

化學混凝：幾個相關的基本觀念

曾聰智*

一、前　　言

西元七十七年，人類歷史上第一次記載了使用明礬 (alum) 和石灰 (lime) 去除飲水中苦澀味道的經驗，不過，有關化學混凝的傳說是可以追溯到西元前兩千年的古埃及時代的。可見化學混凝與人類文明的關係由來已久，即使到了今天，水質問題普遍受關切而水質淨化技術也已突飛猛進，然而在探討去除水中的濁度，色度，懸浮物，浮化油及污泥濃縮等問題時，人類甚至是更肯定了化學混凝的地位的。

在幾千年的使用過程中，人類一向以敬畏的眼光來看待化學混凝，它被認為是一種藝術，使用它的人則是藝術家，因此，幾乎是到了廿世紀的五十年代，科學家大規模的歸納實驗室及現場操作所取得的資料，並且把膠體化學 (colloid chemistry) 及流體力學 (fluid mechanics) 裏的理論應用到化學混凝的現象上來後，人們才得以掌握化學混凝反應機構 (reaction mechanism) 的大概，而即使如此，經驗和實驗 (experience and experiment) 依舊是決定最佳化學混凝系統的最佳途徑。

本文的目的不在交待經驗而在簡述幾個與化學混凝有關的現象和觀念，祈能藉對基本反應機構的了解，而使任何經驗和實驗，更具有理性的內涵。

二、化學混凝的反應機構

化學混凝原文中的兩個字，coagulation 和 flocculation，均源自於拉丁，前一字表示把兩個或多個不同的個體拉攏在一齊，後一字則是形成凝結體的意思，而就程序的動作來講，前者指的是藉加入某種化學品，使原本散佈在水溶液中的膠體粒子的穩定性質遭受破壞，於是減低了彼此間互相排斥的力量而傾向聚合在一齊的過程，後者則是在前者完成了粒子穩定性 (particle stability) 的破壞作用後，粒子因彼此接觸而形成膠羽的過程。

因此在整個化學混凝的反應機構裡，包含有兩個不同的現象 (phenomenon)，其一是與流體力學及粒子運動有密切關係的粒子輸送現象，其二則是以膠體及表面化學 (colloid and surface chemistry) 所描述的理論為主的粒子表面穩定性的破壞反應。事實上在化學混凝系統的工程設計裡、有關混凝所需的設備及動力的選擇就是基於對輸送現象的考慮，而混凝劑的種類和用量的決定，則是根據對粒子表面穩定性破壞反應的了解，必須同時掌據這兩個基本的反應機構，合宜的系統設計才有可能。不過本文不擬涉及流體力學的部份。

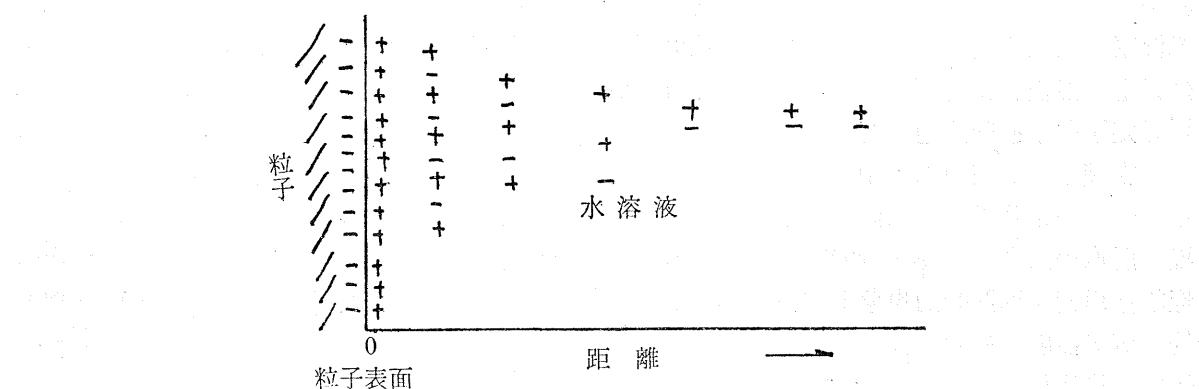
* 中興工程顧問社環境工程部副經理

國立中央大學土木研究所兼任教授

本小組委員

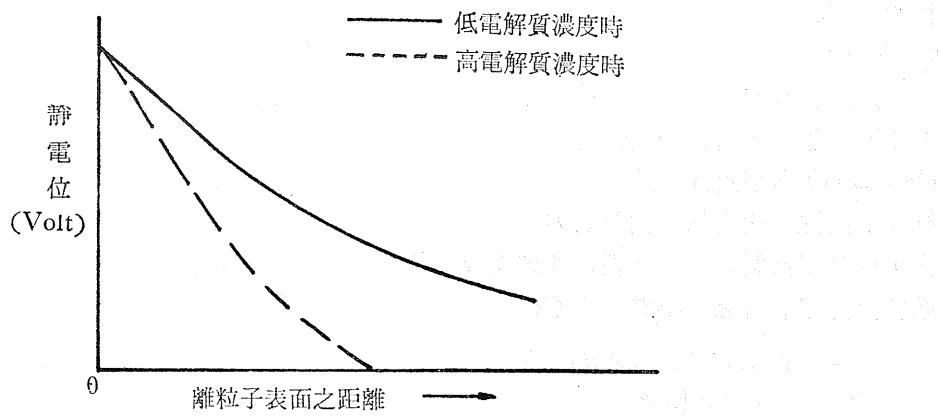
三、粒子穩定性的本質

在實驗室裡，把含有膠體粒子的水溶液放入電場 (electric field)，就可以發現膠體粒子移動的現象，這個實驗證明了膠體粒子的表面是帶有電價的（望及污水的領域裡所探討的，通常是帶負電價的粒子）。但是就整個系統而言（即粒子和水溶液所構成的系統）並不帶有電價，顯然粒子表面的負電荷是被來自水溶液中的相反電荷所中和了，這便是電雙層 (electric double layer) 所說明的自然現象。在圖一裡，粒子的表面帶有負電，由於靜電力的關係吸引了水溶液中的正電離子，儼然形成一個電雙層，並且使水溶液中的正離子濃度，產生局部性不均勻的分佈。



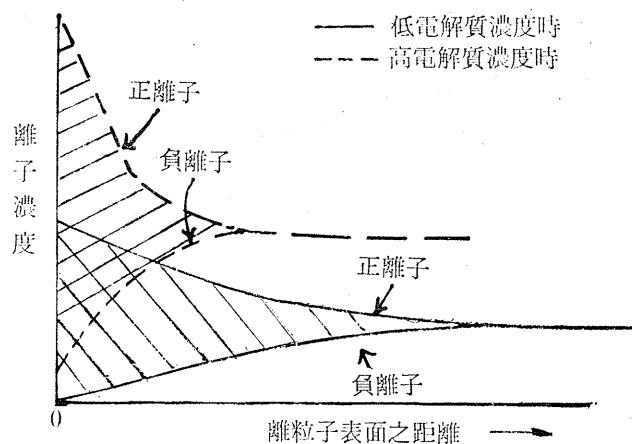
圖一 粒子表面附近電價分佈情形

在自然界裡，只要溫度不低於絕對零度，任何分子（包括離子）都具有和該溫度相應的運動能力並且藉此進行隨意運動 (random motion)，由於機遇率的關係，在一個濃度分佈不均勻的體系裡（亦即體系中有濃度差 concentration gradient 存在），分子運動的結果總是帶來體系內濃度差異的消失，這種輸送現象也就是所謂的擴散作用。因此在膠體粒子和水溶液所構成的系統裡，除了來自靜電力的影響外，擴散作用也使電雙層的外圍形成一個擴散層，這便是圖二所表示的斜線部份，而其厚度則隨水溶液中電解質濃度的增加而減少，換言之，在含高解質的水溶液



圖二 電雙層示意圖

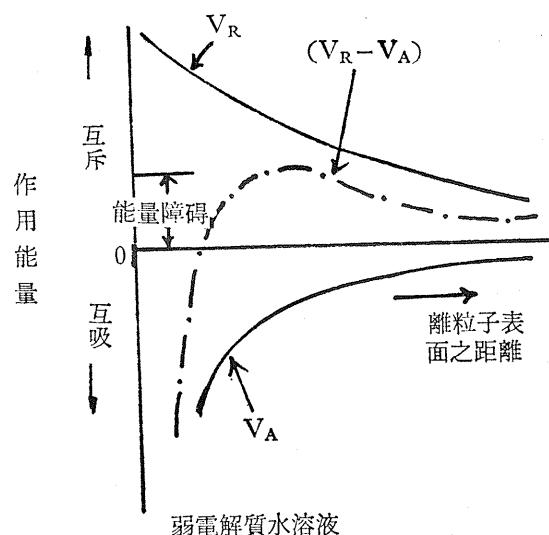
中，每個膠體粒子的靜電影響圈相對的縮小，因而使粒子在彼此間存在的排斥力也隨之減弱，如圖三所示。



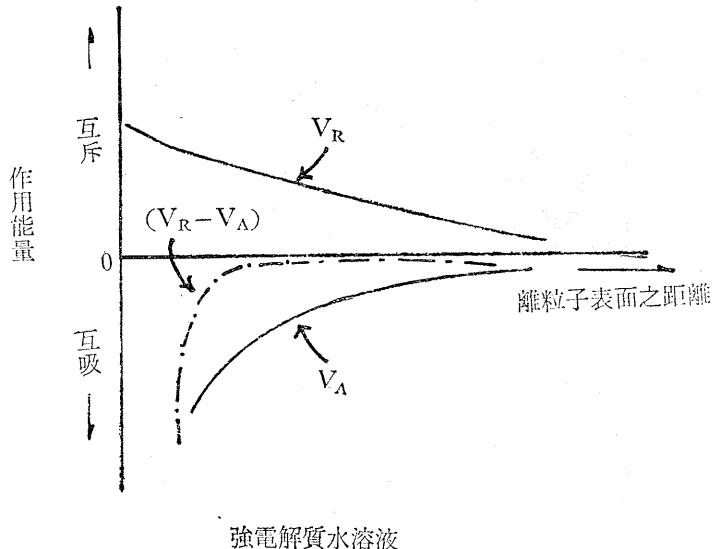
*斜線部份為擴散層之離子分佈狀況

圖三 電雙層的靜電位

當兩個相類似的膠體粒子彼此接近時，個別的擴散層就互相作用起來，因為兩個粒子帶有相同的電價，因此靜電力作用的結果總是產生相斥的能量： V_R ，而其強度則隨粒子的靠近而加大。但是與靜電力同時存在並且和電價無關的另一個作用力則為兩粒子互相吸引的凡德瓦爾吸引力 (van der waals forces) V_A 。圖四和圖五即分別表示兩種力量在不同電解質水溶液中，作用在體膠粒子上的情形。同樣的在弱電解質水溶液中，粒子間彼此排斥的力量雖然較互相吸引的力量要大，因此在較純的水溶液裡，除非粒子間具有的動能足以突破圖四所指出的能量障礙，否則多個粒子結合成一混凝聚體的機會是相當低的。



圖四 作用能量



圖五 作用能量

四、粒子穩定性的破壞

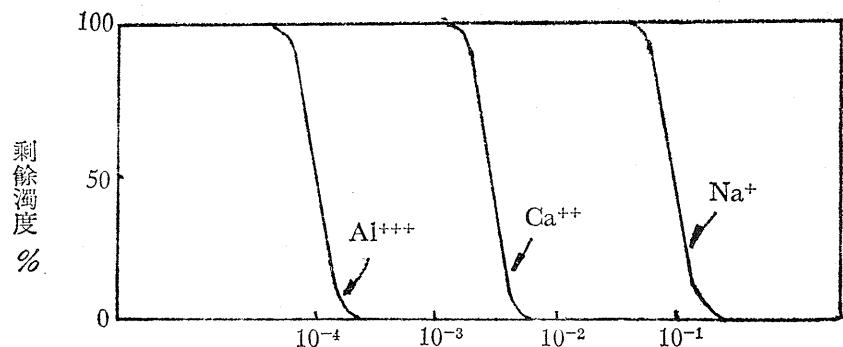
所以如何有效的打破膠體粒子在水溶液中的穩定性，便是化學混凝程序的中心問題，不同的混凝劑 (Coagulant) 在不同的狀況下，又自有不盡相同的膠體穩定性破壞功能，要掌握混凝劑的種類和使用量，不妨先行了解破壞膠體穩定性的反應機構。一般說來，混凝劑是藉下列四種方式中的一種或數種來進行反應的，其一是藉壓縮粒子的擴散層來減低粒子間的互斥力，其二是利用被吸附中和電價減少互斥力，其三是藉形成沉澱物以與膠體粒子共沈，其四是藉被吸附及架橋作用以形成膠羽。今將四種方式，分別說明如下：

(A) 壓縮粒子擴散層 (Double Layer Compression)

在圖二，四及五裡，均顯示了在高電解質水溶液中，由於擴散層包含有較高的正離子，因此壓縮擴散層的厚度，使粒子間相互排斥力的作用範圍減少，並且降低粒子凝聚所需的能量障礙，使粒子聚凝的機會大為增加。

這個現象，1900年哈第 (W. B. HARDY) 已和從他一系列的實驗觀察中整理出一個規則來，所謂的舒茲—哈第定律 (Schulze-Hardy Rule) 即表示電解質 (尤其是一般的金屬鹽類) 破壞粒子穩定性的能力，與金屬離子的電價有相當的關係，比較 Na^+ , Ca^{++} 和 Al^{+++} 其所需金屬鹽的濃度是 $1 : 10^{-2} : 10^{-3}$ ，因此以 CaCl_2 當做混凝劑，其用量僅為 NaCl 的 $1/100$ ，圖六就是哈第實驗的結果。

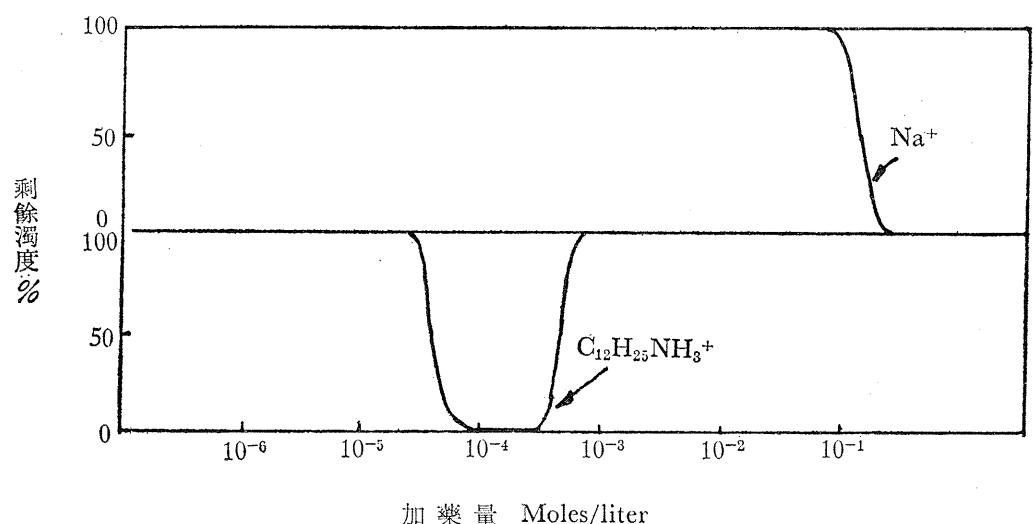
因此，當我們觀察膠體粒子排放進入感潮河段時，由於鹽分增加，粒子聚凝的能力也因而大增，以致在感潮河口常會有 sediment trap 產生，只是一般水處理系統所遭遇的混凝問題並不甚單純，因此光是壓縮粒子擴散層的理論並不足以解釋所有的現象。



圖六 哈第實驗的結果

(B) 吸附及電價中和 (Adsorption and Charge Neutralization)

在實驗室裡，以混凝實驗 (Jar Test) 來比較 Na^+ 和 dodecylammonium $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 的混凝效果時，可以發現兩者同為帶一正電價的離子，而其結果却大異其趣，如圖七所示， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 僅需大約 5×10^{-5} moles/liter 的用量就能破壞膠體的穩定性，但是當它的用量增加到大約 5×10^{-4} moles/liter 時，水溶液却因粒子的再穩定 (restabilization) 而又開始增加其濁度。



圖七

如果舒茲一哈第定律適用，那麼 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 的有效用量應與 Na^+ 相同，並且不會因為使用過量而造成膠體的再穩定。可見擴散層的壓縮理論無法說明 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 的作用，因此六十年代末期，普賽特 (Posselt) 等人提出吸附與中和的說法，來解釋類似圖七的現象，由於與水的親和力的關係， $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 是界面活性物質，在水溶液中極易脫離水分子而附着於界面上（粒子與水溶液的界面），顯然這種吸附和中和作用所帶來的粒子穩定性破壞效果遠比擴散層壓縮

高，因此在較微量的情況下即可促使粒子聚凝，但過多的用量使界面附着有超量的正電，造成粒子電價由負變正的現象，而恢復到同電價粒子相排斥和膠體粒子懸浮的局面。

(C) 沉澱物掃曳作用 (Enmeshment in a Precipitate)

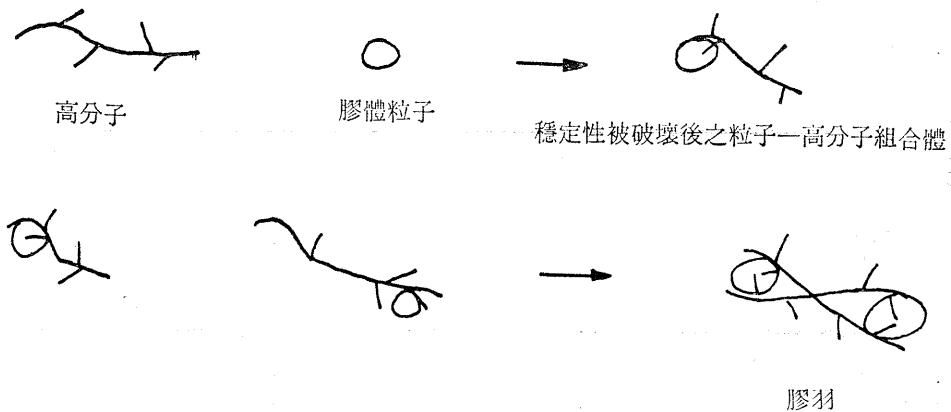
在淨水處理裡，經常可以看到 Sweep Floc 這名詞，它對水中濁度的去除作用就是屬於這一類。

把超量的明礬，石灰或氯化鐵加入含有膠體粒子水溶液中，由於金屬氫氧化物或碳酸物溶解度的關係，它能因細小膠體粒子的存在，以部份粒子為核心 (nuclei) 快速形成沉澱下降，並且在沉降過程中包圍，吸附其它在水溶液中的粒子，尤其當沉澱物表面帶有正電而粒子表面為負電荷時，效果更彰。

(D) 吸附及架橋作用 (Adsorption and Interparticle Bridging)

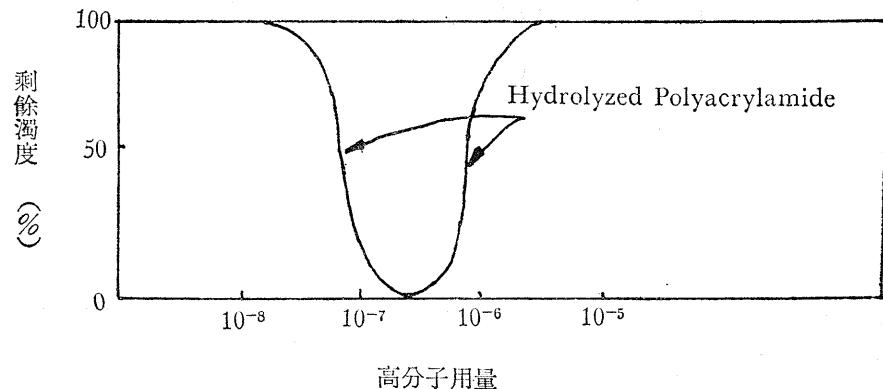
六十年代以來，把高分子有機物拿來當做混凝劑使用的現象漸趨普遍，往往使用者會發現，即使水溶液中所含的膠體是帶負電的粒子，但是最佳的混凝劑竟又是帶負電荷的高分子 (anionic polymers)，這種現象顯然是無法以靜電力的理論來解釋的，因此在五十年代及六十年代初期，拉奧梅爾 (La Mer) 等人就提出了架橋理論。

可以用做混凝劑使用的高分子有機物，必須在其分子中具有能與粒子表面進行吸附反應的官能基 (functional groups)，因此在恰當的使用量下該高分子可以很快的進行如圖八 (a) 所表示的吸附反應，形成粒子—高分子組合體，然後再與其他的組合體構成以高分子為架橋的膠羽 (如圖八(b))。

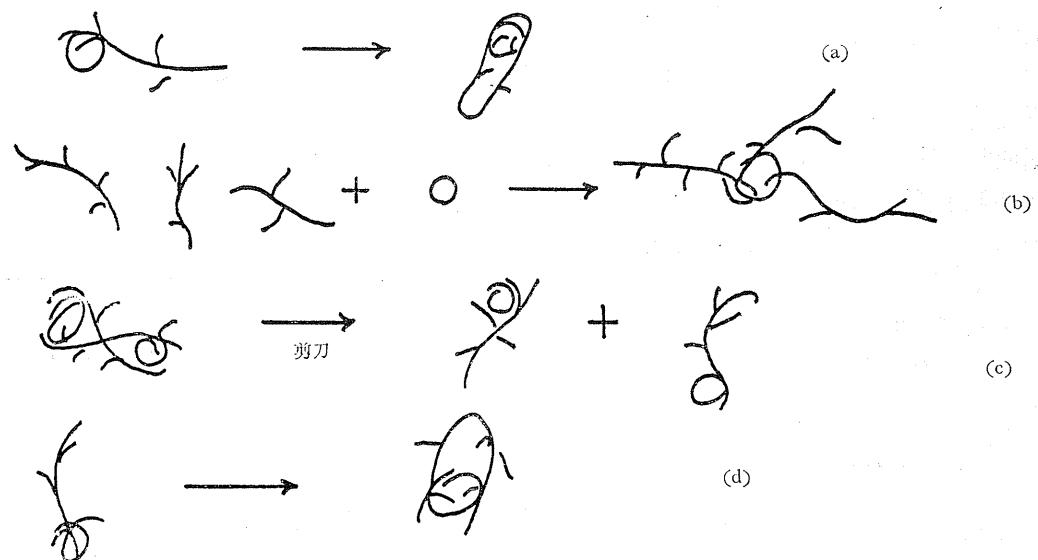


圖八 (a) 及 (b)

在這裡必須特別指出，架橋的形成與分子的用量有密切的關係，以 hydrolyzed polyacrylamide 為例，從實驗室內的混凝實驗可以得到類似圖七的結果 (見圖九)，但却無法以吸附與電價中和來說明，依拉梅爾等人的說法，則由於高分子的超量使用或過度的攪拌，使圖十(a)(b)(c)(d)等反應可以存在，因而造成粒子在水溶液中的再穩定，圖十 (a) 及 (b) 均表示高分子無法找到相配合的粒子以形成架橋，圖十(c)及(d)則表示膠羽受剪刀的影響而破裂，結果使圖十(a)的反應可以發生。



圖九



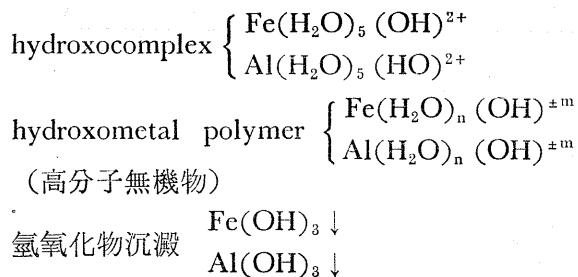
圖十

五、水溶液的化學混凝

了解了粒子穩定性的本質以及破壞粒子穩定性的可能方式後，即可進一步探討鋁鹽和鐵鹽以及高分子有機物在水溶液中的化學混凝。

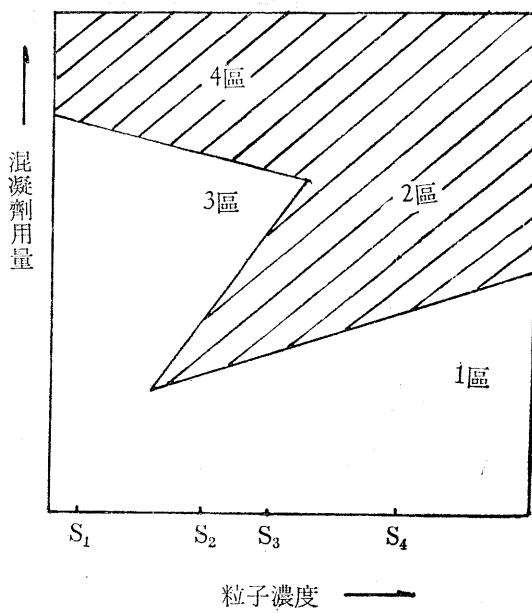
(A) 鋁鹽 (Al (III)) 和鐵鹽 (Fe (III)) 的使用：

把超量的鋁鹽 (Al (III)) 和鐵鹽 (Fe (III)) 加入水溶液中 (此時指的是超過金屬氫氧化物溶解限值的量)，就會因水解和其他反應，產生 hydroxocomplex, hydroxometal polymer 以及金屬氫氧化物的沉澱等之類東西，而其中的高分子無機物則具有即刻被膠體粒子吸附的能力。



假定在實驗室中保持水溶液的 pH 值不變，同時調配 S_1 , S_2 , S_3 及 S_4 等四個不同粒子濃度的水樣 (S_1 僅有幾個 PPM, S_4 則可高達 1 % 以上，亦即 S_1 代表原水的水質, S_4 代表污泥濃縮池的情形)，然後以金屬鹽類的混凝劑進行混凝實驗，則不難得到圖十一及與圖十一相應的圖十二的結果。

上兩圖中斜線部份的 2 區及 4 區代表的是混凝可以順利進行的區域，而 1 區及 3 區則為膠體穩定或再穩定的區域。因此可以看出當水溶液中的粒子濃度偏低時 (S_1)，金屬混凝劑的有效用量反而偏高，增加粒子濃度則可減小有效用量，這是因為在 4 區裡由，粒子主要是藉沉澱物的掃曳作用進行聚凝的，必須提高用量才足以產生 sweep floc。這個道理，在實際的淨水處理操作中也可以得到證明，往往原水水質太好，為了減低混凝劑的用量，操作者先在水中加入助凝劑以提高原水中之濁度（比



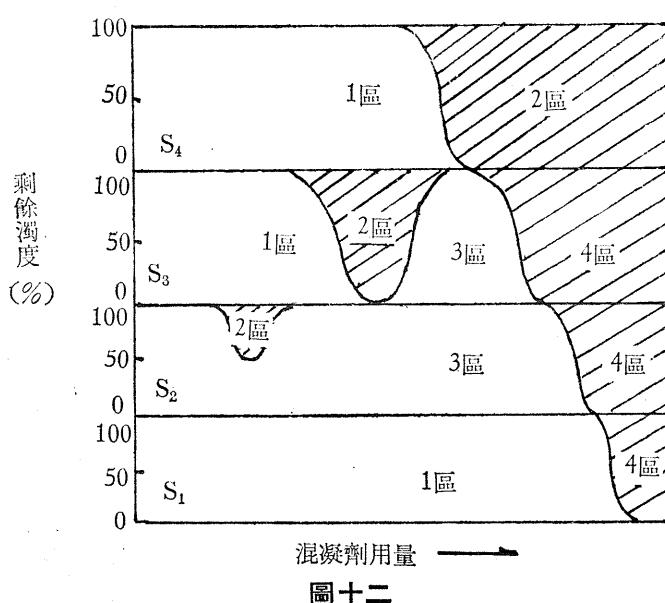
圖十一

如把 S_1 提升至 S_2 或 S_3 後，再進行混凝處理。

屬於 2 區的混凝，所依賴的反應機構主要是吸附和中和，因此增加粒子濃度則對混凝劑用量的需求也隨之增加。

從圖十一及圖十二中，可以替鋁鹽和鐵鹽類的混凝劑做出幾點歸納：

- 反應機構可以包括吸附中和及沉澱物掃曳作用。
- 混凝劑的用量與反應機構有關，如為掃曳作用，則用量通常偏高，且隨粒子濃度的增加而減少，如為吸附與中和，用量與粒子濃度成正比例成長。



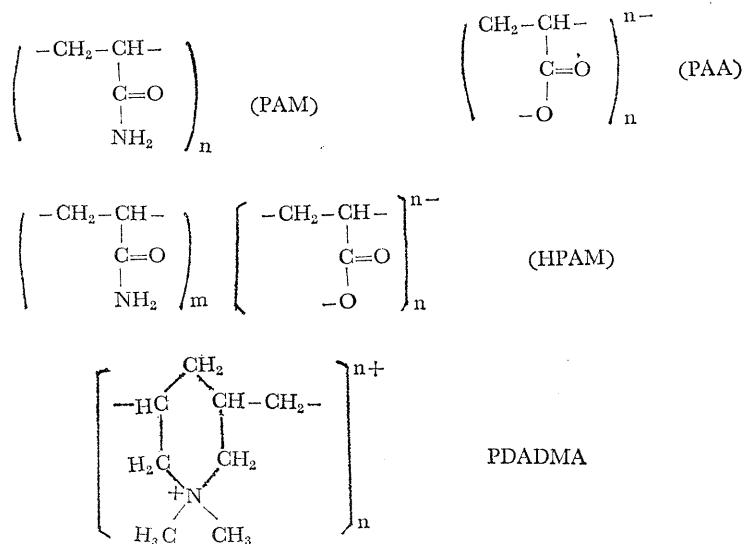
圖十二

• 助凝劑（如 bentonite clay）可用來增加原水中之粒子濃度以減低混凝劑的用量。

上面的討論，均未包括水溶液 pH 變化的影響，鋁鹽和鐵鹽均屬酸性，加入水溶液中就能降低水的 pH 值，因此在實際的運作上有時操作者必須同時使用石灰或碳酸鈉以增加水溶液的 alkalinity，或清洗污泥以減低污泥的 alkalinity，這個現象也可以用反應機構進行的情況得到解釋，在水處理裡面，沉澱物的掃曳作用是決定性的反應機構，金屬氫氧化物在其等電荷點 (isoelectric point, pH 通常大於 7) 附近溶解度最小而沉澱體的表面電荷亦最少，是最佳的反應點，因此加石灰或碳酸鈉以增加其 alkalinity 便可緩衝金屬混凝劑所帶進來的酸度，讓混凝保持在最佳點的附近進行。至於污泥混凝所依靠的方式主要是吸附和中和，前面提到的高分子無機物 (hydroxometal polymer) 在低 pH 值時帶有大量的正電荷，因此由洗滌方法降低 alkalinity，可以加速混凝的進行和效果。

(B) 高分子有機物的使用：

高分子有機物應用於水溶液的化學混凝者多屬多電解質 (polyelectrolyte)，所謂多電解質者就是構成高分子的單體物 (monomer) 含有可以離子化的官能團 (functional group)，比如羧基 (carboxyl-COOH)，氨基 (amino-NH₂)，或磺基 (sulfonic-SO₃⁻) 等，這一類多電解質又依



其所帶電荷的性質分成非離子 (non-ionic)，正離子 (cationic)，負離子 (anionic) 和兩性離子 (ampholytic) 四種，常見的非離子有聚丙烯醯胺 (polyacrylamide, PAM)，負離子有聚丙烯酸 (polyacrylic acid PAA)，聚丙烯醯胺水解化合物 (hydrolyzed polyacrylamide HPAM)，正離子有聚二丙烯二甲基銨 (polydiallyldimethylammonium, PDADMA)。基本上它們是藉高分子量和高度的枝樞結構來進行架橋作用，同時官能基亦有被粒子表面吸附的能力，但却受 pH 和水溶液性質的影響，比如當 pH 小於 4 時 HPAM 和 PAA 就喪失了本身所帶的電荷 ($-\text{COO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$) 而使其效力大受影響。

一九六五年布拉克 (Black) 等人發現兩價的金屬離子 (Ca^+ , Mg^{++} 等) 對負離子多電解質的混凝能力有很大的幫助，他們提出了三點可能的理由，其一， Ca^{++} 壓縮電雙層，減低了粒子間的互斥作用，其二， Ca^{++} 減低了粒子與多電解質官能基的互斥力，因而增加了吸附的機會，其三，促使高分子的枝桿形狀保持在易被粒子吸附的狀態。不管是那一個理由，在實際的經驗裡，要以負離子多電解質混凝帶負電荷的膠體粒子，水溶液中必須存在有兩價的金屬離子。

水溶液中的兩價金屬離子對於正離子多電解質混凝功能也具有正面的作用，它除了能降低多電解質的用量外，同時也可阻止或緩和多電解質因超量使用而造成的粒子再穩定現象的發生。

六、結 語

如前面所說的，化學混凝的使用，到目前仍是一門藝術對於混凝系統的設計經驗和實驗依舊具有決定性的地位，不過了解了與化學混凝相關的一些基本觀念，相信對混凝劑種類的選擇和用量的決定是頗有助益的。