

国家自然科学基金资助

化

学

助

滤

剂

胡筱敏 著

HUAXUE ZHULUJI

冶金工业出版社

国家自然科学基金资助

化学助滤剂

胡筱敏 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1999

内 容 提 要

本书是一本关于化学助滤剂的专著。书中系统地介绍了化学助滤剂的物理化学基础,颗粒性质对过滤过程的影响,化学助滤剂的助滤行为规律和作用机理,高效助滤剂的分子设计等内容,同时也对化学助滤剂的发展前景进行了展望。本书介绍的重点是作者的科研成果和学术观点,同时也综合了国内外有关的最新成果和发展动态。

本书可作为矿业、冶金、化工和环保等部门从事固液分离技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学助滤剂/胡筱敏著. - 北京:冶金工业出版社,
1999.3

ISBN 7-5024-2307-9

I. 化… II. 胡… III. 助剂 IV. TQ 047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(99)第 01828 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 黄淦祥 美术编辑 李心 责任校对 符燕蓉

北京梨园彩印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999 年 3 月第 1 版,1999 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.5 印张; 145 千字; 163 页; 1-1500 册

13.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



固-液非均相分离技术或者过滤技术中的“助滤剂”这一名词，是指用诸如硅藻土、纤维素、膨润土等颗粒状的物料作为过滤预涂层来改善微细颗粒的过滤。虽然助滤剂确是起到“助滤”作用，但从中文的习惯，称其为“剂”，似乎是不太合适，若将其称为“助滤料”可能更确切些。实际上人们也把助滤剂认为是一类过滤介质。有关化学助滤剂的研究和使用，可以说是近30年才逐渐发展起来的。随着需要固液分离的悬浮液中固体的颗粒物料越来越细，过滤的阻力加大，过滤效果越来越差。为了解决面临的难题，出现了一些措施，诸如压滤、加热等等。与这些措施相比，化学助滤剂有简单易行、投入费用低、见效快等优点，所以受到国内外多方面人员的重视。但基于化学助滤剂提高过滤效果的机理远比前述的助滤剂复杂得多，而人们对它们的认识又很少，就导致在实践上是效果差异大，理论解释上是众说纷纭，莫衷一是，甚至于使人们怀疑化学助滤剂的作用，以至于曾使对它们的研究和使用陷入低潮。

越是复杂的科学技术，越需要理论的指导，否则就会因为盲目乱弄而使该技术夭折。化学助滤剂正处于这种情况。为了使这个很有潜力、很有前途的技术得到发挥和发展，急需对它们从理论上进行深入研究和阐明。本书作者自1990年得到国家自然科学基金的资助后，一直以极大的热情、坚韧的毅力和难得的开创

精神，以他的博士论文工作为基础，系统地、深入地研究两类化学助滤剂的助滤机理，并以其建立的“大面积疏水化”理论为指导，研制出高效的大分子表面活性剂型助滤剂。8年后，我们终于看到他将他的耕耘成果以《化学助滤剂》一书的形式奉献给大家。

目前，虽然以某某某署名的著作不少，但似乎是将编著和专著混淆了，应该说前者基本上是以他人的材料为主体，包括部分自己的研究结果，按照自己的观点进行的系统编纂；后者则是对自己的研究成果的总结和深化，二者当然不在一个层次上。我相信《化学助滤剂》一书应当属于专著，并且是国内外第一本有关化学助滤剂的专著。因为是以自己的研究成果为基础，所以此书除了系统、完整外，我以为最可贵的是其翔实的实验和测定数据及以此为基础所阐明的论点、见解和理论，它使我们对化学助滤剂的认识从宏观到微观，从简单到复杂，从表面到深层，从而使我们对化学助滤剂的使用、选择和开发有了理性的指导，再进而能使化学助滤剂的发展跨上一个新的台阶。

《化学助滤剂》这本即将问世的专著，这朵非均相领域中的一株小花，我似乎已闻到她那淡淡的幽香，我希望更相信她得到的是近悦远来。

完成一部真正的专著并不容易，一个人一生要能作出几部真正有价值的专著就可算不愧人生了吧！愿筱敏在此征途上继续努力跋涉吧！

罗 茜

1998.11

长期以来，在冶金、煤炭、化工、建材及轻工等许多部门都不同程度地存在细粒产品脱水困难的问题。近年来，随着矿产资源的变化以及矿物加工技术的不断进步，微细粒产品日渐增多，脱水技术与现代工业不相适应的矛盾日益突出。在世界范围内，目前普遍存在过滤设备生产能力偏低，滤饼水分居高难降等问题，我国尤为严重，不少厂矿因脱水问题而造成产品流失，运输困难，甚至影响正常生产。目前，强化过滤过程，改善脱水效果的主要措施有：

(1) 加大过滤过程的压差，例如各种高压过滤机越来越广泛地用于冶金、煤炭和化工产品的过滤脱水；

(2) 添加助滤剂，其中包括物理助滤剂（即不同尺寸分布的固体添加物，如硅藻土、珍珠岩等）和化学添加剂，主要有各种高分子絮凝剂和表面活性剂；

(3) 复合力场，如离心力、超声波、高频振动等在过滤过程中的应用；

(4) 加温，如向过滤机给入过热蒸汽和热空气或采用红外线等。

其中，加大过滤压力效果显著，各种形式的压滤机的开发和在生产中的应用研究是当代固液分离的热点。目前，新建大型选厂对压滤机的应用热情颇高，压滤机有朝着高压发展的趋势，高

气压过滤机的研究和在选矿产品脱水中的实际应用尤其引人注目。添加化学助滤剂强化物料脱水也是一种有发展前途的方法，其优点在于简单易行，可不必用较多投资去完善旧设备或安装新设备，并可在最短期限内提高现代许多选厂费用昂贵的脱水过程的效率，尤其适应采用真空过滤机的中、小型选厂。对于细粒难过滤物料，添加化学助滤剂，也可提高压滤机的生产能力和降低滤饼水分。此外，添加化学助滤剂还有利于有价成分的回收和防止环境污染。

其实通过添加化学助滤剂来强化过滤过程，并非什么新技术，而且早已有工业实践。遗憾的是国内仍不见关于化学助滤剂的专著。关于化学助滤剂的助滤行为规律及其作用机理，目前人们认识也不够深入，对实验和实践过程中的矛盾现象感到困惑，在很大程度上制约着新型高效助滤剂的开发及其在工业上的应用。

作者在化学助滤剂的研究领域耕耘8年之久，出于本能，有一种渴望收获的冲动；出于责任感，笔者期望本书的出版，能对读者在选择和使用助滤剂之时有所启发，对新型高效助滤剂的开发及其在工业中的应用有所促进，对用化学助滤剂强化物料过滤脱水的理论有所贡献。

本书的特点在于内容上追求完整、系统，观点明确，论据充分，并有可靠的实验、测试结果支持，同时注意吸收了国内外最新的科研成果，尤其是第6章“高效助滤剂的分子设计”几乎是前人没有涉及的内容。也许正因为如此，加之水平有限，偏见、谬误在所难免，恳望各方读者指正。

在本书付梓之际，我衷心地感谢在我攻读硕士和博士学位之时的导师罗茜教授，正是在她的指导下，我才有幸步入化学助滤剂的研究领域，本书中的许多独到、创新之处，实际上即是她的经验和智慧的体现。同时我还要感谢在我成长过程中，并在本书成稿过程中，给予大力支持的王常任、邓常烈、余仁焕和徐继润教授。没有她（他）们十多年来对我的关怀、指导和帮助，完成

此书是不可能的。

作 者

1998 年 10 月 30 日



1	绪论	1
1.1	引言	1
1.2	助滤剂的定义及分类	2
2	化学助滤剂的物理化学基础	3
2.1	絮凝剂	3
2.2	表面活性剂	21
3	颗粒性质对物料过滤的影响	40
3.1	颗粒密度对物料过滤的影响	40
3.2	颗粒几何特性对物料过滤的影响	41
3.3	颗粒表面性质对物料过滤的影响	52
4	化学助滤剂的助滤行为	76
4.1	实验方法	76
4.2	絮凝剂的助滤行为	79
4.3	表面活性剂的助滤行为	89
5	化学助滤剂的助滤机理	98
5.1	絮凝剂的助滤机理	98
5.2	絮凝滤饼的残留水分赋存状态	108
5.3	表面活性剂的助滤机理	113
5.4	表面活性剂结构与助滤性能的关系	126
6	高效助滤剂的分子设计	129

6.1 引言	129
6.2 高效助滤剂的分子设计和研制	129
6.3 PCRE 的助滤性能	136
6.4 PCRE 的助滤机理	141
6.5 大分子表面活性剂型助滤剂的应用	146
6.6 小结	149
7 化学助滤剂的应用及发展前景	150
7.1 化学助滤剂的应用	150
7.2 化学助滤剂的发展前景	156
参考文献	158

1 绪 论

1.1 引言

随着矿产资源大规模的深部开采,细粒矿物的产出量不断上升,导致选矿(选煤)产品的脱水问题日渐尖锐^[1]。近年来,在世界范围内,选矿(选煤)厂因物料性质变化,致使过滤设备处理能力下降,滤饼水分升高的情况普遍存在,严重者不仅满足不了用户要求,而且影响生产,危及运输^[2],加之人们普遍认识到强化物料脱水还有利于有价成分的回收和环境保护,且节省能耗,经济上合算,因此,对强化物料过滤脱水研究的投入日渐增多。

一般来说,可将强化物料过滤脱水归纳为机械、物理方法和物理化学方法两大类型。

机械、物理方法包括:

(1) 加大过滤过程中的压差,如各种压滤机、气压机越来越广泛地用于选矿产品的过滤脱水^[3,4];

各种各具特色的高压过滤设备为降低细粘难滤物料滤饼水分提供了有效的途径,但是相对来说,购买、安装这些设备的投资较大,因此对已有现存的过滤设备的中小型厂矿并非最佳选择。

(2) 复合力场,如离心力场力^[5]、电磁场力^[6,7]、超声波^[8,9]、高频振动^[11]等在过滤过程中的应用;

试验证明,这些方法对强化物料过滤脱水是行之有效的,但实现起来比较复杂,因而推广应用较为困难。

(3) 加温,如向过滤机给人过热蒸汽和热空气或采用红外线^[10]等。

这方面研究的最新进展是关于蒸气加温与气压技术的结合,德国的 S. 杰尔(Gerl)的试验表明对于精煤过滤采用这种技术

所得滤饼水分最低^[11]。

物理化学方法，主要是指添加助滤剂。实践证明采用物理化学方法强化过滤，不仅可提高过滤设备的处理能力，降低滤液含固量，提高回水利用质量；而且在很多情况下还可大幅度降低滤饼水分，减少产品的运输损失和费用。

与机械、物理方法比较，用物理化学方法强化过滤脱水，突出的优点便是简单易行，基本上可不改变现有的工艺流程而实现强化脱水的目的，即不必用较大的投资去完善旧的设备或安装新设备，并可在最短期限内，用较少的投资提高脱水过程的效率。此外，当采用机械、物理方法强化物料过滤脱水，仍不能得到令人满意的效果时，亦可辅助以助滤剂。

1.2 助滤剂的定义及分类

助滤剂 (Filter)，顾名思义是指那些能提高过滤效率或强化过滤过程的物质。具体地说，助滤剂分两大基本类型，一类是介质性助滤剂（国内外化工行业习惯称其为助滤剂），另一类为化学助滤剂。介质性助滤剂是一些分散的不同尺寸分布的固体颗粒和添加物质，如硅藻土、膨胀珍珠岩^[12]等。在过滤过程中，它们实际上起着过滤介质的作用，其主要应用在固体颗粒极小且对滤液有较高要求的场合。譬如水处理、化工及食品等工业的过滤作业。化学助滤剂（又称预处理剂或脱水助剂）可分两种类型，一种是表面活性剂型助滤剂 (Surfactant Dewatering Aids)，另一种是高分子絮凝剂型助滤剂 (Flocculant Filter Aids)。它们主要用在提高过滤机的生产能力和希望降低滤饼水分的场合。例如冶金、矿物加工业等用得较为普遍。

2 化学助滤剂的物理化学基础

2.1 絮凝剂

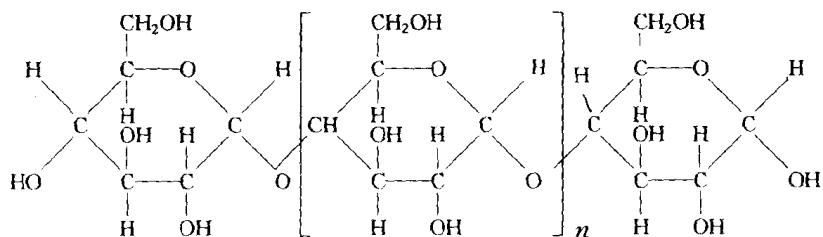
2.1.1 絮凝剂的分类

絮凝剂为有一定线形长度的高分子有机聚合物。絮凝剂的种类很多，按其来源可分为天然的和人工合成的两大类：按官能团分类主要有：阳离子、阴离子和非离子三大类型。此外，还可按合成方法、聚合物结构、聚合度、原料类别及产品形态等进行分类。

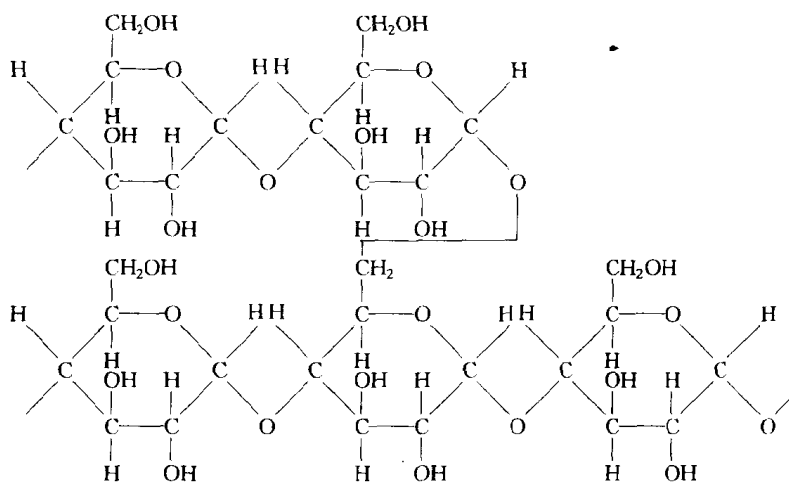
天然高分子絮凝剂主要有：淀粉、丹宁、纤维素、藻朊酸钠、加尔胶、动物胶和白明胶等等。其中常用的是：淀粉、丹宁、纤维素和壳聚糖（或甲壳素）。

淀粉的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，它由 α -葡萄糖单元联结而成，分为直链淀粉（又称为颗粒淀粉）和支链淀粉（又称为皮质淀粉、胶淀粉），它们的结构如下：

直链淀粉 (Amylose Polymer):



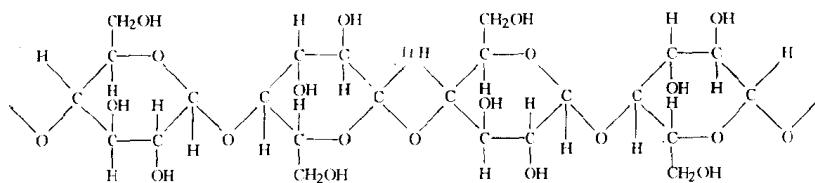
支链淀粉 (Amylopective Polymer):

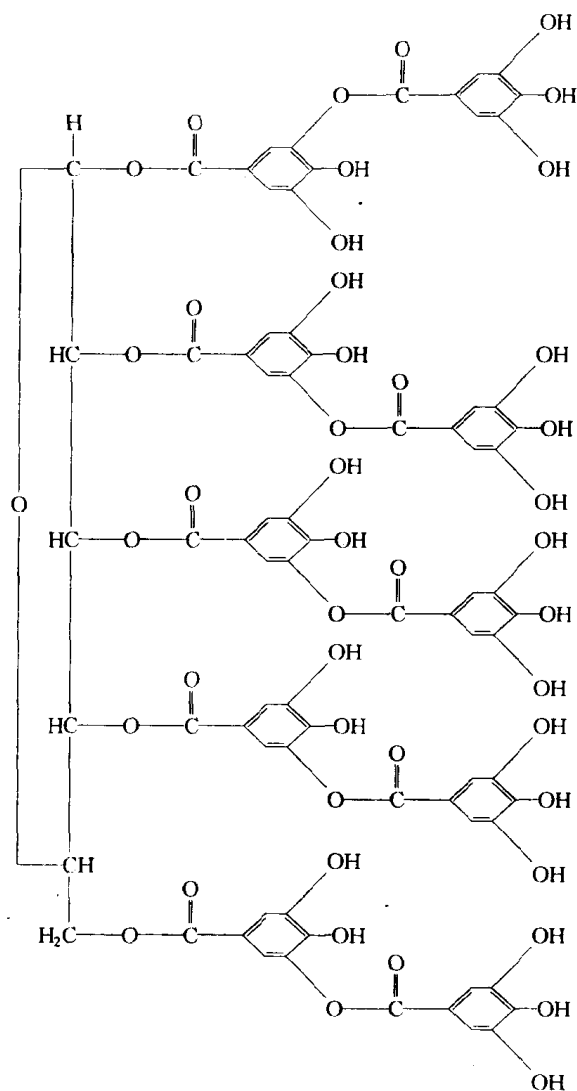


直链淀粉分子量在 32000~160000 之间，支链淀粉分子量在 100000~1000000 之间。在一般的淀粉中，直链结构约占 25%，支链结构约占 75%。淀粉主要来源于各种植物的籽实及块茎，不同来源的淀粉，分子中直链和支链的比例不同，分子量也有所不同。

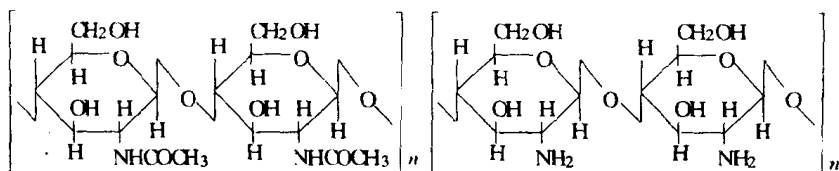
淀粉可以进行各种化学改性来适应不同的需要，如淀粉可改性为糊精、苛化淀粉、含磷酸盐 ($-\text{CH}_2\text{OPO}(\text{CH}_3)_2$) 和含胺基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 的淀粉等等。

纤维素的结构单元是 β -葡萄糖，其结构与直链淀粉有相似之处，但链长有所不同。纤维素不溶于水，但经过化学处理，可改性为水溶性的衍生物，如羧甲基纤维素等。其实，单宁作为絮凝剂用得不多，但它是一种常用的浮选抑制剂。





壳聚糖是由甲壳素经浓碱处理脱乙酰后的产物，而甲壳素则一般是虾、蟹壳经酸浸、碱煮，分别脱去碳酸钙与蛋白质后分离所致，它们的化学结构式与纤维素很相象，分别如下：



甲壳素的结构式

壳聚糖的结构式

近年来，甲壳素和壳聚糖的应用研究已取得巨大进展，目前甲壳素在世界上每年的销售额约达 2 亿美元，其中用于废水处理的约为 1400 万美元左右。

一般来说，天然高分子絮凝剂价格低廉，但分子量较低且不稳定，使用时用量高，效果不佳，且排放时有可能产生 BOD 等问题，所以，除有些特殊场合，如考虑到毒性而不宜采用合成絮凝剂的情况下，使用天然高分子絮凝剂外，大多数的工业生产中都使用人工合成的高分子絮凝剂。表 2-1 所列常见的人工合成高分子絮凝剂的官能团。

表 2-2 是常见的各种类型的人工合成高分子絮凝剂，其中应用最为广泛的絮凝剂当属分子量为 300 万以上的聚丙烯酰胺及其衍生物。同一类型的聚丙烯酰胺由于聚合水解等条件的不同，其结构与化学活性可以有相当大的差异。我们知道，高分子聚合物往往都是由分子量不等的同系聚合物所组成的，通常所说的分子量都具有统计平均的意义。所以，即使同一类型的聚丙烯酰胺，当平均分子量相同时，其絮凝性能往往还受到产品分子量分布的影响。

表 2-1 高分子絮凝剂的主要官能团

阴离子型官能团	—COOH	羧 酸
	—SO ₃ H	磺 酸
	—OSO ₃ H	硫酸酯

续表 2-1

阳离子型官能团	$ \begin{array}{c} \text{—NH}_2 \\ \text{—NH—R} \\ \text{—N—R} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{—N—R} \\ \\ \text{R} \end{array} $	伯 胺 仲 胺 叔 胺 季 胺
非离子型官能团	$ \begin{array}{c} \text{—OH} \\ \text{—CN} \\ \text{—CONH}_2 \end{array} $	羟 基 腈 酰 胺

表 2-2 工业上使用的主要有机合成絮凝剂^[14]

离子性	聚合法	聚合物名称	结 构 式
非离子型	乙烯聚合	聚丙烯酰胺	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} $
		聚氧化乙烯	$ \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} $
阴离子型	乙烯聚合	聚丙烯酸钠	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH} \qquad \qquad \text{COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{COO}^- \text{—CH}_2\text{—CH—} \end{array} $
		聚苯乙烯磺酸	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{—C}_6\text{H}_4\text{—} \\ \\ \text{SO}_3^- \end{array} $
	高分子反应	聚丙烯酰胺 部分水解物 聚磺化甲基化聚丙烯酰胺	$ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \qquad \text{COO}^- \qquad \text{CONH}_2 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{SO}_3^- \end{array} $