

无机高分子絮凝剂的基础研究

汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心)

无机高分子絮凝剂(IPF)是六十年代以来在传统的铝盐、铁盐混凝剂基础上发展起来的一类新型水处理药剂^[1]。它主要可分为五种,即:阳离子型的聚合氯化铝(PAC)或称碱式氯化铝(BAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铁(PFC)、以及阴离子型的聚合硅酸或称活化硅酸(AS)。此外,尚有若干复合而成的品种例如铁铝复合剂等也在发展中。由于这类药剂具有高效、适应性强、无毒、价廉等优点而得到日益广泛应用。目前,世界上在日本、西欧、苏联和中国都有正规生产,尤其在日本,聚合铝的用量已经超过传统的硫酸铝^[2]。不过总的情况是:生产应用多于科学研究,应用性研究又多于基础研究,这在一定程度上影响着这类药剂向更高阶段发展,是值得认真注意的问题。

本文综合讨论有关无机高分子絮凝剂的基础研究在几方面的现状,结合我们近年来在此范围内的研究工作结果,阐述一些基本观点的认识。

1. 溶液化学和形态结构

聚合铝和聚合铁,无论是液体或固体产品,都属于水溶性无机高分子物质,它实际是铝铁盐类水解过程的中间产物。对于Al(III)和Fe(III)在其水解-络合-聚合-胶凝-沉淀等过程中的水溶液化学已有大量基础研究文献,但至今对其各种产物的形态结构和转化规律仍未能得到统一的明确结论,而这正是推进这类絮凝剂的核心基础问题之一。

影响铝铁水解产物形态转化的因素很多,主要有:溶液中Al(III)或Fe(III)的总浓度、pH值、阴离子组成、离子强度、碱化剂种类、投加方式及速度、混和强度、温度、熟化条件与进行时间,等等,因而造成形态复杂多变,重复性差,难以控制。同时,作为水解中间产物的铝或铁的多核络合物或无机高分子聚合物,其形态确切鉴定也是难题,至今先后应用过的除一般化学分析外,主要尚有电位滴定、红外光谱、核磁共振、穆斯堡尔谱、激光光散射、小角度X-射线散射等仪器分析法。此外,还有8-羟基喹啉比色、Ferron逐时络合比色等方法可以把形态进行粗略分类,因而也得到较多应用。目前,即使把这些方法综合运用,也还未能全面确切地解决形态鉴定问题。

历来文献中对铝、铁水解产物形态分布的研究结果是众说纷纭,若归纳起来,主要有两类鉴定结果和观点。一类认为其形态是由单体到高聚物逐步演变而连续分布的,某一水解程度下可能有特定形态占有优势,但仍是统计性分布状态。另一类则认为是集中于某数种形态而相互直接转化,在不同水解程度各形态所占比例有所变化,但仍是间

断分布的。实际上,这两类不同意见所根据的实验结果是在样品制备和所用仪器等条件并不相同的情况下得到的,因而尚不能相互否定和代替。

例如,对于 $\text{Al}(\text{III})$ 的水解产物,以应用化学分析及电位滴定法为主,除 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等单体外,陆续提出过: $\text{Al}_2(\text{OH})_3^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^+$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^+$, $\text{Al}_3(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_4(\text{OH})_6^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{10}^{4+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{11}^{5+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{12}^{6+}$, $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}^{8+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{21}^{10+}$ 及 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 等聚合物形态^[3-6],属于较早期的结果。七十年代以后,核磁共振(^{27}Al NMR)技术鉴定 $\text{Al}(\text{III})$ 形态结构得到较多应用^[7,8],似是找到一种直接检测铝的羟基络合物的途径,其典型谱图如图 1(a)所示^[9]。它可以定量鉴定出具有八面体结构的单体铝及二聚体铝($\text{Al}_1 + \text{Al}_2$, 0ppm.)和具有四面体结构的 AlO_4 ,从而推断出在 AlO_4 外围尚有 12 个铝八面体结构的 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Al_{13} , 62.5ppm.)聚合物。若干定量鉴定结果则显示溶液中铝总含量 Al_T 中只包括 Al_1 , Al_2 和 Al_{13} 等三种化合态,而 Al_{13} 则是由 Al_2 直接转化的,似是不存在其他形态^[10]。

一些研究者由此得出结论,认为聚合铝的活性组分即为 Al_{13} , 研制高效聚合铝时应以得到最大含量 Al_{13} 的产品为目标^[11]。如图 2 所表示的 Al_{13} 结构,称为 Keggin 型结构,中间是一个 AlO_4 四面体,外围结合 12 个铝八面体,一般认为有 12 个配位水分子,合而成为 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 。其粒度由小角度 X-射线散射测定平均半径为 12 Å。它在溶液 OH/Al 比为 2.0—2.5 时逐渐占有优势比例,并相互聚集成为线型结构,再经熟化而成为二维片状以至三维立体结构。在 $\text{OH}/\text{Al} = 2.6$ 以后即由凝胶转向沉淀,生成不定形以至晶体的 $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_n$, 全部为八面体的结构^[12]。

核磁共振法研究 $\text{Al}(\text{III})$ 水解产物形态取得相当进展,但它仍有局限性。目前 ^{27}Al 谱线能明确量显示的只是一部分铝八面体和四面体。在某些条件下它们可能是 Al_T 的全部内容,但在许多情况下它们只占总铝量 Al_T 的一部分,甚至在 50% 以下^[7,13]。 ^{27}Al NMR 不可见部分有时使峰底面大大加宽而又不能确认其形态(图 1, b),有时推断为比 Al_{13} 更高的聚合物,但也有论证其中包含 Al_3 — Al_{12} 低聚物的^[14]。因此, $\text{Al}(\text{III})$ 的聚合形态分布问题尚未完全解决,严密的核磁共振及 Ferron 逐时络合比色法共用可能给出更多信息。

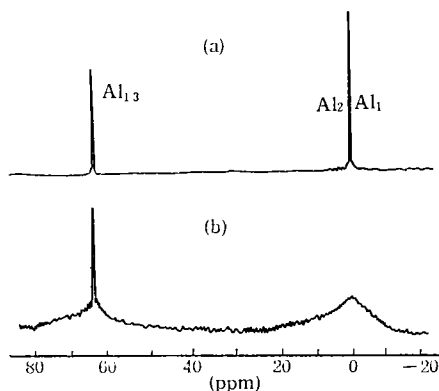


图 1 聚合氯化铝的 ^{27}Al 核磁共振谱图
Fig. 1 ^{27}Al NMR spectra of poly-aluminium chloride

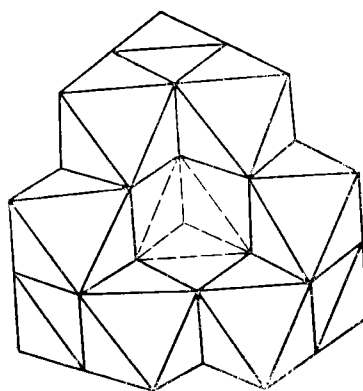


图 2 Al_{13} 的结构简图
Fig. 2 Schematic structure of the Al_{13} polymer

对 Fe(III) 及 Fe(II) 的溶液化学有着更多的研究文献，但其水解产物的形态问题或许更为复杂。 Fe(III) 比 Al(III) 的水解趋势更大，因而在同样溶液条件下， Fe(III) 有更高的水解程度和水解速度。在一般铁盐溶液中存在有 Fe^{3+} ， Fe(OH)^{2+} ， Fe(OH)_2^+ ， $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 已得到公认，而 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 的形态尚只有很少证明。如果向溶液中加入碱，在 OH/Fe 为 0.3 左右时，溶液呈黄色，并且经过一定时间会出现沉淀。当 OH/Fe 超过 0.4—0.6 后，溶液转向红褐色，并可稳定相当长时间而不发生沉淀。这时溶液中生成的是铁的多核络合物或高聚物，对此转化过程及相应的 pH 演变规律已有大量研究文献^[15-17]。

在 OH/Fe 比值低于 1.0 左右时，是 Fe(III) 水解生成多核络合物或低聚物的范围，其形态一般可写为 $\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$ ，例如 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ， $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ ， $\text{Fe}_9(\text{OH})_{18}^{7+}$ ， $\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{24}^{8+}$ 等。若考虑 Fe 原子间由羟桥转化为氧桥则可写为 $\text{Fe}_x\text{O}_z(\text{OH})_y^{(3x-2z-y)+}$ ，如 $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4^{6+}$ ， $\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_8^{8+}$ ， $\text{Fe}_8\text{O}(\text{OH})_{10}^{7+}$ 等，这往往是 OH/Fe 值升高超过 1.0 时的结果。这时 Fe(III) 聚合物的基本单元则有提出为 Fe_9 ， Fe_{15} 或 Fe_{16} 的。由于直接鉴定技术的不足，精确求定 X ， Y ， Z 值是困难的。比较一致的意见是其结构为 6 配位八面体 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}$ ， OH ， $\text{O})_6$ 相互结合而向直链、不规则链、六圆环以至空间结构发展(图3)。

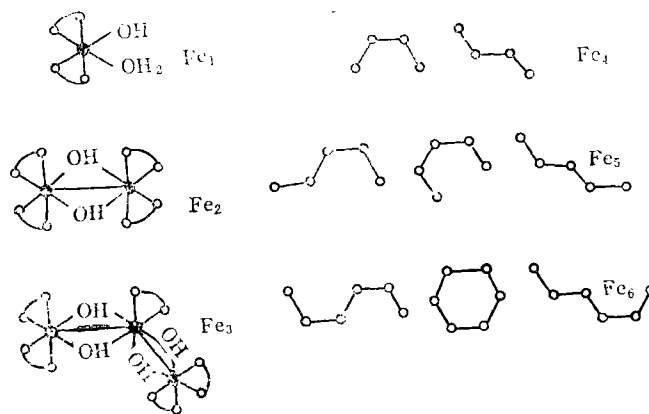


图 3 Fe(III) 聚合物的形态进展
Fig.3 The evolution of Fe(III) polymeric species

当 OH/Fe 超过 1.5—2.0 时， Fe(III) 水解产物进一步聚合或聚集成高聚物以至溶胶， Fe 的聚合度 x 急剧增大。根据电子显微镜研究，初级可分离的高聚物的 x 值约在 10^2 数量级，呈球形，直径 2—4 nm 以上^[18,19]。近年的激光光散射研究结果表明，在熟化后，高聚物可成长为聚合度 x 达到 10^4 数量级，呈棒状，长度达数十 nm 以上^[20,21]。这类高聚物的稳定性一般较低，经过数十小时以至数小时的熟化时间即胶凝而沉淀。

铝、铁水解产物的形态结构、电荷、粒度分布等的转化规律，对于絮凝机理和絮凝剂制作的研究均有重要意义，目前仍在进展中。我们近年来用各种方法及仪器进行了鉴定研究，例如图 4—6^[22-24]，并归纳提出 Al(III) ， Fe(III) 的形态转化综合模型如图 7，图 8 所示。

2. 特征参数

如前所述,铝、铁水解产物存在形态的影响因素很多,需要选定一项指标作为控制参数。在各种影响因素中,最主要的应是溶液的浓度和pH值,而pH值与加入的碱量即溶液碱化的程度有直接关系。目前习用的指标是一项综合特征参数称为碱化度或盐基度,其化学含义为羟铝比(OH/Al)或羟铁比(OH/Fe),以 B 表示,即它们的摩尔比值:

$$B = \text{OH}/\text{Al} = [\text{OH}]/[\text{Al}]$$

或 $B = \text{OH}/\text{Fe} = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$

这一指标就其实质而言,本应不只反

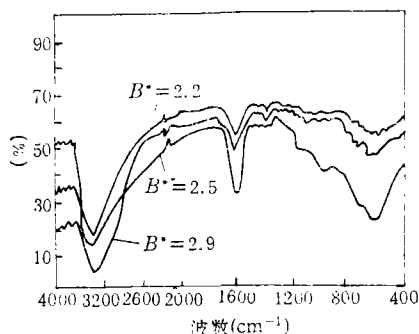


图 4 固化PAC的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of solidified PAC

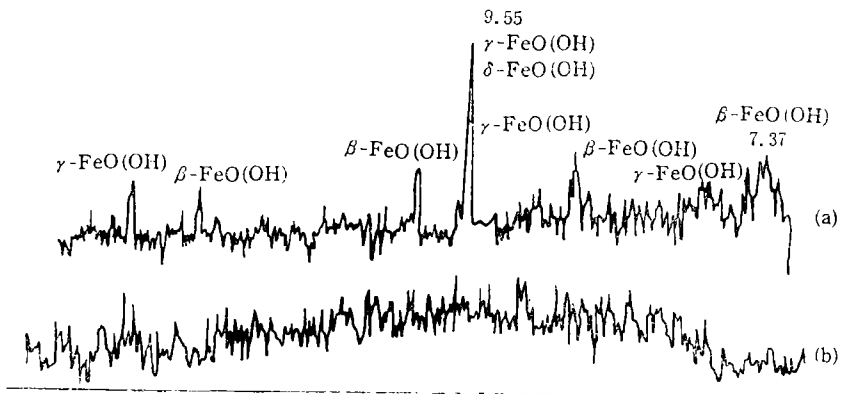


图 5 两类 $\text{Fe}(\text{III})$ 沉淀物的X-射线衍射谱图

a. $\text{OH}/\text{Fe} = 0.1$ 时,黄色沉淀物

b. $\text{OH}/\text{Fe} = 0.3$ 时,红棕色沉淀物

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of ferric precipitates with different OH/Fe

映溶液条件而且也反映水解产物的内部组成,关键在于如何确定 $[\text{OH}]$ 所含内容。历来大多数研究者都把向铝或铁溶液中加入的碱量当作 $[\text{OH}]$ 来计,算此 B 值。显然这只是一项操作参数,它在一定程度上使 B 值的含义模糊,不能确切反映水解产物的外部化学环境和内部化学组成。由于在加入碱以前各溶液的浓度以及pH值并不相同,加入同等数量的碱后,pH值有所调整但仍不相同,因而水解产物存在的化学环境也有差异,以加碱量计算而得出的同一 B 值并不能反映这一差异。实际上,

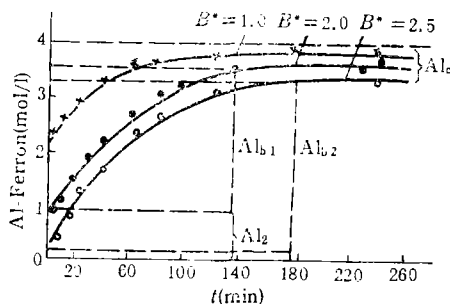
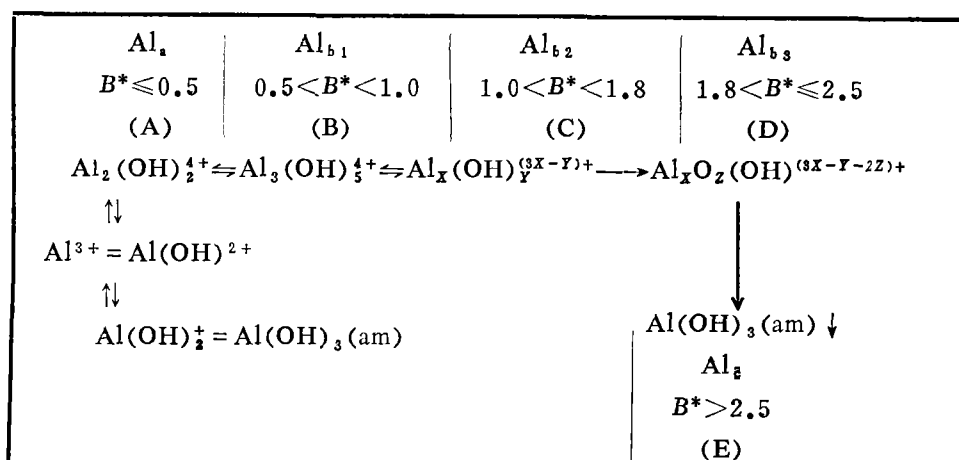
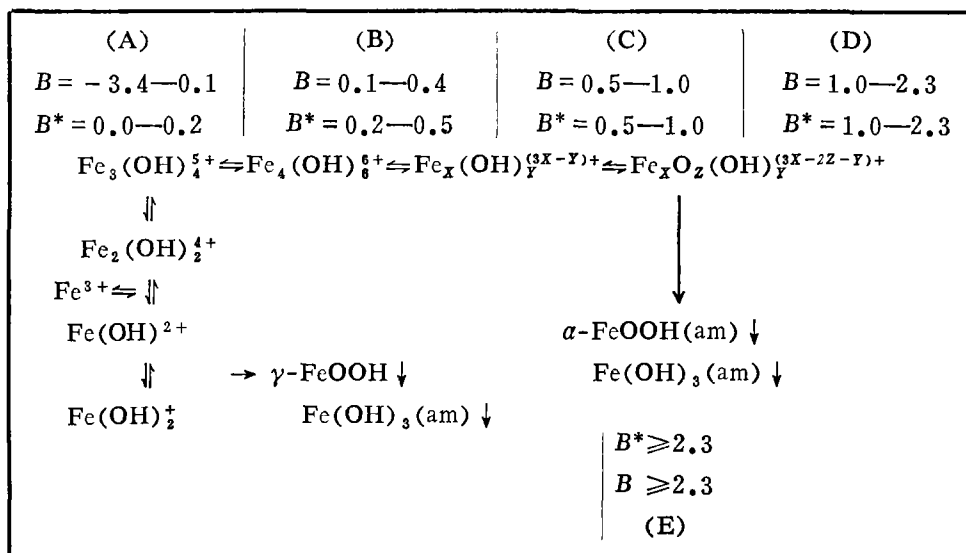


图 6 逐时络合比色法测定PAC形态分类

Fig. 6 Determination of PAC species by ferron-complexation timed spectrophotometric methods

图 7 $\text{Al}(\text{III})$ 水解-聚合-沉淀过程形态转化模型Fig.7 A comprehensive scheme of $\text{Al}(\text{III})$ species in hydrolysis-polymerization-precipitation processes图 8 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解-聚合-沉淀过程形态转化模型Fig.8 A comprehensive scheme of $\text{Fe}(\text{III})$ species in hydrolysis-polymerization-precipitation processes

在一定浓度的铝盐铁盐溶液内, 水解已经发生, 其pH值低于中性, 浓度越高, pH值越低, 就是水解已经进行的结果。加碱以后, 溶液表现的pH值应是固有的和加入的两种因素综合作用的结果, 完全忽视固有的水解因素就使B值不能确切反映水解产物的化学组成。此外, 水解和聚合反应并非瞬时完成, 在相当时间内, 溶液均处于非平衡介稳状态。在此熟化期内, 随着反应的进展, 水解产物的形态组成也不断变化, 溶液的pH值也相应变化, 由加碱量计算的B值是一固定数值, 当然不能反映这种演变进程。再有,

溶液的稀释和温度变化也会引起pH值与相应的水解产物形态组成改变, B 值对表征这些变化更是无能为力。综合起来, B 值的缺陷在于脱离了与形态组成密切相关的溶液 pH 值这一动态指标。大量文献资料通用碱化度 B 值作为特征指示参数, 同一 B 值所表征的溶液内涵实际并不同一, 因而不同研究者的实验结果难于相互对照, 一定程度上影响到统一规律的确立。

本文作者曾提出另一种特征参数指标及其计算方法^[25], 称为水解度 B^* 或已有的形成函数 F , 其定义式为:

$$B^* = F = [\text{OH}]_b / [\text{Al}_T; \text{Fe}_T] \quad (1)$$

式中, $[\text{OH}]_b$ 为与 Al 或 Fe 结合的 OH 基或 O 基总量, Al_T 或 Fe_T 则为溶液中的总浓度, 以下计算式中均以 Fe_T 表述。

$$B^* = B_H + B - A \quad (2)$$

式中, B_H 是与溶液中自由 H^+ 离子所对应而结合于水解产物中的一部分水解度,

$$B_H = [\text{OH}^-]_H / [\text{Fe}_T] = [\text{H}^+] / [\text{Fe}_T] = 10^{-\text{pH}} / [\text{Fe}_T] \quad (3)$$

B 则是由加入溶液的碱所构成的碱化度,

$$B = [\text{OH}^-]_a / [\text{Fe}_T] \quad (4)$$

在制作聚合铝、铁时有时向溶液中加入酸或试剂盐类中含有游离酸, 它们构成负值碱化度,

$$A = [\text{H}^+]_a / [\text{Fe}_T] \quad (5)$$

定义式 (1) 或计算式 (2) 可以由溶液化学平衡概念即质子平衡或电荷平衡概念^[26] 求证。

在任何纯铁盐溶液中均已有:

$$\sum Y [\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_H \quad (6)$$

该时, 方程式左方即代表 $[\text{OH}]_b$ 或 $[\text{OH}^-]_H$, 而酸性溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 可忽略不计。

在溶液中加入碱或酸后,

$$\sum Y [\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{OH}^-]_a - [\text{H}^+]_a \quad (7)$$

亦即逐时转化的 OH 基结合总量,

$$[\text{OH}]_b = [\text{OH}^-]_H + [\text{OH}^-]_a - [\text{H}^+]_a \quad (8)$$

各项除以 $[\text{Fe}_T]$, 即得到:

$$B^* = F = B_H + B - A \quad \text{是为所证,}$$

$$\text{计算时即为: } B^* = F = (10^{-\text{pH}} + C_B - C_A) / [\text{Al}_T; \text{Fe}_T] \quad (9)$$

这种新计算方法的水解度 B^* 中包含着溶液 pH 值及其变化, 反映出加碱前溶液初始条件及熟化期内的化学环境演变。同时, 它又等于络合物的形成函数 F , 反映出与 Al 或 Fe 相结合的配位体数量, 包括固有的和加入的两部分综合作用结果。因此可以认为它在概念上和定量上均优于目前通用的碱化度 B 。

B^* 与 B 的数值差别主要在低 pH 值或低浓度时比较明显, 对 Fe(III) 较为重要, 对 Al(III) 则差别较小, 有时可以忽略。此外, 它所反映的终究是每个 Al 或 Fe 原子所结合 OH 基数目的平均值, 不能直接表述水解产物形态结构的分布状况。因而, 即使在同一 B^* 或 F 值下, 由于其他溶液条件和制备方法的差别, 仍然可能出现不同的形态分布状

况, 不过, 这已是属于下一层次的问题。

应用 B^* 值作为特征参数来整理已有文献中的数据, 可以归纳出更多的共同规律, 遗憾的是在许多文献并未提供溶液 pH 值的相应资料。我们曾发现对不同碱化度的 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液可以得到 B^* 与 460nm 处吸光度的良好线性关系, 而用 B 值则不能(图 9)。应用 B^* 值研究 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液水解时的 pH 弛豫、形态分类、絮凝效果均可得到更为清晰的规律性^[26]。以水解度 B^* 或形成函数 F 为特征参数进一步探讨其他因素对铝、铁形态分布的影响将会是有益的。

3. 作用机理和定量模式

经过六十年代的激烈争论, 对于水处理中铝盐铁盐的混凝作用原理, 在统一认识上已有很大进展^[1], 但是根据水质来预告药剂用量的定量计算模式始终未能建立, 实际上仍然反映出对于水解产物的形态转化和作用机理还掌握得不够确切。

目前一致认为, 铝盐铁盐都是以其水解产物对水中颗粒或胶体污染物进行电中和脱稳、吸附架桥或粘附卷扫而生成粗粒絮凝体再加以分离去除, 并且对产生不同作用的条件有粗略定量的区分而发展了混

凝区域图。一般认为, 对凝聚絮凝过程起主要作用的因素是药剂投加量(C)、pH 值和颗粒物表面积浓度(S) 等参数。因而, 混凝区域图即表述这三方面的变化关系对凝聚絮凝状态的影响, 例如, Stumm 和 O'Melia 在早期绘出 $C-S$ 、 $\lg C$ -pH 以及三维的 $\lg C$ - $\lg S$ -pH 等区域图^[27], 如图 10 所示。近年来, 这类图已发展到比较复杂的程度, 并试图建立综合通用的图示, 例如图 11^[28]。混凝区域图虽然对凝聚和絮凝状态勾划出较清晰的图示, 充分利用了已有的实验研究成果, 但它终究是以实验观测数据为主要根据, 难以达到通用, 仍不能达到定量计算^[29]。

随着界面与胶体水化学的发展^[30], 逐步建立了界面电位计算体系和表面络合模式, 八十年代初期, 在凝聚絮凝基础研究中开始引入这些概念和定量计算方法。Lettenman 首先提出一个以硫酸铝进行凝聚和絮凝的综合计算模式^[31]。他以 MINEQL 计算机程序为工具, 由溶液化学平衡计算得到 $\text{Al}(\text{III})$ 的沉淀物量 $M^{\text{A}1}$, 并认为它全部吸附于颗粒物表面而求出由它复盖的表面积浓度 $A^{\text{A}1}$, 再由颗粒物总表面积浓度求出未被复盖的表面积浓度 A^{S} 。然后, 根据界面化学平衡, 应用 Davis 三层模型的表面络合模式, 仍以 MINEQL 程序, 分别计算出颗粒物未复盖表面的扩散层电荷密度 σ_d^{S} 和铝水解产物复盖层的扩散层电荷密度 $\sigma_d^{\text{A}1}$ 。这样, 按照表面积加权平均原则就可以计算出总的有效扩散层电荷密度 $\overline{\sigma_d}$,

$$\overline{\sigma_d} = (\sigma_d^{\text{S}} A^{\text{S}} + \sigma_d^{\text{A}1} A^{\text{A}1}) / A^{\text{T}}$$

并按照 Gouy-Chapman 双电层模型计算出有效扩散层电位 $\overline{\psi_d}$,

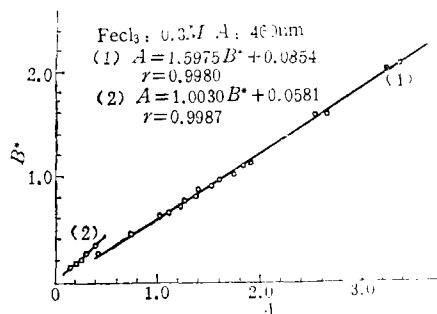


图 9 吸光度 A 与特征参数 B^* 的线性函数的关系

Fig. 9 Absorption A as a function of parameter B^*

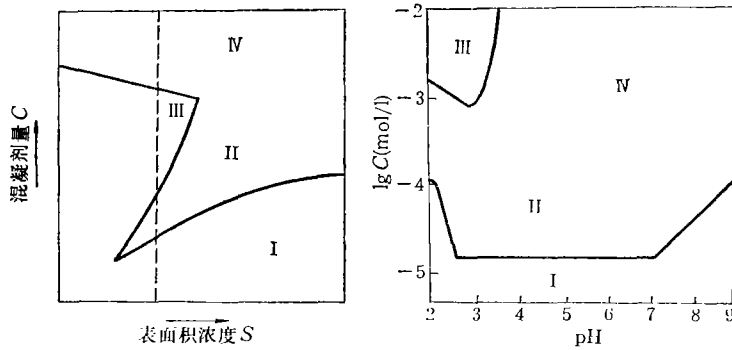


图 10 混凝区域简图

I. 非凝聚区, II. 凝聚区, III. 再稳定区, IV. 卷扫絮凝区

Fig.10 The diagram of coagulation C-S and lg C-pH

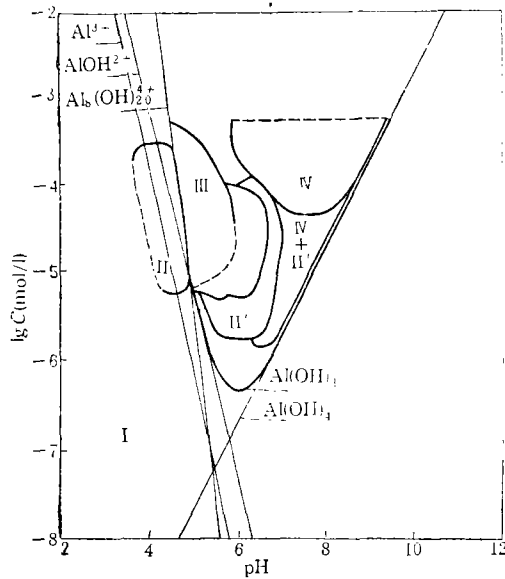


图 11 铝盐的凝聚-絮凝区域图

I. 非凝聚区, II. 溶解物电中和凝聚区, II'. 沉淀物电中和凝聚区,

III. 再稳定区, IV. 卷扫絮凝区

Fig.11 The diagram of coagulation-flocculation for alum

$$\bar{\sigma}_d = -(8c\epsilon kT)^{1/2} \sinh \frac{ze\bar{\psi}_d}{2kT}$$

式中, c 为溶液背景电解质浓度, ϵ 为介电常数, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, e 为单元电荷, z 为电解质离子价。

应用求得电位 $\bar{\psi}_d$ 可以计算颗粒物之间的相互作用能, 并进而求得颗粒物间的絮凝

有效碰撞系数或粘附效率系数 α 。由此根据絮凝动力学方程式可以计算出此时的絮凝效果，

$$n/n_0 = \exp(- (3.88/\pi) \alpha \phi G t)$$

式中， ϕ 为颗粒物与铝水解产物总体积浓度， G 为速度梯度， t 为时间， n_0 与 n 分别为絮凝前后颗粒物的数目浓度。

这样， n/n_0 即代表絮凝效率，它可以与实验所得的残余浊度分数相对照，表达出在计算条件下的絮凝结果，绘出 n/n_0 -pH图，并进一步绘出 $\lg C$ -pH 的混凝区域图。

这一定量模式包括的计算内容比较全面而且有理论依据，其计算结果与引用的实验结果对照也比较一致，可以认为把凝聚絮凝过程的定量计算模式化推进到一个新的阶段。不过，完成其计算过程需要以各种实验和计算求定众多的参数和常数，有较大工作量，目前尚只能用于简单的水质实验体系。此外，在作用机理上，把 $Al(III)$ 水解产物全部作为沉淀物而复盖在颗粒物表面，并未阐明其微观实质，是尚待深入的内容。

在研究过滤与混凝过程中颗粒相互作用的机理和计算模式时，王志石^[3,21]综合运用了界面化学中表面络合原理和电位计算体系，也一定程度上涉及到凝聚絮凝的机理。他的计算路线与 Letterman 基本相同，但金属氢氧化物沉淀的溶度积应用了在界面处会降低的概念^[3,11]，亦即认为属于表面沉积作用。总的表面电荷密度则由下式计算：

$$\sigma_{s,T} = (1 - \theta) \sigma_{s,L} + \theta \sigma_{s,A}$$

式中， $\sigma_{s,L}$ 、 $\sigma_{s,A}$ 和 $\sigma_{s,T}$ 分别为颗粒物、金属氢氧化物沉淀和总的表面电荷密度， θ 为沉淀物在表面的复盖率，并且应用 $\sigma_s + \sigma_d = 0$ 而假定 $\psi_s = \psi_d = \xi$ ， σ_s 、 ψ_s 和 σ_d 、 ψ_d 分别为表面的和扩散层的电荷密度及电位， ξ 则为电泳实验测定的电动电位。他应用聚苯乙烯标准颗粒进行一系列实验，测定结果与理论计算相比，总体上有定性的一致，而等电点的数值及位移比较符合计算结果，并且也可绘出简单的稳定区域图。当然，此计算模式目前尚只用于典型的实验水质条件。

Dentel^[3,3,3,4]最近提出同一类的定量计算模式，其基本概念与 Letterman 的大致相同，认为不论溶液中铝或铁的形态如何，结合在颗粒物表面后均可考虑为氢氧化物沉淀物，其量则由溶液平衡计算求得。其表面电荷密度的计算概念仍也相同，计算式形式为：

$$\sigma_{1,2} (A_1 + A_2) = \sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2$$

式中： σ 为电荷密度， A 为表面积，1代表颗粒物，2代表氢氧化物沉淀物，1,2代表颗粒总体。Dentel 提出：

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_1 C_1 + \sigma_2 C_2}{C_1 + C_2}$$

式中， C_2 为沉淀物浓度，而 C_1 为一未知参数，

$$C_1 = C_2 A_1 / A_2$$

经简化后则提出：

$$(EM)_{1,2} = \frac{(EM)_1 C_1 + (EM)_2 C_2}{C_1 + C_2}$$

式中，EM为测定的电泳度。这样，根据测定的各EM值及 C_2 即可求得 C_1 ，并认为 C_1 对

该体系为常数,即可根据不同的 C_2 和 EM 值进行计算。由于避免了繁杂的电位计算,使过程大为简化,更接近于实用化。其计算结果与多方面的实验结果相对照,大致符合。

以上三种定量模式方法,大同小异,都是以氢氧化物沉淀物在颗粒物表面的复盖程度为出发点,求得表面电位或电泳度的定量结果。它们都回避了水解产物在溶液中存在形态的差异和在表面上作用的真实机理,同时,把电中和作为决定混凝效果的唯一尺度,未必能全面判断混凝过程中的实际状况。尽管尚有若干可改进点,这类定量模式确实代表着发展中一个新的阶段。

Dentel 模式中也论及聚合铝的应用,认为若把铝的聚合物当作不溶的沉淀物处理则可用同一模式加以计算。实际上,预制的无机高分子絮凝剂的问题要复杂得多。

实践证明,聚合的铝铁絮凝剂与传统的混凝剂相比,其混凝效能往往会提高 2—3 倍,如此显著差别的原因究竟何在,目前尚无定论。一般认为,在人工控制的预制条件下可以得到有利于混凝的最佳形态,投加后立即发挥高效作用,摆脱了溶液中化学环境条件的干扰,但这一推论并未得到完满的实证。实际上,这里涉及到羟基聚合物的形态转化与界面吸附的动力学问题,而此过程均在秒级以下进行或完成,跟踪测定比较困难。

在混凝剂投入水中后,一方面,由于稀释和 pH 值升高而引起水解程度的进展和形态的转化,另一方面,各水解产物化合态则在混合中被水中颗粒物或胶体所吸附。这两个过程都极为迅速地完成了,传统混凝剂一般是水解聚合加以吸附,而预制的无机高分子絮凝剂则有可能直接加以吸附,发挥其最佳形态的电中和及架桥粘结的效能。因此,预制品的形态分布及稳定性,投加时的高速混和,是重要的促成因素。目前,凝聚絮凝动力学的研究方法及仪器均在发展中,预计此作用机理会逐步得到阐明。图 12 是我们以 Coulter 粒子分级计数器研究絮凝颗粒粒度成长过程的一例,表明聚合铝 PAC 与 $AlCl_3$ 在絮凝动力学上的差异^[36]。

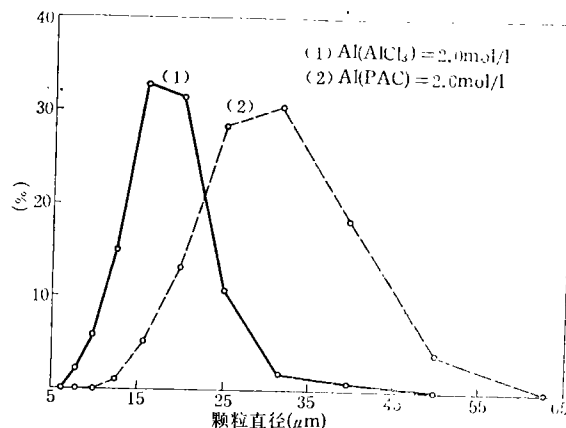


图 12 不同药剂絮凝初期颗粒粒径分布变化图
(pH = 5.0, t = 8min)

Fig. 12 Partical size distribution in the initial period of flocculation by different coagulants

在聚合氯化铁的研究中尚涉及其氧化催化及阻沉稳定的基础问题^[36], 本文限于篇

幅，未予述及。

本文有关实验研究的合作者如参考文献中所列举，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 1973. 混凝剂及其作用原理的发展趋势. 建筑科学院情报研究所
- [2] 日本化学工业日报, 1987, 1, 30
- [3] 后藤克己, 四ツ柳隆夫, 1982, アルミニウムイオンの性質. 工業用水, (47):62
- [4] Baes C F Jr, Mesmer R E, 1976. The hydrolysis of cations. Wiley-Interscience, New York
- [5] Bersillon J L, Hem J D et al., 1978. Studies of hydroxy-aluminum complexes in aqueous solution. *J. Research U. S. Geol. Survey*, 6(3):325
- [6] Пилипенко А Т и др., 1982. Состояние алюминия(III) в водных растворах. Химия и технология воды, 4(2):136
- [7] Akitt J W et al., 1972. ^{27}Al NMR studies of the hydrolysis and polymerization of the hexa-aquo-aluminium(III) cation. *J. C. S. Dalton Trans.*, 604
- [8] Bottero J Y et al., 1980. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. *J. Phys. Chem.*, 84:2933
- [9] 胡清, 栾兆坤, 汤鸿霄, 待发表工作
- [10] Akitt J W, Farthing A, 1981. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis aluminium(III), Part 2—5, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1606
- [11] Parthasarathy N, Buffle J, 1985. Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions. *Water Research*, 19(1):25
- [12] Bottero J Y et al., 1987. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al_{13} polymers. *J. Colloid Interface Sci.*, 117(1):47
- [13] 姚重华等, 1989. 聚合氯化铝的 ^{27}Al NMR 研究, 环境科学学报, 9(1):116
- [14] Федотов М А, и др., 1978. Исследование гидролитической поликонденсации акваионов алюминия(III). Журн. неор. химии, 23:2326
- [15] Sylva R N, 1972. The hydrolysis of iron(III). *Rev. Pure Appl. Chem.*, 22:115
- [16] Flynn C M Jr, 1984. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chem. Rev.*, 84:31
- [17] Dousma J, de Bruyn P L, 1976. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 56:527
- [18] Spiro T G et al., 1966. The hydrolytic polymerization of iron(III). *J. Am. Chem. Soc.*, 88:2721
- [19] Van der Woude J H A, de Bruyn P L, 1983. Formation of colloidal dispersions from super-saturated iron(III) nitrate solutions. *Colloids Surf.* 8:55
- [20] Schneider W, 1984. Hydrolysis of iron(III)-chaotic olation vs nucleation. *Comments Inorg. Chem.*, 3:205
- [21] Schneider W, 1988. Iron hydrolysis and the biochemistry of iron. *CHIMIA*, 42(1):9
- [22] 常青, 汤鸿霄, 1985. 聚合铁的形态特征和凝聚-絮凝机理. 环境科学学报, 5(2):38
- [23] 栾兆坤, 汤鸿霄, 1988. 聚合铝形态分布特征及转化规律. 环境科学学报, 8(2):146
- [24] 田宝珍, 汤鸿霄, 1989. Ferron 逐时络合比色法测定 Fe(III) 溶液聚合物的形态. 环境化学, 8(4):27
- [25] Tang Hongxiao, Stumm W, 1987. The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species, I, II. *Water Research*, 21(1):115
- [26] Stumm W, Morgan J J, 1981. Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York
- [27] Stumm W, O'Melia C R, 1968. Stoichiometry of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, 60(5):514
- [28] Edwards G A, Amirtharajah A, 1985. Removing color caused by humic acids. *J. Am. Water Works Assoc.*, 77(3):50
- [29] Dempsey B A, 1987. Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 14(4):311
- [30] 汤鸿霄, 1984. 天然水体中的环境胶体水化学. 环境化学专题报告文集, 11—37
- [31] Letterman R D, Iyer D R, 1985. Modelling the effects of hydrolyzed aluminum and solution chemistry on flocculation kinetics. *Envir. Sci. Technol.*, 19(8):673
- [32] 王志石, 1988. 混凝和过滤工艺过程的基础理论方面. 土木工程学报, 21(4):48
- [33] Dentel S K, Gossett J M, 1988. Mechanisms of coagulation with aluminum salts. *J. Am. Water*

Works Assoc., 80(4):187

[34] Dentel S K, 1988. Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation. *Envir. Sci. Technol.*, 22(7):825

[35] 曹福苍, 汤鸿霄, 1990, 以粒子分级计数量观测絮凝初期动态过程, (待发表)

[36] 汤鸿霄, 栾兆坤, 田宝珍, 1990. 无机高分子絮凝剂的研制与应用, (待发表)

(“水污染治理技术研讨会”论文) 1989年11月20日收到。

BASIC STUDIES OF INORGANIC POLYMER FLOCCULANTS

Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper is a review on the basic problems in studying of the inorganic polymer flocculants in general. Some research results of author's laboratory were introduced also. It is emphasizing on the chemical speciation, characterization parameter, mechanism and model of Al(III) and Fe(III) species as flocculants. ^{27}Al NMR or laser lightscattering spectra combined with Ferron complexation timed spectrophotometry may be hopeful methods for the speciation of inorganic polymers. The hydrolysis extent parameter B^* or formation function F , calculated by the pH value, can better characterize the hydrolysis-polymerization-gelation-precipitation processes. The reaction kinetics of hydrolysis and adsorption in the coagulation-flocculation processes may be most important in explaining the mechanism of function for the pre-produced flocculants. The quantitative model for inorganic polymer flocculants need to be established yet.