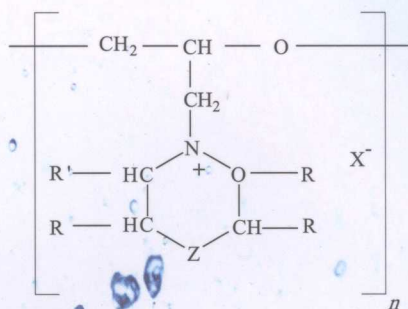


肖锦 著

多功能

DUOGONGNENG
SHUICHULIJI

水处理剂



化学工业出版社

肖锦 著

多功能

DUOGONGNENG
SHUICHULIJI

水处理剂



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

多功能水处理剂/肖锦著. —北京: 化学工业出版社, 2008.5
ISBN 978-7-122-02511-1

I. 多… II. 肖… III. 水处理剂 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 046838 号

责任编辑: 郭乃铎 于志岩
责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 411 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

前言

在当今世界环保产业领域中,水处理药剂是水处理工业领域中应用最广泛、用量最大的特殊产品。它主要包含了三大类药剂,即絮凝剂、缓蚀阻垢剂以及消毒杀生剂。水处理药剂的发展在很大程度上决定着水处理技术的创新发展、运行费用以及水质净化、设备保养的质量。新型、高效的水处理药剂系统始终是水处理工业技术领域中重点发展的支柱产业,也是水处理工业技术创新发展的基础产业。

工业循环冷却水处理部门是各类水处理剂的最大用户,油田、石油化工、制糖、水法冶金、发电厂等行业的生产或水处理过程,也会使用到几种不同的水处理剂。为解决生产中水处理与水回用出现的各种问题,往往是分别向水中投加絮凝剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等。然而,多种药剂的分别加入,会使流程复杂、设备增加、操作繁琐、药剂费用增大。同时,药剂之间可能存在的拮抗效应还会使处理效率降低,达不到预期的效果。因此,研究、开发和应用兼具絮凝、缓蚀、阻垢、杀菌等多种功能的水处理药剂,具有重要的现实意义和理论价值。

经过 30 多年来国内外专家学者的探索研究,新型多功能水处理剂的研制工作已取得了可喜的进展。美国是世界上最早开展多功能水处理剂研究工作的国家,在研究药剂的功能基团和制取具有多种功能的水处理药剂方面,取得了开创性的初步成果。我国在天然高分子改性多功能水处理剂的研制与应用性能研究方面,也取得了重要的成果。与此同时,我们对药剂分子量与性能之间的关系、多功能水处理剂的作用机制与机理等基础研究方面,也提出了一些新的理论和观点。

作者总结了以往 20 多年来的研究工作,按阴离子型多功能水处理剂的制备与表征;阴离子型多功能水处理剂的絮凝、缓蚀、阻垢性能;阳离子型多功能水处理剂的制备与表征;阳离子型多功能水处理剂的絮凝、缓蚀、杀菌性能;两性型多功能水处理剂的制备与性能;多功能水处理剂的作用机制与机理和多功能水处理剂的发展前景与展望等方面,分章编写成本书。内容涉及了天然高分子改性多功能水处理剂研究的方方面面,其中包括稳定药剂性能和提高药剂多功能性能的制备技术;药剂应用性能和应用领域的试验研究;为提高药剂综合应用性能的

一些技术措施；多功能水处理剂的作用机制与机理；药剂絮凝净化、缓蚀、阻垢、杀菌诸功能的协同（或拮抗）作用的应用基础研究等方面，从中探索出一些新的理论和见解。出版本书期许能为多功能水处理剂的研究应用迈出一条新路，有助于加快多功能水处理剂的研究和应用向前发展。

本书得以完成，要感谢有关的国家攻关项目、国家自然科学基金项目以及教育部博士点基金项目和美国国家基金（NSF）项目等给予我的专项科研费用的支持。

本书是作者及其多届硕士研究生、博士研究生、博士后和合作者 20 多年来进行天然高分子改性多功能水处理剂研究工作的总结。他们中有研究室的谭晓红、陈小萍、郑善文、王彩娥、林力农、汪晓军、顾凇、韦朝海等；先后参加有关研究的学生有胡勇有、汪晓军、吴早春、尹华、周北海、马湘江、易利翔、叶万生、王斌、邱学青、李永刚、吴友明、杨东杰、郎雪梅、肖美兰、黄瑞敏、张学军、黄少斌、王晓东、肖晶、李琼、董玉莲、马伟、潘碌亭、王杰、晏晓敏、何花等；参加前期改性絮凝剂研究工作的有龙世明、陆应辉、张君晓等。此外，日本水处理剂专家野田道宏教授、美国水处理专家 T. Carleson 教授、G. P. Hannan 教授和 M. David 教授，他们在我进行水处理药剂研究期间或曾参与合作研究，或受聘相互到对方讲学交流，鬼集宝贵意见。是大家的积极支持，通力合作，积累数据、资料和有益的见解，本人才得以鬼集成书。

周勤副教授对书稿进行了审核。化学工业出版社对本书的出版做了许多工作，在此一并表示衷心的感谢。

需要说明的是，考虑到高分子领域的习惯用法，本书中保留了“分子量”的称谓，其实质指的是“相对分子质量”。

作者对所有为本书的出版给予合作、指导和帮助的同事表示衷心感谢。

限于笔者的水平和学识，书中不足之处在所难免，敬请专家和读者批评指正。

肖 锦

2008 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 水处理剂的研究和应用概况	2
1.2.1 水污染与絮凝剂	2
1.2.2 腐蚀与缓蚀剂	6
1.2.3 结垢与阻垢剂	9
1.2.4 微生物与杀生剂	11
1.3 多功能水处理剂研究进展	14
1.3.1 定义及其辨析	14
1.3.2 国外多功能水处理剂的研究进展	15
1.3.3 我国多功能水处理剂的研究进展	18
第 2 章 实验材料、技术与方法	27
2.1 实验原材料	27
2.1.1 F691 粉	27
2.1.2 实验及检验用药剂	29
2.2 实验仪器装备	33
2.2.1 仪器设备	34
2.2.2 实验装置	35
2.3 实验方法	35
2.3.1 药剂取代度 (DS) 的测定方法	35
2.3.2 药剂分子量测定方法	36
2.3.3 絮凝实验	37
2.3.4 腐蚀与缓蚀实验	38
2.3.5 结垢与阻垢实验	40
2.3.6 杀菌、抑菌实验	40

第3章 阴离子型多功能水处理剂的制备与表征	42
3.1 F691粉引入阴离子基团的化学原理	42
3.1.1 阴离子醚化反应的机制	42
3.1.2 F691接枝阴离子基团的主要化学反应	43
3.2 改性羧酸基阴离子型水处理剂的制备与表征	46
3.2.1 改性羧甲基 F691 (CG-A ₁) 的制备与表征	46
3.2.2 羧甲基 F691 复合药剂 (CG-A ₂) 的制备与表征	50
3.2.3 羧甲基 F691 接枝药剂 (CG-A ₃) 的制备与表征	51
3.3 改性磺酸基阴离子型水处理剂的制备与表征	52
3.3.1 磺酸基药剂 FNS-A ₁ 的制备	52
3.3.2 复合药剂 FNS-A ₂ 的制备	54
3.4 改性膦酸基阴离子型水处理剂的制备与表征	55
3.4.1 膦羧基药剂 FNP-A ₁ 的制备与表征	55
3.4.2 药剂 FNP-A ₂ 的制备与表征	58
3.5 改性硅系水处理剂的制备与表征	60
3.5.1 硅羧基药剂 FNSi-A ₁ 的制备与表征	60
3.5.2 硅羧基药剂 FNSi-A ₂ 的制备与表征	62
第4章 阴离子型多功能水处理剂的絮凝、缓蚀、阻垢性能	64
4.1 改性羧酸基阴离子型水处理剂的应用性能	64
4.1.1 药剂 CG-A ₁ 、CG-A ₂ 对油田含油废水的应用性能 及其影响因素	64
4.1.2 药剂 CG-A ₁ 在油田的中间试验、生产性试验及试用	73
4.1.3 药剂 CG-A ₁ 、CG-A ₃ 对糖厂蔗汁处理的应用性能及其 影响因素	80
4.1.4 药剂 CG-A ₁ 、CG-A ₃ 在糖厂的生产性试验及试用	85
4.1.5 药剂 CG-A ₁ 、CG-A ₂ 对循环冷却水的综合试验及试用	92
4.2 改性磺羧基阴离子型水处理剂的应用性能	103
4.2.1 药剂 FNS-A ₁ 对糖厂蔗汁处理的絮凝、阻垢性能 及其影响因素	103
4.2.2 药剂 FNS-A ₂ 对糖厂蔗汁处理的絮凝、阻垢性能及其 影响因素	105
4.2.3 小结	106

4.3	改性膦羧基阴离子型水处理剂的应用性能	107
4.3.1	药剂 FNP-A ₁ 的絮凝、阻垢、缓蚀性能及其影响因素	107
4.3.2	药剂 FNP-A ₂ 的絮凝、阻垢、缓蚀性能及其影响因素	117
4.3.3	小结	123
4.4	改性硅系水处理剂的应用性能	123
4.4.1	药剂的絮凝净化性能及其影响因素	123
4.4.2	药剂对循环冷却水的挂片缓蚀试验	125
4.4.3	小结	132
第5章	阳离子型多功能水处理剂的制备与表征	133
5.1	复合改性阳离子型水处理剂的制备与表征	133
5.1.1	药剂制备方法的确定	133
5.1.2	复合改性药剂 FN-C ₁ 的制备与表征	134
5.1.3	FN-C ₂ 药剂的制备与表征	135
5.2	改性阳离子型药剂的制备与表征	137
5.2.1	F691 粉引入阳离子基团的化学原理	137
5.2.2	改性聚吡啶季铵盐药剂 (FNA-C) 的制备与表征	138
5.2.3	改性聚喹啉季铵盐药剂 (FNQ-C) 的制备与表征	142
5.2.4	改性聚吡啶季铵盐药剂 (FNP-C) 的制备与表征	148
5.2.5	改性聚异喹啉季铵盐药剂 (FNIQ-C) 的制备与表征	153
5.2.6	改性季铵盐药剂 (CG-C) 的制备与表征	155
第6章	阳离子型多功能水处理剂的絮凝、缓蚀、杀菌性能	159
6.1	复合阳离子型药剂的应用性能	159
6.1.1	FN-C ₁ 药剂的应用性能及其影响因素	159
6.1.2	FN-C ₂ 药剂的应用性能及其影响因素	165
6.2	改性吡啶季铵盐阳离子型药剂的应用性能	170
6.2.1	药剂 FNA-C 的絮凝净化性能及其影响因素	170
6.2.2	药剂的缓蚀性能及其影响因素	171
6.2.3	药剂的杀菌性能及其影响因素	175
6.3	改性喹啉季铵盐阳离子型药剂的应用性能	177
6.3.1	药剂的絮凝净化性能及其影响因素	177
6.3.2	药剂的缓蚀性能及其影响因素	181
6.4	改性吡啶季铵盐阳离子型药剂的应用性能	191

6.4.1	药剂的絮凝性能、脱水性能及其影响因素	191
6.4.2	药剂的缓蚀性能及其影响因素	193
6.4.3	药剂的杀菌性能及其影响因素	198
6.4.4	药剂 FNP-C 的应用经济分析	199
6.5	改性异喹啉季铵盐阳离子型药剂的应用性能	200
6.5.1	药剂 FNIQ-C 的絮凝净化性能及其影响因素	200
6.5.2	FNIQ-C 药剂的缓蚀性能及其影响因素	202
6.5.3	药剂的杀菌性能及其影响因素	206
6.6	改性季铵盐药剂 CG-C 的应用性能	208
6.6.1	药剂的絮凝、脱水性能及其影响因素	208
6.6.2	药剂的杀菌抑菌性能及其影响因素	212
6.6.3	药剂的缓蚀性能及其影响因素	215
6.7	应用性能小结	216
第7章	两性型多功能水处理剂的制备与表征	219
7.1	改性两性型药剂制备的化学原理	219
7.1.1	F691 的结构特征及反应活性	219
7.1.2	改性两性型水处理剂制备的反应原理	220
7.2	改性两性型水处理剂 (CG-AC ₁) 的制备与表征	221
7.2.1	阴/阳离子醚化剂的确定、制备及其离子化反应次序的选择	221
7.2.2	接枝阴离子基团的制备工艺	224
7.2.3	接枝阳离子基团的制备工艺	226
7.2.4	交联问题初探	229
7.2.5	改性两性型水处理剂 (CG-AC ₁) 的性能表征	231
7.3	改性两性型水处理剂 CG-AC ₂ 的制备与表征	235
7.3.1	制备工艺概述	235
7.3.2	接枝共聚反应	236
7.3.3	胺甲基化反应	237
7.3.4	CG-AC ₂ 制备工艺优化	238
7.3.5	改性两性型水处理剂 CG-AC ₂ 的性质表征	240
第8章	两性型多功能水处理剂的应用性能	244
8.1	两性型水处理剂的絮凝净化性能及其影响因素	244
8.1.1	两性型水处理剂的应用特性	244

8.1.2	两性型药剂 CG-AC ₁ 的絮凝净化性能及其影响因素	246
8.1.3	药剂 CG-AC ₂ 的絮凝净化性能及其影响因素	257
8.1.4	药剂 CG-AC ₂ 的污泥脱水性能及其影响因素	259
8.2	两性型水处理剂的缓蚀、阻垢和杀菌性能及其影响因素	265
8.2.1	两性型药剂 CG-AC ₁ 的缓蚀性能及其影响因素	265
8.2.2	CG-AC ₁ 的阻垢性能及其影响因素	267
8.2.3	CG-AC ₂ 的杀菌性能及其影响因素	269
8.3	应用性能小结	270
第9章 多功能水处理剂的作用机制与机理		272
9.1	现行水处理药剂的作用机制与机理及其评判	272
9.1.1	现行水处理药剂的作用机制与机理的简单回顾	272
9.1.2	对现行水处理药剂的作用机制与机理的初步评判	274
9.2	药剂内大、中、小不同分子量组分对药剂絮凝、缓蚀（阻垢）性能的影响及其机理的验证研究	275
9.2.1	药剂分子量分布对其絮凝、缓蚀性能影响的验证研究	276
9.2.2	药剂中的低、中分子量组分对絮凝、缓蚀性能影响的验证研究	282
9.2.3	药剂在絮体、金属及结垢物表面的成膜性能及其机理研究	288
9.3	多功能水处理剂的作用机制和机理	298
9.3.1	典型阴离子型药剂 FNSi-A（含羧酸基团、硅酸根基团）的絮凝-缓蚀-阻垢机制与机理	298
9.3.2	改性阳离子型水处理剂（含季铵基团）的絮凝、杀菌、缓蚀机制与机理	302
9.3.3	两性型药剂 CG-AC 对污泥脱水、染料废水脱色的作用机制与机理	311
9.3.4	多功能水处理剂的几个作用机理模型及其适用性	318
第10章 展望		322
10.1	多功能水处理剂的研究已基本完成起步阶段	322
10.2	多功能水处理剂研制开发的展望	322
10.2.1	天然高（中、低）分子改性多功能水处理剂的研究开发	322
10.2.2	合成多功能水处理剂的研究开发	325
10.3	多功能水处理剂基础研究的展望	326

10.3.1	水处理剂内的高（中、低）不同分子量组分共存及其协同效应.....	326
10.3.2	多功能水处理剂分子内的络（螯）合作用、吸附作用的研究.....	327
10.3.3	利用生物超分子理念研究生物水处理剂.....	328
参考文献.....		330

第1章 绪论

1.1 概述

水是人类生活和生产活动不可缺少、不可替代的宝贵资源，是社会可持续发展的重要支柱。人类人口的增长和工业生产的迅猛发展，大量地耗用了水资源，导致淡水资源紧缺加剧，水环境污染日趋严重。对水资源尤其是工业用水的合理使用、处理与回用已成为工业发展的一个重要问题。积极开发利用各种水资源，防治水污染和提高工业用水重复利用率，严格限制工业生产中排放废水对水体环境的污染，是解决或缓解水资源危机的有效措施，也是保障我国国民经济顺利发展的必然选择。

在工业用水和废水处理过程中，经常会使用到絮凝剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等水处理药剂。这些水处理药剂，有些是水质处理需要，如絮凝剂；有些是设备、管道保养需要，如缓蚀剂。这些常规水处理剂的研究和应用已经有 70 年以上的历史，形成了基本配套的水处理药剂系统。其中，广泛使用各种水处理药剂的部门有工业循环冷却水系统和油田、石油化工等行业。

随着工业生产的发展，工业用水在总用水量中所占比重逐年提高。在整个工业用水中，冷却水的用量最大，约占工业用水量的 70% 以上。因此，对冷却水处理技术的研究，主要是针对循环冷却水处理系统。但是，由于循环冷却水系统的长期操作运行，冷却水水量在循环使用过程中有一部分因蒸发、风吹、排污和渗漏等损失而有所减少，系统中需要不断补充一些经净化处理过的新鲜水（约占循环水量的 5% 左右），而且由于循环水的蒸发过程，水分不断浓缩，水中的杂质、盐分增加，以及水中过饱和的二氧化碳脱吸逸散，使水中的钙镁盐结垢析出；另一方面，循环水对金属的腐蚀非常厉害，冷却水的温度、溶氧量、微生物、溶固量、结垢等都是促进腐蚀的因素；水中微生物的繁殖，会使水质恶化，并使金属壁面特别是水流不畅的粗糙表面积存微生物黏泥，产生垢下腐蚀。故工业循环冷却水处理部门是各类水处理药剂的最大用户。另外，大型建筑物和工厂等设施的空调、冷暖气设备的小型冷却塔冷却水系统，也大量使用到各类水处理药剂。

油田为了提高产油率及稳定地层压力，普遍采用向地层回注水技术，即地压

自动开采法。在油田的二次采油中，一般将原油脱出水进行净化处理，脱除水中的悬浮颗粒、胶体物质及乳化油珠；同时，由于含油污水矿化度高、氯离子浓度高，并伴有 H_2S 、 CO_2 等腐蚀性气体和硫酸盐还原菌（SBR）等有害物质，具有很强的结垢性和腐蚀性，会对油田地面设备、管道及污水处理设施造成严重腐蚀和结垢，给油田生产造成重大经济损失。因此，油田工业水的药剂法处理具有重要的经济效益和环境效益。

此外，石油化工、水法冶金、制糖、酸洗等行业的生产或水处理过程，也要使用到两种以上的水处理药剂。

解决工业生产中水处理与水回用中出现的各种问题，往往是分别向水中投加净水剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等。譬如工业循环冷却水运行过程，需分别投加缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂和絮凝剂等；油田含油废水处理过程，需要分别投加破乳剂、絮凝剂、缓蚀剂、杀菌剂和阻垢剂等。然而，多种药剂的加入，不仅使流程复杂、设备增多、操作繁琐、药耗能耗增大；同时，药剂之间可能存在的拮抗效应还会使处理效果降低。因此，研究、开发和应用具有多种功能的水处理药剂就具有重要的现实意义和理论价值。

20 世纪 70 年代初期，美国首次报道一种合成的兼具缓蚀、阻垢和絮凝作用的水处理剂，从此拉开了多功能水处理药剂研究的序幕。此后，美、日等国陆续有关于兼具几种功能的水处理剂的专利报道。中国于 20 世纪 80 年代初期在油田含油废水净化处理试验中发现试制絮凝剂有很好的抑制管道点（坑）蚀效果，随后，在糖厂混合蔗汁澄清研究中又进一步查明，投加试制糖用絮凝剂后的澄清蔗汁在后续蒸发罐列管内生成的结垢物减少，结垢质地较疏松，表明药剂内某些较低分子量组分有减缓管道设备腐蚀和结垢的功能。为此，中国首次提出了“多功能水处理剂”一词的概念，并开展了长时间以天然高分子改性为主的各类多功能水处理剂的研究。

1.2 水处理剂的研究和应用概况

1.2.1 水污染与絮凝剂

絮凝净化法是水处理中应用广、处理成本低的有效方法之一。絮凝是在絮凝剂的作用下，使水中处于稳定状态下的胶体物质、乳化油等脱稳凝聚，最终成长为大的絮体，实现固液分离。絮凝过程是复杂的物理、化学过程，人们在这方面进行了很多的研究，对絮凝过程提出了各种机理模型，用得较多的是 DLVO 理论。这一理论能解释胶体颗粒间的吸引能和排斥能之间的相互作用，产生的相互作用能解释胶体的稳定和脱稳。在絮凝过程中通过胶体颗粒的电荷中和及压缩胶

体的双电层等作用而产生絮凝沉淀。另一个“吸附架桥”理论模型是指水中的胶体颗粒和大小悬浮颗粒,通过有机或无机高分子絮凝剂的“架桥”连接及既成絮体的吸附作用,形成大絮体而沉淀下来。当前,人们在物理化学和胶体化学方面的研究成果,正向絮凝法兼具脱除水溶性污染物的方向发展,促使人们批判性地重新考虑混凝作用机理的传统观点。

根据絮凝剂的组成,一般可分为无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂三大类。

1.2.1.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂的应用历史悠久,其中低分子量的硫酸铝和三氯化铁在用水和废(污)水处理中仍有较广泛的应用。无机高分子絮凝剂因其净化效果较好和价格相应较低等原因,已逐步成为主流药剂。目前日本、西欧、俄罗斯等国家和地区的聚合类无机絮凝剂的产量已占无机絮凝剂总量的50%~70%。我国无机高分子絮凝剂的研究、开发时间较早,成绩显著,有自己的特色。无机高分子絮凝剂的品种已逐步形成系列化,其中较重要的有聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铁(PFC)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硅酸铝(PASI)、聚合硅酸铁(PFSI)、聚合硅酸铝铁(PAFSI)等。

1.2.1.2 合成有机絮凝剂

有机高分子絮凝剂与无机高分子絮凝剂相比,具有用量少、处理效果好,受共存盐类、pH及温度影响小,生成污泥量少等优点,是近30年来应用最广泛、产量增长最快的一类水处理药剂。

(1) 聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物

这类絮凝剂是现行商品絮凝剂的佼佼者,包括了非离子型、阴离子型、阳离子型和两性型四大类。它们的分子量一般都在500万以上,品质优良的非离子型和阴离子型絮凝剂的分子量在1500万以上,故吸附架桥能力强,用药量少,生成絮体大,沉速快,因而有优良的固液分离效果,在废(污)水处理中广泛应用。由于废(污)水中的胶体物质一般是带负电荷的,使用非离子型和阴离子型聚丙烯酰胺时,一般都需要与无机电解质配合使用,故优质阳离子絮凝剂对废水混凝净化处理占有极大的优势(一般可直接使用),特别是污泥脱水方面,可以说没有阳离子絮凝剂,就没有好的污泥脱水效果。美国、日本、英国、法国等国家阳离子絮凝剂的产量已占合成絮凝剂总量的60%以上,而这几年仍然以6%以上的速度增长。与之相比我国在这方面还存在较大的差距。两性型絮凝剂是近10年来重新受到重视并大力开发的另一种水处理药剂,由于这种药剂的分子链上同时含有正、负两种电荷基团,依据溶液pH值不同,分子链内的静电相互作用力既可以表现为排斥力也可以表现为吸引力,从而使药剂适应pH值范围宽,

具有络合（螯合）作用、抗盐性能好等特点，特别是它的络合（螯合）作用，使两性高分子能与水中过渡金属离子、阴/阳离子电解质、染料、腐殖酸类物质和其他两性高分子等产生络合（螯合）作用，实现对水溶性有机污染物的脱除，在污泥脱水中显示出比阳离子絮凝剂更优越的性能。两性高分子絮凝剂的开发应用，目前仍是国外水处理剂研究中的热门课题，可以预见，当两性高分子絮凝剂兼具脱除水溶性有机污染物的满意效果后，它将是受欢迎的热门水处理药剂。

（2）其他合成絮凝剂

这类药剂品种也较多，如非离子型的聚氧乙烯，阴离子型的聚马来酸，阳离子型的聚乙胺、聚乙烯吡啶等。但它们的生产应用不如聚丙烯酰胺及其衍生物的广泛。

1.2.1.3 天然高分子改性絮凝剂

这类絮凝剂包括淀粉、纤维素、含胶植物、多糖类和蛋白质等类别的衍生物，目前产量约占高分子絮凝剂总量的 15%。它们的研究开发为天然资源的利用和生产无毒絮凝剂开辟了新途径。

上述原材料，有些本身已具有水处理药剂的功能，曾被用作水处理剂。采用天然高分子絮凝剂处理水的历史大概开始于古埃及和中国，远古时代已有采用甜扁桃汁和仙人掌汁等作为絮凝剂。在现代，曾被研究直接作为絮凝剂使用的天然高分子絮凝剂，主要是水溶性植物胶。早在 20 世纪 40 年代初期，美国、英国等已研究用瓜尔胶（Guar gum）等天然高分子物作铀矿浸出矿浆的絮凝剂，得到工业规模的应用。

（1）淀粉衍生物

20 世纪 40 年代，苛化淀粉得到工业应用，60 年代以后国内外许多学者对淀粉的醚化产物，特别是阳离子型淀粉衍生物进行了不少的研究，并得到不同的商品絮凝剂，如淀粉与二羟基丙基-三甲胺氯化物的醚化反应产物作絮凝剂，用于造纸废水、生活污水等的处理，净化效果良好。另一类型的淀粉衍生物是淀粉的接枝共聚物，如丙烯酰胺、聚丙烯酰胺等单体与淀粉的接枝共聚物。这类接枝共聚物由淀粉的半刚性主链和聚丙烯酰胺支链以化学键紧密结合，形成体积庞大、刚柔相济的网状大分子，使药剂具有絮凝能力强、分子链稳定性增大、阳离子化反应更容易进行等特点，成为一类有良好应用价值的新型絮凝剂。

（2）纤维素衍生物

早期用作絮凝剂的水溶性纤维素衍生物有羧甲基纤维素，后来有羟乙基纤维素等。20 世纪 70 年代初期纤维素氨基乙醚等衍生物已用于废水处理，也有研究纤维素与丙烯酰胺的接枝共聚物作为絮凝剂。总的来说，以研制絮凝剂为目的而开展的研究结果，不如淀粉质原料的研究结果。这是因为纤维素本身是水不溶

物,为要破坏氢键必须在引入取代基时能与羟基形成新键,破坏取代点的氢键,而且能把相邻键推开,使纤维素可以溶剂化。因此在研制水溶性纤维素衍生物时,在取代基的选择上,一般要比淀粉质原料困难一些;也提示出,解决了取代基的问题后,纤维素衍生物作絮凝剂有其特点与优点。

(3) 植物胶及其化学改性絮凝剂

水溶性植物胶可作高分子絮凝剂,用于净水已有很长的历史。为了提高植物胶作为絮凝剂的性能,20世纪50年代后,专家学者进行了大量的植物胶改性研究,其中对瓜尔胶改性研究比较深入,并有多种絮凝剂商品出售。瓜尔胶是半乳甘露聚糖胶,它的氨基衍生物、季铵盐衍生物、氨基乙醚化合物以及多羟基化合物,都是质地良好的改性絮凝剂,在水、废水处理中得到应用。美国、英国等国家有不少这类商品絮凝剂,它们中有非离子型、阴离子型和阳离子型等类别,但比较多的是改性阳离子型絮凝剂。此外,美国学者研究过洋槐树豆胶和罗望果胶的氨基乙醚衍生物;印度学者研究过去皮罗望果、菜豆等为原料的水溶性反应产物。以上植物胶改性絮凝剂,均有报道用于水、废水的净化处理。我国学者曾系统研究了刨花楠植物胶的改性絮凝剂及其在油田含油废水净化和糖厂蔗汁澄清等方面的应用。

(4) 木质素衍生物

木质素是存在于植物中的一种芳香族高分子,是造纸蒸煮制浆过程中排出废液里的一种主要组分。近十多年来,以木质素为基本原料制备包括水处理剂在内的各种化工产品的研究,日益引起人们的广泛重视。20世纪70年代以来,国外已研究了以木质素为原料合成季铵型阳离子表面活性剂,用其处理染料废水,获得了良好的絮凝效果。另有报道,硫酸盐木质素按 Mannich 反应与二甲基和甲醛作用,进行甲基化和氯甲基化后,生成的木质素铵盐衍生物可用作硫酸盐厂漂白废水的絮凝剂,效果显著;将木质素与聚氧化烷撑或其他试剂交联、与低级脂肪族醛聚合或氧化缩聚,所得到的絮凝剂可与一般的絮凝剂同样使用。据称,添加木质素改性产物后,固液分离时悬浊物容易过滤。

(5) 其他多聚糖类及其改性絮凝剂

藻朊酸和藻朊酸盐是海藻类碳水化合物。藻朊酸本身不大溶于水,但容易转化为藻朊酸钠而成为可溶于冷水的阴离子型絮凝剂。20世纪60年代以来,英国、美国、日本、法国等国的研究人员相继进行了这类改性絮凝剂的研究,以使之适于水和废水的处理,其产品大同小异。由于制备方法较简单、成本较低和产品无毒,作为絮凝剂得到实际应用,如曾用于无机质泥浆脱水(或配合阳离子絮凝剂使用)、蔗汁澄清和工业废水处理等方面。英国 Alginate 工厂生产的 Welgum 和 Meyhall 化学公司生产的 Algin、Alginat,美国 Kelco 公司生产的 Kelcosol、Kelgin 等都属于这类絮凝剂。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物,属弱阳离子型高分子絮凝剂,在水处理中有好的中和胶体电荷和吸附架桥性能。它具有天然、无毒、安全、渣少、可生物降解以及对水中金属离子和微细颗粒有良好吸附性能或络合(螯合)作用等特点,故近十年在给(污)水处理中的应用非常广泛,例如壳聚糖用于造纸工业废水处理,国内外均有报道,认为对 COD、色度的去除率均优于其他合成的絮凝剂。壳聚糖对几种食品废水处理也很有效且投药量较少。这几年,国内对壳聚糖改性和壳聚糖复配产物的研究也很活跃,如壳聚糖羧甲基化及其处理印染废水的应用研究;壳聚糖与无机盐硫酸铝、三氯化铁复配用于给水的处理,都使处理后的水质较明显得到改善。目前,日本每年用于水处理的壳聚糖约 500t,主要用于废水和污泥处理;美国主要将壳聚糖用于给水的净化。壳聚糖及其衍生物的研究开发,目前仍是水处理剂工业发展的热点。

1.2.1.4 微生物絮凝剂

继 20 世纪 50 年代末美国研究开发出微生物制剂燕生胶(Xanthan gum)后,70 年代以来,各国科技工作者又开始研究开发微生物絮凝剂。这类絮凝剂是利用生物技术,通过微生物发酵、抽提、精制而得到的一种新型水处理剂。它与普通絮凝剂相比,具有无毒无害、易生物降解、沉渣少、适用性广等优点。美国、日本两国最早开展这方面的研究,国内中科院微生物所等单位也较早进行研究并取得研究成果。国外已有商品出售,暂时成本偏高。在高效菌种培育筛选、酶制剂稳定性研究等方面取得可靠成果后,生物絮凝剂的工业规模生产应用将可望实现。

1.2.2 腐蚀与缓蚀剂

1.2.2.1 腐蚀及其影响因素

由于和周围介质相互作用,使材料遭受破坏或使材料性能恶化的过程称为腐蚀。腐蚀一般分为化学腐蚀、电化学腐蚀和微生物腐蚀。影响材料(通常是金属)腐蚀的因素很多,以循环冷却水系统为例,其影响因素主要有下面几点:

- ① 溶解氧会造成电极反应,阳极的去极化作用,会加速腐蚀的产生。
- ② 含盐量随循环水蒸发浓缩而增加,水的导电率增大,容易发生电化学反应,增大腐蚀电流,腐蚀速度上升。如水中氯离子、硫酸根离子含量高时,会增加水的腐蚀性,特别是氯离子含量高时,还是产生点(坑)蚀的主要原因。
- ③ 悬浮物的增加会加大水的腐蚀速度,而悬浮物的沉积,会引起沉积物下金属的氧浓差电池腐蚀,使局部腐蚀加快。
- ④ 水中的微生物,特别是一些能产生黏泥的微生物会连同水中的悬浮物在金属表面沉积,引起垢下腐蚀。同时一些微生物的新陈代谢过程也参与了电化