都不甚强烈才能实现。

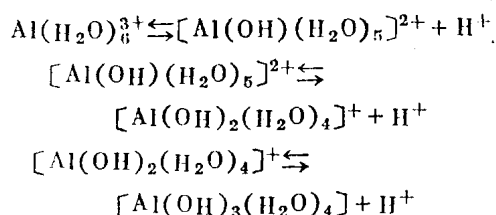
由于聚合物的线型分子相对较长,它们在微粒间架桥絮凝时并不需要各微粒直接接触,因而不一定必须消除其间的排斥势能峰,当然如果一定程度地压缩扩散层、降低势能峰也会有利于实现迅速而稳定的架桥絮凝。阳离子型聚合电解质对负电荷的悬浊液有较好混凝效果,正是由于它可以同时起到降低表面电位和架桥絮凝的双重作用。另外,在聚合物过量而出现体系再稳定状态时,各微粒并不一定就发生电荷变号,而主要是由于聚合物对溶胶的包围和占满吸附位,发生所谓胶体保护作用[10]。

上述两种作用机理的模型是有很大区别的。双电层作用模型根据凝聚物理理论,着重于低分子电解质对胶体微粒的静电作用,通过压缩扩散层、降低或消除排斥势能峰来促成微粒相互靠近而发生凝聚,在其基本考虑中强调对微粒的电中和脱稳,但忽略微粒的电荷变号及再稳定现象。化学架桥模型着重于高分子聚合物对溶胶微粒的强烈吸附作用,通过粘结架桥的联系来促成微粒聚集而发生絮凝,微粒并不一定必须实现电中和或降低势能峰,在聚合物过量时易于发生胶体保护作用的再稳定现象。这两种机理模型反映了凝聚和絮凝两种作用的典型情况,实际上它们在大量具体现象中又是不能截然分开的。在双电层作用中若涉及高价反离子则会出现吸附和电荷变号等情况,在化学架桥作用中若涉及聚合电解质则必须同时考虑静电排斥或中和等作用。单独应用其中某一种机理都不能充分阐明铝盐或铁盐在水处理混凝过程中的作用原理。

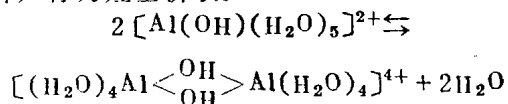
3. 铝盐和铁盐的凝聚及絮凝作用

水处理技术中目前最常用的混凝剂是铝盐和铁盐。不论以何种药剂形态投加,它们在水中都是以三价铝 $[Al(III)]$ 和三价铁 $[Fe(III)]$ 的各种化合物存在。为掌握它们的凝聚和絮凝作用原理,首先要简要地考虑这些混凝剂的水溶液化学,亦即它们在各种条件下的存在形态变化规律。下面以铝盐为主进行分析。

在水溶液中,即使 $Al(III)$ 以单纯离子状态存在,也不是裸露的 Al^{3+} 形式,而是带有 $n=6$ 个配位水分子,成为 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 形态。当 pH 值低于 3 时,这种水合铝离子是最主要形态。如果 pH 值升高,水合铝离子就会发生配位水离解即水解过程,生成各种羟基铝离子。若 pH 值不断升高,水解逐级进行,最终将生成氢氧化铝沉淀物,这种过程的基本反应如下:



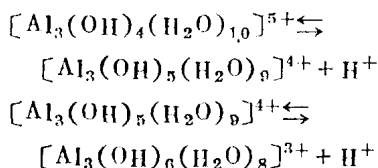
实际上,溶液中的反应过程和生成产物要复杂得多。当 pH 值在 4 以上,羟基铝离子增多,各离子的羟基之间可以发生架桥结合,称为羟基桥联:



生成物也可以写为 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, 再进一步发生羟基桥联还可生成 $[Al_3(OH)_4(H_2O)_{10}]^{5+}$ 或更高级的化合物。如果把这看成是络合反应,则生成物可称为多核羟基络合物,也可以把这看作是无机高分子的缩聚反应,生成的就是高分子聚合物。在此过程中生成的更高级多核物的主要形态,曾经由各研究者分析测定,提出过以下一些种类: $[Al_6(OH)_{14}]^{4+}$ 、 $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、

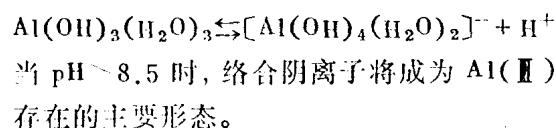
$Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{17}(OH)_{17}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 。在这些化学式中都略去了所含配位水。

缩聚反应生成的多核聚合物同时还会继续进行水解，例如：



水解反应的结果是降低了电荷，增多了羟基，为进一步聚合创造了条件。水解和缩聚两种反应交错进行，其结果是最终生成难溶的氢氧化铝沉淀物。

氢氧化铝大约在 pH5 左右即开始出现，逐步增多，当 pH 值到 7 以上，它就成为 $Al(III)$ 的主要存在形态。到 pH 8 附近，氢氧化铝又重新溶解继续水解成为带负电荷的络合阴离子：



综合上述，可以得到 $Al(III)$ 随溶液 pH 值变化其存在形态的大致规律。在每一 pH 值都有各种不同形态的化合物同时存在，其中某一种是量最多的主要存在形态，另一些则是量少的一般存在形态，它们之间按一定平衡关系分布，各占不同的比例数量。pH 值偏低时，高电荷低聚合度的多核络离子占主要地位，pH 值升高时，不断转化为低电荷高聚合度的无机高分子电解质占主要地位，进一步再发展为中性的聚合度无限大的难溶氢氧化铝占主要地位。各种形态的 $Al(III)$ 化合物随 pH 值变化的规律可举出一例如图 2-3，这是浓度为 $10^{-4}M$ 的过氯酸铝溶液中在不平衡条件下于不同 pH 值范围内存在的化合物类型，图中只绘出各种单核形态的化合物，其多核物形态有可能主要包括在 $Al(OH)_3$ 部分中。 $Al(III)$ 化合物存在形态除决定于溶液 pH 值外，还同 $Al(III)$ 的浓度、其他离子的

组成、温度及聚合熟化时间等各种因素有关。

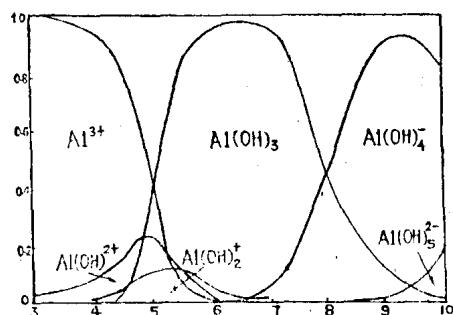


图 2—3 各 pH 值时 $Al(III)$ 化合物存在形态

$Fe(III)$ 化合物在水溶液中的存在形态变化规律大致同 $Al(III)$ 相似，不过其相应的 pH 值比 $Al(III)$ 略为偏低。

$Al(III)$ 及 $Fe(III)$ 的各种水解平衡式和平衡常数列举于表 2-1，平衡常数的负值越高表示反应平衡越趋向于反应式左方状态存在 [2, 12]。

表 2—1 $Al(III)$ 及 $Fe(III)$ 的水解平衡式

反 应 式	平衡常数
$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$	1×10^{-5}
$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	5.4×10^{-7}
$6Al^{3+} + 15H_2O \rightleftharpoons Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	1×10^{-47}
$7Al^{3+} + 17H_2O \rightleftharpoons Al_7(OH)_{17}^{4+} + 17H^+$	1.6×10^{-49}
$8Al^{3+} + 20H_2O \rightleftharpoons Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	—
$17Al^{3+} + 34H_2O \rightleftharpoons Al_{13}(OH)_{34}^{5+} + 34H^+$	4×10^{-98}
$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(固) + 3H^+$	3.1×10^{-10}
$Al(OH)_3(固) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$	1×10^{-33}
$Al(OH)_3(固) + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + H^+$	1.8×10^{-13}
$Al(OH)_3(固) + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	20
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$	6.8×10^{-3}
$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	1.4×10^{-3}
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$	2.6×10^{-5}
$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3(固) + 3H^+$	1×10^{-6}
$Fe(OH)_3(固) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	1×10^{-38}
$Fe(OH)_3(固) \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2OH^-$	6.8×10^{-25}
$Fe(OH)_3(固) \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + OH^-$	1.7×10^{-15}
$Fe(OH)_3(固) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(液)$	2.9×10^{-7}
$Fe(OH)_3(固) + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_4^-$	1×10^{-5}

图2—4 所绘是 $Al(III)$ 化合物在不同浓度及pH值条件下的溶解平衡区域图[20]。它表明在达到平衡状态时，溶液中 $Al(III)$ 总浓度和pH值两参数决定的状态点若处于斜线阴影区域内，就会生成 $Al(OH)_3$ 沉淀物。在一般天然水的给水处理混凝过程中，投加的硫酸铝浓度和pH值范围大致处于斜线方格部分内，而这一部分几乎全部处于沉淀区域中。由此可见，该时投加的混凝剂在达到平衡状态时大部分将应以 $Al(OH)_3$ 沉淀物形态存在。工业废水混凝处理时，其投药量一般高于给水处理，因此就更是这种情况。 $Fe(III)$ 化合物的溶解平衡区域图中， $Fe(OH)_3$ 沉淀区的范围比 $Al(OH)_3$ 更宽广，上述分析也是完全适用的。

但是，实际发生的情况并没有达到这种最终结果。混凝过程中，溶液对于金属氢氧化物虽然处于过饱和状态下，但并不能立即生成大量沉淀。 $Al(III)$ 或 $Fe(III)$ 的水解虽然迅速发生，其生成物聚合过程则比较缓慢，

而水中胶体微粒对可溶性的羟基多核络离子的吸附是十分强烈的，所以在尚未建立起沉淀平衡状态时吸附凝聚的过程就已发生。经过各种研究分析，参与凝聚作用的主要化合物形态仍是趋向于氢氧化铝或氢氧化铁沉淀物过程中的动力学中间产物，亦即可溶性的各种形式的羟基多核络合物或者无机高分子

表2—2 脱稳模型及其特性对比

作用现象	双电层物理理论 (凝聚作用)	化学架桥模型 (架凝作用)	水解金属离子的 混凝表现
1. 静电作用	主 要	辅 助	重 要
2. 化学作用和 吸附	无	主 要	重 要
3. 最优效果时 ζ 的电位	接近为零	一般不为零	不必需为零
4. 投加过量混 凝剂时	无效应	因微粒表面完全 复盖而成为再稳 定	再稳定一般伴随 有电荷变号；可 因氢氧化物沉淀 而模糊
5. 最优效果时 微粒表面复 盖率(θ)	可忽略不计	$0 < \theta < 1$, 一般 $\theta = 0.5$	$0 < \theta < 1$, 不必需为0.5
6. 混凝剂最优 剂量同胶体 微粒浓度 (或表面积浓 度)的关系	临界凝聚浓度实 际上同胶体微粒 浓度无关	有化学计量关系， 絮凝剂量同微粒 总表面积有线性 关系	可能有化学计量 关系，但并不总 是出现
7. 所生凝絮物 的物理特性	浓密，抗剪切强 度大，但滤饼过 滤性不良	三度结构的凝絮， 抗剪切强度低， 但滤饼有良好过 滤性	凝絮的抗剪切强 度和密度有广泛 变化

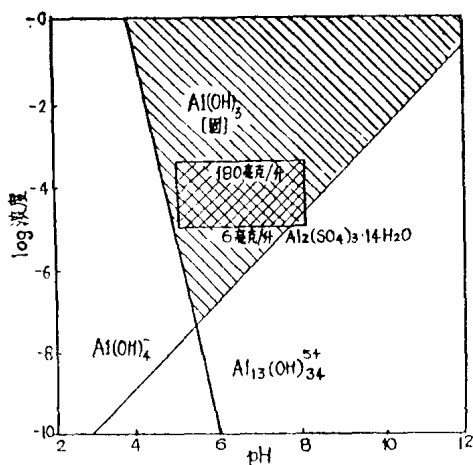


图2—4 $Al(III)$ 溶解平衡区域图

电解质。

$Al(III)$ 和 $Fe(III)$ 的这种水解产物若从形态上分析其特性，它比一般电解质或者络合物的分子量高，分子尺寸大，可以为胶体微粒所强烈吸附，在较低pH值(pH4~5)范围内有较强正电荷，看来更接近于阳离子型高分子电解质。不过，它的分子量、分子尺寸和吸附性能又都比不上有机高分子聚合物，所以它的混凝特性恰介于二者之间，作用机理同前述两种典型模型也各有相似与不同之处。

表2—2中所列举的是前述两种使胶体失去稳定的作用机理模型同金属离子水解产物在混凝中各种表现特性的比较。可以看出, $Al(III)$ 及 $Fe(III)$ 的水解产物兼有凝聚和絮凝两种作用的特性。在水处理混凝过程中投加铝盐或铁盐后, 就发生金属离子的水解和聚合反应过程, 与此同时, 水中杂质微粒对水解及聚合的各种产物进行强烈的吸附。溶液中及被吸附的带正电荷的多核络离子, 通过压缩扩散层和降低表面电位等作用使微粒间的排斥势能峰降低, 从而可以相互接近到一定程度, 或者甚至达到相互吸引力占优势而各微粒直接结合到一起, 这些都属于凝聚作用。这时, 如果同一多核聚合物为两个以上的杂质微粒所吸附, 就会在二者之间粘结架桥, 把微粒联系在一起, 这些属于絮凝作用。各微粒通过范德华吸引力和粘结架桥不断结合, 逐步形成微凝絮。最终生成若干微粒聚集在一起的粗粒凝絮或凝絮团, 从而完成整个混凝过程。

在水处理实践中铝盐及铁盐的凝聚和絮凝这两种作用很难截然分开, 在各种不同条件下可能有不同的侧重面。影响混凝过程的众多因素中最主要的可以提出 pH 值、混凝剂量、胶体微粒浓度等三项, 下面简要地加以分析。

混凝中的 pH 值影响金属离子水解产物的形态及其作用特性。对一般浑浊水, 经常是在 pH 6.5~8 范围内得到最优除浊效果。该时, 水解产物是低电荷高聚合度的无机高分子电解质或部分氢氧化物沉淀物, 其尺寸最高可达数十 μm , 而胶体微粒的 ζ 电位只下降到仍有 10~15 毫伏, 仍有一定高度的排斥势能峰。由此推断, 这时混凝剂发挥的作用将主要是粘结架桥, 有时甚至是在排斥势能峰之外架桥, 因此可称为高 pH 絮凝区。另外, 于一定条件下, 在 pH 4~5 范围内会出现第二除浊区, 但效果不如高 pH 区。这时的水解产物是具有高正电荷而聚合度不高的多核

络合物, 胶体微粒在这种作用下可以达到电中性或有微弱的正、负 ζ 电位。由此推断, 这时混凝剂主要发挥凝聚作用, 因粘结架桥物质不足而除浊效果不甚高, 可以称为低 pH 凝聚区。对于有色水, 低 pH 凝聚区表现得十分明显。色度胶体是拥有大量负电荷的有机物微粒, 投加较多量混凝剂后, 于 pH 5 左右达到电中性而出现最优凝聚作用, 由于混凝剂量大, 在发挥电中和作用的同时还可进行粘结架桥从而取得良好的除色效果[16]。

为分析混凝剂量及胶体微粒浓度对混凝过程的影响, 可以提出典型的图示如图 2—5。图中胶体微粒浓度用微粒总表面积 S 表示(平方米/升), 混凝剂量以浓度 C_t 表示, 图 (a) 及 (b) 相对应, 都是根据 pH 值保持为常数的条件绘制的。随着投加混凝剂量的不断增加可以出现 4 种不同情况: 1 区为稳定区, 即混凝剂量尚不足, 未出现混凝效果的范围; 2 区为脱稳区, 即混凝剂量适宜, 得到较好混凝效果的范围; 3 区为再稳定区, 即因投加混凝剂量过高而使微粒的表面复盖率过高或引起电荷改变符号, 造成混凝效果反而恶化的范围; 4 区称为“卷扫”区, 即当混凝剂量甚高, 远超过金属氢氧化物饱和状态, 因而产生大量沉淀物形成凝絮, 吸附和卷带水中杂质微粒而使水澄清的范围。在混凝过程中出现这几种情况是常见的, 由它们组成的混凝曲线如图 2—5 中所列也是典型的, 但一向对它们有不同的解释, 下面是从体系中胶体微粒表面积浓度的影响来说明这些现象。

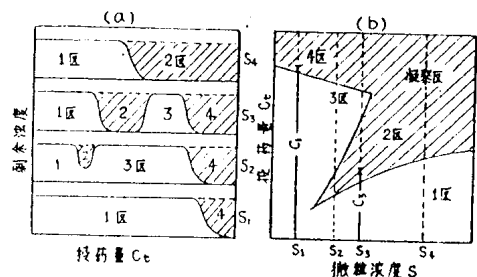


图2—5 混凝区域示意图

体系中胶体微粒表面积浓度 S 不同时, 上述几种不同混凝状态区域的出现和分布也不一样, 可以分为三种不同情况讨论。(1) 表面积浓度低时。低浊度天然水或水中杂质微粒有低的比表面积时属于这种情况, 如图中的 S_1 。这时需要投加较大量的混凝剂, 在卷扫混凝区才有满意的结果。没有出现脱稳混凝 2 区的原因可解释为: 体系中胶体微粒数目甚少, 混凝剂量低时虽可达到微粒脱稳但碰撞机会较少、粘结架桥物质不足, 故混凝效果很差, 而混凝剂量增加后又很易出现表面积复盖过多或电荷变号的再稳定 3 区, 3 区同 1 区重合而未见明显混凝效果, 直到混凝剂量甚高, 出现大量氢氧化物凝絮才出现卷扫混凝现象。在水处理中对这种情况常投加比表面积大的膨润土或某种类型的活化硅酸以增加 S 值, 例如图中从 S_1 增加到 S_3 , 可以使投加混凝剂量从 C_1 降到 C_3 , 出现明显的脱稳 2 区。(2) 表面积浓度中等时。天然水中粘土成分是比较表面积大的蒙脱土或者虽然是比表面积低的高岭土但含量高于 100 毫克/升以上者属于这种情况, 如图中的 S_2 及 S_3 。这时可出现 4 种不同区域, 随着混凝剂量的增大, 脱稳 2 区也逐步展宽。这种类型的混凝, 以较低混凝剂量取得良好效果, 是希望达到的理想情况。当水中浊度增加时, 混凝剂量也随之增大, 二者有化学计量关系, 投加高分子絮凝剂可以成比例地降低混凝剂量。(3) 表面积浓度高时。较高浊度的天然水、含大量悬浮物的各种工业废水以及污泥浓缩过滤等属于这种情况。这时, 由于水中杂质微粒多而所需混凝剂量甚高, 在达到脱稳混凝时已远超过氢氧化物的临界饱和浓度, 因而同时生成大量沉淀物凝絮而形成卷扫混凝, 4 区同 2 区重合到一起。这种条件下, 可溶性水解聚合物的吸附和不溶性氢氧化物沉淀卷带同时发挥作用, 取得良好的混凝效果。这时混凝剂用量甚大可以采用聚合电解质加以降低。

4. 各类混凝剂的统一分析

前面列举了两种典型的作用机理模型和介于二者之间的铝盐铁盐混凝剂的作用原理, 基本上已概括了各类混凝剂的特点。现在再对所有可起混凝作用的物质分门别类进一步统一分析它们的共性和特性。

在表 2—3 中举出从简单离子到聚合电解质等各种混凝剂对憎水胶体进行混凝的实例, 提出电荷变号、再稳定、有效投量等三种表现特性加以对比。可以看出, 虽然这些物质对溶胶都可发挥混凝作用, 但在表现特性及所需投量方面有很大差别。根据这些及其他特性可以把混凝剂划分为四类[9]。

(1) 简单电解质反离子。例如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} ($\text{pH} < 3$) 等对负电胶体, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对正电胶体。它们的临界凝聚用量决定于电荷值并符合叔采—哈第法则。对某些胶体, 临界凝聚用量的对数值同反离子电荷成直线关系。在这类混凝剂中, 至少一价及二价的反离子, 其作用机理可以应用凝聚物理理论即双电层作用模型解释。这类混凝剂不能改变胶体的电荷符号, 也不能引起再稳定, 除非反离子是胶体组成离子之一, 例如 Ag^+ 、 Br^- 对 (AgBr) 胶体。

(2) 小型紧密的络离子。有许多络合物离子当其结构紧密小型且形状较规则时可属此类, 其中包括如: 极性离子、简单的螯合物、某些水解金属离子和小型有机离子等。在表 2—3 中 P-甲磺酸盐 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 或 pH 在 3 附近的水解 $\text{Al}(\text{III})$ 离子似可属于此类。这类混凝剂在达到快速凝聚时的用量符合叔采—哈第法则, 但在用量更高时不但可以完全中和胶体的电荷而且可以使之改变符号, 并在一定条件下导致再稳定。

(3) 大型络离子或不规则形状的离子。例如具有大型配位体的金属螯合物, 不规则形状的有机离子如表面活性剂、皂类等, 某些金属离子水解产物。表 2—3 中如水解的 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 、

表2—3 各类混凝剂的表现特性

编号	混凝剂	胶体	电荷变号	再稳定	有效混凝范围 对数值(克分子/升)	附注
1	Na ⁺	(AgBr) ⁻ , 10 ⁻⁴ M	否	否	0~-1	
2	Ca ²⁺	(AgBr) ⁻ , 10 ⁻⁴ M	否	否	0~-2.5	
3	Al ³⁺	(AgBr) ⁻ , 10 ⁻⁴ M	否	否	0~-3.9	
4	水解 Al(III) ⁿ⁺	(AgI) ⁻ , 10 ⁻⁴ M	是	是	-4.4~-5.3	pH=5
5	水解 Fe(III) ⁿ⁺	(SiO ₂) ⁻ , 0.2克/升	是	是	-5.1~-5.7	pH=5
6	水解 Th(IV) ⁿ⁺	(AgBr) ⁻ , 10 ⁻⁴ M	是	是	-4.8~-6.2	pH=4.5
7	C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ ⁺	(AgI) ⁻ , 8.1 × 10 ⁻³ M	是	是	-3.5~-4.4	
8	C ₁₆ H ₃₃ NH ₃ ⁺	(AgI) ⁻ , 8.1 × 10 ⁻³ M	是	是	-4.1~-4.7	
9	聚二烯丙基二甲基铵 ⁿ⁺	(高岭) ⁻ , 73.2毫克/升	是	是	-7.4~-9.2	投量按C ₈ H ₁₆ NCl计算
10	NO ₃ ⁻	(AgBr) ⁺ , 10 ⁻⁴ M	否	否	0~-1.8	
11	SO ₄ ²⁻	(AgBr) ⁺ , 10 ⁻⁴ M	否	否	0~-3.2	
12	CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	(FeO(OH)) ⁺ , 2.6 × 10 ⁻³ M	否	否	0~-3.7	
13	聚合活化硅酸 ⁿ⁻	(AgBr) ⁺ , 5 × 10 ⁻⁴ M	是	是	-4.0~-5.0	
14	聚丙烯酸(PAA) ⁿ⁻	(AgBr) ⁺ , 2 × 10 ⁻³ M	是	是	-2.6~-4.6	
15	聚氧化乙烯	(高岭) ⁺ , 56.4毫克/升	否	是	-4.2~-5.2	
16	葡萄糖	需气细菌, 计量值100毫克/升	否	是	-2.8~-4.0	PH=5
17	甲基纤维素	(AgBr) ⁻ , 3 × 10 ⁻³ M	否	是	-3.9~-4.4	
18	聚丙烯酰胺, 水解30%, (PAM) ⁿ⁻	(高岭) ⁻ , 33.3毫克/升	否	是	-6.5~-7.2	C ₂ ²⁺ =2.25 × 10 ⁻³ M
19	聚合活化硅酸 ⁿ⁻	(AgBr) ⁻ , 5 × 10 ⁻⁴ M	否	是	-4.8~-5.8	
20	聚苯乙烯磺酸 ⁿ⁻	(AgBr) ⁻ , 5 × 10 ⁻⁴ M	否	是	-4.0~-9.0	C ₂ ²⁺ =4.45 × 10 ⁻⁴ M
21	聚苯乙烯磺酸 ⁿ⁻	需气细菌, 计量值100毫克/升	否	是	-4.2~-5.6	

$C_{16}H_{33}NH_3^+$ 以及聚合活化硅酸等属于此类。这类混凝剂的特点是在远比简单离子要低的用量下可以使电荷符号相反的胶体凝聚脱稳,不服从叔采—哈第法则,其中某些长链状化合物可以发挥架桥作用。这类混凝剂都可使胶体的电荷变号,并在投量高时形成再稳定状态。

(4) 聚合物及聚合电解质。例如表2—3中各种有机聚合物,它们对胶体主要是起架桥絮凝作用。其中,同胶体有异号电荷者如表中聚二烯丙基二甲基铵,不但有效用量较低而且在过量时会使胶体电荷变号并发生再稳定。非离子型甚至同胶体有同号电荷的聚合物如表中编号15~21各种,都可发挥絮凝作用,但不会出现胶体电荷变号现象,所发生的再稳定是由于胶体微粒表面复盖率过高而产生胶体保护作用。

各种混凝剂的表现特性有如此多的区别,其主要原因可以认为是由于它们的被吸附性能不同。上述四类物质,从简单离子到聚合电解质,其吸附性逐步增强,而混凝效能也随之增强,有效混凝投量随之降低。简单离子对憎水溶胶的吸附性很差,它主要靠静电作用发挥凝聚效能,因而临界凝聚用量决定于电荷价,符合叔采—哈第法则。极性离子、二亲分子如表面活性剂、带有大量羟基的金属离子水解产物等,一方面受胶体表面化学力的吸引而可生成某种结合键,另一方面还可能受到水相的排斥作用,所以趋向吸附性较强,而且分子尺寸越大,吸附性越强。如果它们在溶液中的浓度还没有达到按电荷计算的临界凝聚浓度时就已经开始被强烈的吸附,则静电作用就会退居第二位而优先表现出吸附作用的效能,叔采—哈第法则就不再适用,以较低的浓度得到明显的混凝效果。其中的大型线性分子聚合物,还要再加上由吸附作用派生出来的架桥絮凝作用,使混凝效能成若干倍地增强。聚合电解质在投加后大部分都可被吸附,其静电作用已居

于很次要地位,因而甚至电荷同号时都可起絮凝作用,这时显然吸附作用已成为决定性因素,粘结架桥是发挥混凝效能的主要内容。在电中和性能方面也是如此,只有被吸附的反离子才可能促成胶体电荷变号及再稳定状态。当吸附量较高使微粒表面接近饱和时,不论电荷如何,将出现结构性能上的胶体保护现象而促成再稳定状态。从这些概念看来,水处理中的混凝过程实质上是吸附性凝聚和絮凝作用的综合结果。

深入地分析比较各类混凝剂作用原理的共性和特性,可以逐步建立它们的凝聚和絮凝作用统一理论,这方面的定量规律还有许多需要研究逐步阐明的地方。

5. 凝聚和絮凝的动力学问题

在混凝过程中各个步骤的进行速度及其影响因素亦即动力学的问题也是十分重要的,目前国外在这方面的研究已经有相当的进展,国内文献中尚很少见到讨论,这里只做简短的介绍。

以金属离子水解混凝剂为例,在投加到水中后大致要经历以下各步骤:(1)水解和聚合;(2)吸附脱稳;(3)凝聚或絮凝;(4)凝絮形成;(5)凝絮成熟;等等。

(1) 水解和聚合

铝盐或铁盐投加到水中后立即开始水解反应,此反应进行速度是十分高的,随后进行的聚合反应则要缓慢得多。水解和聚合反应的结果是生成多核络合物及聚合物,在过饱和的溶液中这是趋向于氢氧化物沉淀的中间产物。水解产物的结构组成、电荷、尺寸等特性受溶液pH及混凝剂浓度的很大影响,如果水溶液的搅拌扰动不良,反应时就会出现pH和混凝剂浓度的局部突变,生成产物可能出现不均匀且再现性差的形态,达不到预期的效果。因此在投加铝盐或铁盐时,开始阶段应该有快速而剧烈的搅拌,使反应在整个体系中均匀进行。

(2) 吸附脱稳

水解聚合物生成后由胶体微粒进行吸附,这也是一种较为迅速的反应,有的实验资料提出,聚合物复盖胶体达到最低稳定性所需时间约在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 秒。吸附后的电中和脱稳也即进行,并且此反应本身在吸附和微粒移动中完成,不需独立时间。为使水解聚合物均匀地被吸附在各个胶体微粒上,就需要使它们均匀地分布在水溶液中,这是快速搅拌混和的第二种功能。

在应用人工合成有机高分子絮凝剂时,聚合物直接投入溶液,快速搅拌只是为了均匀吸附,其作用不如铝盐、铁盐时那么重要,而且聚合物分子量及尺寸越大,其重要性越下降,因为这时吸附速度已经降低。应用聚合铝预制产物作混凝剂时,快速搅拌的重要性居于上述二者之间。水处理技术中的快速搅拌用各类混和池完成。

(3) 凝聚或絮凝

这是混凝过程中的重要阶段,脱稳的微粒相互碰撞时,若由范德华引力作用聚集到一起即为凝聚,脱稳或未完全脱稳的微粒相互碰撞时,由所吸附的混凝剂聚合物以化学相互作用粘结架桥而聚集到一起即为絮凝。这里涉及的首先是微粒的移动速度,它决定各微粒间的碰撞频率,其次是微粒的脱稳程度即排斥势能峰降低程度或聚合物吸附状态,它决定微粒间有效碰撞所占的比例即碰撞效率系数,

微粒凝聚或絮凝速度

= 碰撞效率系数 $\times$ 碰撞频率

如果微粒处于完全脱稳状态,每次碰撞都会形成聚集,而且体系中有比较多的微粒数目,则会出现快速混凝。如果微粒脱稳程度低或体系中微粒数目较少,则混凝速度缓慢。

(4) 凝絮形成

若干个微粒聚集到一起形成微凝絮,微凝絮再相互结合而逐步成长为粗粒凝絮,这

一步骤中的考虑因素同上一步骤相类似,但颗粒移动的推动力有所变化。

微粒相互碰撞时移动的推动力有两种,一种是微粒受到小得多的水分子从各个方向进行杂乱的碰撞而产生的布朗运动,另一种是微粒受到水中同微粒尺寸差不多的微小涡流推动卷带而产生的紊流扰动。由布朗运动促成的微粒碰撞聚集称为异向凝聚或异向絮凝,由紊流扰动而促成的就称为同向凝聚或同向絮凝。布朗运动只对较小的微粒才能发生作用,例如,当微粒密度为2.65时,直径为1毫微米者布朗运动平均速度为890厘米/秒,直径为100毫微米者速度下降为8.90厘米/秒,而直径达10微米者速度降为0.0089厘米/秒,实际上已不能产生布朗运动。紊流扰动主要作用于较大微粒,它的强度由水流中的速度梯度决定。当水中速度梯度为1秒⁻¹时,直径为1微米的颗粒受到布朗运动和紊流扰动两种作用的强度大致相等,对于直径为0.1微米的微粒,出现这种情况将在速度梯度达到1000秒⁻¹时才进行。

如果说在微粒的凝聚和絮凝开始进行阶段是布朗运动作用下的异向移动占主要地位,则在凝絮形成和成长阶段将主要依靠紊流扰动作用下的同向移动。同向絮凝的速度与速度梯度平均值G成正比,而G值则决定于单位体积水中导入的能量,此能量是以水力扰动或机械搅拌方式导入水处理过程中的反应池内的。单纯从这一方面看,尽可能地加大速度梯度将加速凝絮形成过程。但是,随着速度梯度的增强,水中剪切力强度也增大,过高的速度梯度将会破坏凝絮的成长,因此所能利用的最大G值决定于凝絮中微粒之间结合键的强度。当用铝盐为混凝剂时,G值控制在10~100秒⁻¹,到沉淀池前面,速度梯度一般应低到5~20秒⁻¹。

在应用有机高分子絮凝剂时,凝絮的强度较大,可以经受更强的剪切力,但是一旦凝絮遭到破坏,架桥物质折回后易于出现再

稳定状态,所以再次絮凝的能力不如铝盐、铁盐,必须避免长时间的扰动或水流的激烈碰撞。

(5) 凝聚成熟

吸附在胶体微粒表面上的水解聚合物仍会继续缓慢地进行结构形态和吸附状态的改组,趋向于生成更稳定的表面吸附层。这里面包括吸附位置和形状的重新排列,聚合物向氢氧化物的过渡,凝聚的脱水,等等,最终趋向于凝聚的老化。上述变化并不影响混凝过程的速度,进行比较缓慢,但在如悬浮泥渣层澄清池这类构筑物的工作中将会涉及到这方面问题。

在上述各步骤中影响混凝速度的主要因素是:水解、聚合等化学反应,水解聚合物趋向微粒表面的吸附过程,微粒的移动速度等三类。在不同条件下,这三类反应都有可

能成为整个混凝过程中最缓慢的速度决定步骤。例如,在低温度下化学反应可能进行十分迟缓,如果水解聚合物分子量高,其扩散速度缓慢因而微粒表面被复盖的吸附过程可能进行十分迟缓,但是,在一般情况下,微粒移动往往成为整个过程中的速度决定步骤。再有,混凝剂的种类和用量、溶液 pH 值及化学组成等化学因素所决定的是凝聚和絮凝中的微粒碰撞效率即有效碰撞所占的比例,这固然是重要的,而搅拌扰动的水力条件、速度梯度等物理因素所涉及的则是微粒碰撞频率即碰撞的总数,更同样是不应忽视的。由此可见,水处理技术中混和反应设施的合理设计,特别是针对不同类型混凝剂根据混凝作用原理进行设计,是同发展新型混凝剂有同等重要性的问题。

三、无机高分子混凝剂“聚合铝”

1. 发展概况

远自本世纪三十年代以来,在德国、美国、苏联、日本等就陆续有化学家研究铝的碱式盐,同时在给水处理方面也逐步展开了铝盐凝聚作用时存在形态的讨论。后来,不少人在实验室内以各种方法制造出了碱式铝盐,研究了它们的组成和特性,先后提出碱式铝、羟基铝、络合铝等名称和相应的化学概念,并且发现这种制品有更高的凝聚能力和净水作用。在美国,聚合铝类的产品早已应用于医药、化妆品、高级鞣皮等方面,1965年的生产量达到数万吨[35],但至今完全没有使用在水处理技术中。在苏联,1960~1962年间 ВОДГЕО 研究所及克略契柯等人提出 2.5 羟基氯化铝的工业制造原则,建议在给水处理中应用,并且用小批制品对天然水进行了除浊除色试验,但后来只发表了几篇试制及试验的报告,并没有在实际生产中推

广使用[36~42]。在日本,于1960年,前田稔提出几种碱式铝盐的工业制造流程,并用小批产品进行了半生产性模型试验,肯定碱式铝的凝聚效能高于硫酸铝[46]。此后,碱式氯化铝(BAC)在日本水处理技术中迅速地发展起来,不但研究制定出若干种工业制造方法,取得了专利[47,50,53,54],而且进行了大量的实验室研究和生产性实验[43~73],并且进一步从无机高分子理论出发探讨其作用机理,改良制造工艺,开始定名为聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)等。与此同时,也逐步实现了这类产品的工业化,和商品化,各工厂制造出不同种类各种牌号的聚合铝产品[71],在一些地区的给水厂和工业废水处理厂中正式使用。日本水道协会还颁布了聚合氯化铝的规格标准,规定了这种产品的质量指标和分析测定方法[68]。在日本的文献资料中已把聚合铝当作一种重要