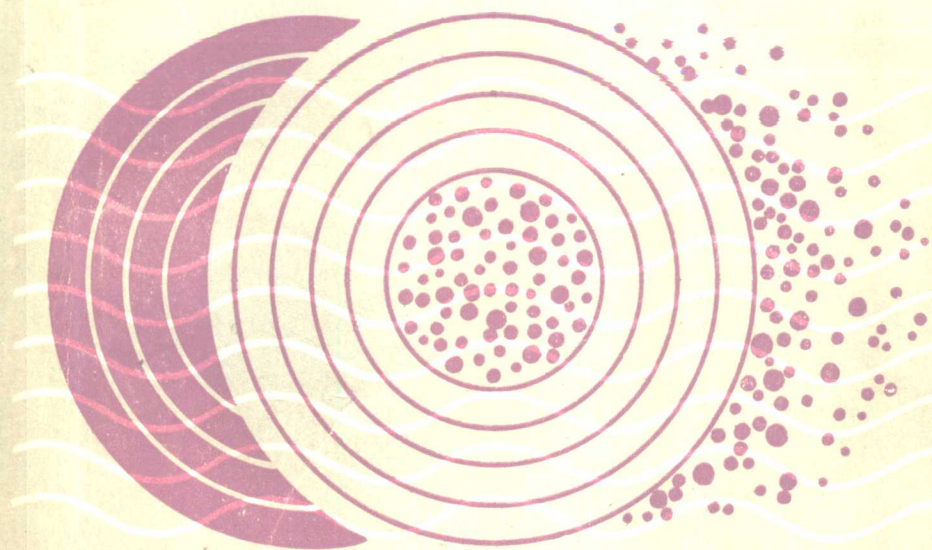


凝聚 絮凝

梁力民 编著



NINGJU YU XUNING

冶金工业出版社

凝 聚 与 絮 凝

梁为民 编著

冶金工业出版社

凝聚与絮凝

梁为民 编著

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 $10\frac{5}{8}$ 字数 276 千字
1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷

印数00,001~2,000册

统一书号: 15062·4446 定价3.10元

前 言

很早以前，在日常生活中，劳动人民就已利用凝聚的物理现象和方法澄清悬浮污水。十九世纪初，才开始在工业上使用无机凝聚剂作为悬浮液的澄清剂。用无机凝聚剂可以达到促进固液分离的目的，但它的作用缓慢、效果较差，而且在某些生产工艺过程中不允许加入无机物。五十年代末研制成有机高分子絮凝剂，其特点是促进固液分离的速度快，在金属冶炼过程中对产品质量无不良影响。

目前凝聚和絮凝技术不但用于各种污水处理，而且用于各工业部门中固液分离过程。然而，使用方法不当时，凝聚与絮凝技术往往不能达到预期的效果。为了帮助工程技术人员正确掌握凝聚和絮凝技术本书着重介绍了凝聚与絮凝的作用原理、凝聚剂与絮凝剂的分类和在使用过程中影响凝聚、絮凝效果的因素，同时还介绍了聚丙烯酰胺类絮凝剂的性质和其在工业中的应用效果及这一领域中的研究方向——选择絮凝的原理和要求，最后还介绍了部分絮凝剂的合成方法及其产品、半成品和原材料的分析检验方法。

本书可供有关的科研、厂矿等部门的工程技术人员参考，亦可作为高等院校、中等专业学校有关专业师生的参考书。

由于作者水平所限，书中缺点错误在所难免，敬请读者给予指正。

作 者

1985.6.

目 录

第一章 凝聚和絮凝的作用原理	1
第一节 概论	1
一、悬浮液稳定的原因	1
二、凝聚和絮凝作用的一般概念	8
第二节 固液界面的电化学现象	8
一、固体物质在极性介质中产生荷电现象的原因	8
二、双电层的结构	11
三、总电位和动电电位	12
第三节 悬浮液的稳定理论	16
一、DLVO 理论	16
二、动电电位与凝聚作用的关系	20
三、异相凝聚	26
四、影响凝聚、絮凝的其他因素	29
第四节 微粒表面动电电位的调节与控制	29
一、添加无机电解质压缩双电层	29
二、添加定位离子控制微粒表面电位	32
三、添加离子型表面活性剂	32
第五节 凝聚动力学及凝聚过程	34
一、异向凝聚	35
二、同向凝聚	36
三、机械脱水收缩	36
四、凝聚过程设想	38
第六节 絮凝作用	38
一、高分子絮凝剂的絮凝作用	38
二、絮凝过程及其设想	40
第七节 凝聚作用和絮凝作用的区别	42

一、絮团大小不同·····	43
二、沉降速度·····	43
三、絮团强度不同·····	43
四、滤饼含水率·····	43
第八节 微粒间的总作用力·····	44
第二章 凝聚剂和絮凝剂的分类 ·····	46
第一节 聚集剂的品种和分类·····	46
一、无机凝聚剂·····	46
二、有机高分子絮凝剂·····	47
三、聚丙烯酰胺絮凝剂·····	51
第二节 某些工业聚丙烯酰胺的化学组成及其性能·····	53
一、聚丙烯酰胺的稳定性·····	55
二、聚丙烯酰胺的毒性·····	56
第三章 应用过程中影响凝聚和絮凝作用的因素 ·····	58
第一节 影响凝聚效果的因素·····	58
一、悬浮物的性质与凝聚效果的关系·····	58
二、分散体系的pH 值对凝聚效果的影响·····	60
第二节 影响有机絮凝剂絮凝效果的因素·····	61
一、高分子絮凝剂的性质·····	61
二、分散体系中微粒的性质·····	64
三、悬浮液的性质 ·····	65
四、使用方法对絮凝效果的影响·····	66
五、使用混合药剂的复合效果·····	69
第四章 工业中固液分离的单元过程及应用絮凝技术	
前的准备试验 ·····	71
第一节 工业固液分离的单元过程·····	71
一、沉降·····	71
二、过滤·····	74
三、浮选法（或称加压溶气上浮法）·····	76
第二节 絮凝剂应用前的准备试验及注意事项·····	78

一、絮凝剂最佳用量的确定·····	79
二、使用絮凝剂的注意事项·····	86
第五章 凝聚和絮凝技术在工业中的应用 ·····	89
第一节 各种工业污水处理的原则流程及絮凝技术在污水处理 中的应用·····	89
一、工业用水水源的处理·····	89
二、钢铁工业污水的处理·····	91
三、有色金属冶炼厂污水的处理·····	96
四、电镀工业废水的处理·····	97
五、造纸工业污水的处理·····	98
六、炼油厂污水处理·····	107
七、印染厂污水处理·····	108
第二节 絮凝技术在生产工艺中的应用·····	111
一、铝生产过程中絮凝剂的应用·····	111
二、烧碱生产过程中絮凝剂的应用·····	114
三、湿法生产磷酸过程中絮凝剂的应用·····	121
第六章 絮凝技术在我国冶金工业中的应用·····	124
第一节 在湿法炼铜中絮凝剂的应用·····	124
一、铜的浸出矿浆澄清·····	124
二、钙铁渣和溶出渣的过滤·····	126
三、结论·····	126
第二节 在锆的湿法冶炼过程中絮凝剂的应用·····	127
一、工业试验设备及工艺条件·····	127
二、工业试验内容·····	127
三、结论·····	130
第三节 3号絮凝剂在拜耳法制铝工业中的应用·····	130
一、试验流程·····	130
二、试验矿石的组分及粒度·····	131
三、主要技术条件·····	131
四、试验内容及结果·····	132

五、结论.....	134
第四节 用3号絮凝剂对锌生产过程中的矿浆进行沉降和过滤 的试验.....	136
一、用3号絮凝剂对一次中性浸出矿浆的沉降试验.....	136
二、用3号絮凝剂对二次中性浸出矿浆的沉降试验.....	137
三、3号絮凝剂对氧化锌浸出矿浆的沉降作用.....	138
四、3号絮凝剂在中性电解液中电解时对电锌质量的影响.....	139
五、结论.....	139
第五节 炼钢厂转炉除尘污水的絮凝处理.....	140
一、污水中泥尘的性质.....	140
二、采用高分子絮凝剂处理含尘悬浮液的试验室试验.....	142
三、工业性试验.....	143
四、结论.....	146
第六节 应用3号絮凝剂处理某钨矿污水悬浮液.....	147
一、试验室试验.....	148
二、工业试验.....	152
三、结论.....	153
第七节 用3号絮凝剂提高浮选赤铁精矿的过滤效率.....	153
一、提高过滤速度的工业试验结果.....	155
二、使用絮凝剂后的沉降效果.....	155
三、结论.....	155
第八节 在置换、中和方法处理酸性含铜污水时絮凝剂的应用.....	157
一、处理工艺.....	157
二、3号絮凝剂在絮凝过程中对湿渣体积的影响.....	159
三、结论.....	161
第七章 选择絮凝分离	162
第一节 实现选择絮凝分离的基本要求及原理.....	162
一、选择絮凝分离的必要条件.....	162
二、聚合物吸附过程中的几种键合作用.....	164
三、吸附动力学.....	168

第二节 实现选择絮凝的途径	169
一、 ζ 电位的作用	170
二、官能团的作用	173
三、利用选择性活化剂与抑制剂促进选择絮凝作用	175
第三节 选择絮凝的研究工作及其在工业中的应用	175
一、人工混合矿石的选择絮凝分离	175
二、天然矿石的选择絮凝	177
三、聚硅酸的絮凝效果和选择性吸附	184
四、浮选-选择性絮凝脱泥工艺在我国工业中的应用	187
第四节 天然矿石在实现选择絮凝中存在的主要问题	189
一、在碎矿过程中不同矿物不能完全单体解离	189
二、矿粒不能充分分散	190
三、脉石矿物中含有其它离子而被活化	190
第八章 絮凝剂的一般合成方法	191
第一节 聚丙烯酰胺絮凝剂(3号絮凝剂)的合成	191
一、合成反应机理	191
二、胶体状聚丙烯酰胺的合成工艺条件和方法	198
三、中浓度胶体聚丙烯酰胺及粉状聚丙烯酰胺的制造方法	210
四、阴离子型聚丙烯酰胺的制造方法	218
五、阳离子型聚丙烯酰胺的制法	220
六、低含量残余聚丙烯酰胺的粉状聚丙烯酰胺的制法	221
第二节 聚硅酸(4号絮凝剂)的制备	223
一、硅酸的聚合原理	223
二、聚硅酸的制备及对聚合度影响因素的考察	224
三、聚硅酸的聚合度对过滤和沉降效果的影响	227
第三节 褐藻酸(2号絮凝剂)的提取	228
一、提取原理	228
二、试验室的提取方法	229
三、提取工艺原则流程	229
第九章 聚丙烯酰胺絮凝剂的分析鉴定方法	231

第一节 粘度法测定高聚物的分子量·····	231
一、测定原理·····	231
二、粘度法测定聚丙烯酰胺的分子量·····	234
第二节 聚丙烯酰胺其他项目的分析测定·····	237
一、水解度的测定·····	237
二、水分及挥发分的测定·····	238
三、产品中残余丙烯酰胺的测定·····	238
四、水中溶解时间的测定·····	239
第三节 聚丙烯酰胺在合成过程中的原材料、中间产品的分析	
鉴定方法·····	240
一、原材料分析鉴定方法·····	240
二、聚丙烯酰胺生产过程中中间产品的分析及控制分析·····	245
三、丙烯酰胺单体聚合前的活性试验法·····	251
附录·····	253
附录 1. 三号凝聚剂(絮凝剂)部颁标准YB 872-76·····	253
附录 2. 色度的测定·····	255
附录 3. 悬浮物的测定·····	256
附录 4. pH 值的测定·····	259
附录 5. 生化耗氧量(BOD ₅)的测定·····	261
附录 6. 化学耗氧量(COD)的测定·····	267
附录 7. 溶解氧(DO)的测定·····	274
附录 8. 试验室选择絮凝连续试验装置及操作·····	281
附录 9. 电导率的测定·····	282
附录10. 污水浊度的测定·····	284
附表·····	287
附表 1. 国产高分子絮凝剂(聚丙烯酰胺)·····	287
附表 2. 兰州市白银有色金属公司白银选矿药剂厂生产的絮 凝剂·····	288
附表 3. 广州市南中塑料厂絮凝剂·····	289
附表 4. 日本SANFLOC 絮凝剂·····	290

附表 5. 日本Kurifloc 絮凝剂系列.....	292
附表 6. 氰胺公司与日本三井氰胺股份有限公司 艾克浮络的 种类和用途.....	294
附表 7. 英国联合胶体公司生产的絮凝剂.....	298
附表 8. 美国Superfloc 絮凝剂系列.....	299
附表 9. 日本第一制药株式会社絮凝剂.....	300
附表10. 国外絮凝剂单体含量标准.....	301
附表11. 絮凝剂添加量换算表.....	302
附表12. 国外生产絮凝剂的公司及其商标.....	303
附表13. 一些矿物的等电点 (pH).....	304
附表14. 螯合浮选剂的分子结构及其金属螯合物结构.....	306
附表15. 地面水中有害物质的最高容许量.....	321
附表16. 钢铁工业废水排放标准(中华人民共和国国家标准).....	322
参考文献	324

第一章 凝聚和絮凝的作用原理

第一节 概 论

一、悬浮液稳定的原因

某些工业生产过程中的溶液、废水以及天然河水，自来水等常带有许多固体微粒，生成胶体或半胶体的分散体系。这些微粒很细（一般在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$ ），澄清速度极慢，固液分离困难，影响生产过程继续进行，而且污水还造成环境污染。

胶体溶液或悬浮液稳定的原因是：固体微粒的粒度太细，同时带有同性电荷形成布朗运动。另外，溶液中还有一种亲水的胶体，它是可溶性的大分子，如蛋白质、淀粉和腐植酸等，它们的分子上都带有亲水的极性基团如—OH，—COOH，—NH₂等对水具有强的亲和力，在分子的周围保持较厚的水层，能发生膨胀，有形成真溶液的倾向。胶体或悬浮液形成分散体系就是依靠细微粒度，荷同性电荷以及在水中的溶解作用而形成稳定状态的。

微粒的粒度不同，它的分散程度也不相同，因而具有不同的特性。分散体系按所含微粒的大小分类（见表1-1）可以分为悬浮液（或乳状液）和溶胶。微粒小于1毫微米时为溶液。为对悬浮液及胶体溶液中的微粒的粒径有一个大小的概念，图1-1以米为单位，用人体、建筑物和高山等的高度与胶体微粒进行比较，图中指出人眼所观察到的是从 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^8$ 以至更大的范围，而试验室用显微镜观察的观察范围在1毫米~1微米。典型的悬浮微粒为1毫米，胶体溶液中最粗的粒径只有它的千分之一，最细的粒径为它的百万分之一。

胶体溶液与悬浮液中固体微粒粒度的大小与它们的稳定性有着密切的关系。人们日常生活中都有这样的经验，固体微粒越

表 1-1 按微粒大小分类的分散体系

类 型	微粒大小	主 要 特 性
粗分散体系 (悬浮液及乳状液)	>0.1 微米 ($>1 \times 10^{-6}$ 厘米)	微粒不能通过滤纸, 不扩散, 不渗析, 试验室显微镜可见
胶体分散体系 (溶胶)	0.1微米至1毫微米 ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$ 厘米)	微粒能通过滤纸, 扩散极慢, 不能渗析, 实验室显微镜看不见, 超显微镜和电子显微镜能看见
分子与离子分散体系 (溶液)	<1 毫微米 (1×10^{-7} 厘米)	微粒能通过滤纸, 扩散很快, 能渗析, 超显微镜及电子显微镜看不见

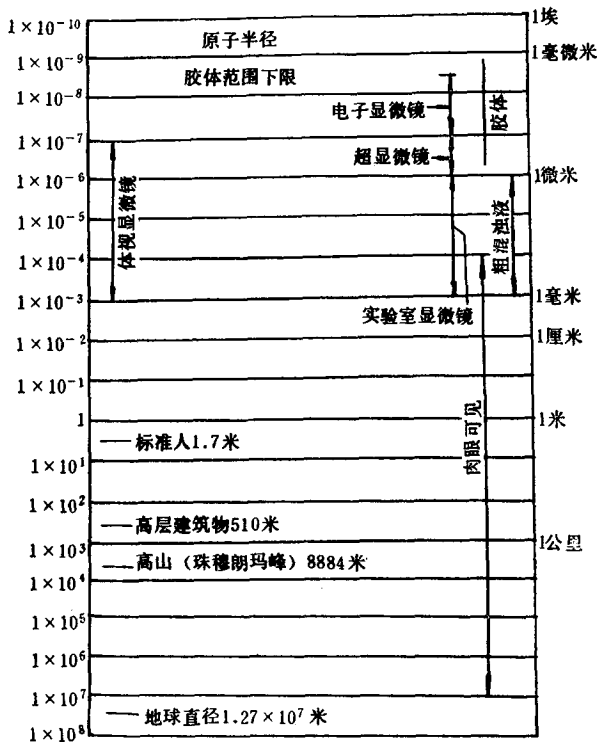


图 1-1 胶体微粒相对大小比较谱图

细，沉降速度越慢。在静止的分散体系中，固体微粒的沉降速度服从于斯托克斯（Stokes）沉降定律：

$$V = \frac{gd^2(\delta_1 - \delta_2)}{18\eta} \quad (1-1)$$

式中 V —— 沉降速度，厘米/秒；

g —— 重力加速度，980厘米/秒²；

d —— 粒径，厘米；

δ_1 —— 微粒的密度，克/厘米³；

δ_2 —— 溶体的密度，克/厘米³；

η —— 液体的粘度系数，克/厘米³·秒。

从式（1-1）中看到：固体悬浮物的沉降速度与其粒径的平方成正比；与固体密度和液体密度之差成正比；而与液体粘度成反比，也就是说微粒的直径越小，固体与液体的比重差越小，液体的粘度越大，其沉降速度越慢。表 1-2 是用斯托克斯定律计算出的比重等于 2 时的球体在水中的沉降速度。

表 1-2 用斯托克斯定律计算球体的沉降速度

球体半径			沉 降 末 速 度					
毫米	微米	埃 ^①	厘米/秒	厘米/分	厘米/小时	厘米/日	厘米/年	厘米/世纪
10	10 ⁴	10 ⁸	2.2 × 10 ⁻⁴					
1	1000	10 ⁷	220					
0.1	100	10 ⁶	2.2					
0.01	10	10 ⁵	2.2 × 10 ⁻²	1.3				
10 ⁻³	1	10 ⁴	2.2 × 10 ⁻⁴	0.013	0.8	19.2		
10 ⁻⁴	0.1	10 ³	2.2 × 10 ⁻⁶	1.3 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻³	19 × 10 ⁻²	70	
10 ⁻⁵	0.01	100	2.2 × 10 ⁻⁸	1.3 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻⁵	19 × 10 ⁻⁴	0.7	70
10 ⁻⁶	10 ⁻³	10	2.2 × 10 ⁻¹⁰	1.3 × 10 ⁻⁸	8 × 10 ⁻⁷	19 × 10 ⁻⁶	7 × 10 ⁻³	0.7
10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	1	2.2 × 10 ⁻¹²	1.3 × 10 ⁻¹⁰	8 × 10 ⁻⁹	19 × 10 ⁻⁸	7 × 10 ⁻⁵	7 × 10 ⁻³

① 1 埃 = 10⁻¹⁰米，下同。

不同粒度的二氧化硅（比重等于2.73）用斯托克斯定律计算其沉降速度：当胶体微粒粒径在100毫微米时计得的沉降速度为三

十日沉降2.54厘米；当粒径为1毫微米时计得的沉降速度更慢（见图1-2），这种沉降速度已经完全可以忽略不计。由于其他因素的干扰，如在水中不同位置的微小温差引起的对流、微粒带有同性电荷的电性排斥等都足以影响微粒的自由沉降速度，因此当微粒很细时，就超出了斯托克斯公式的应用范围。

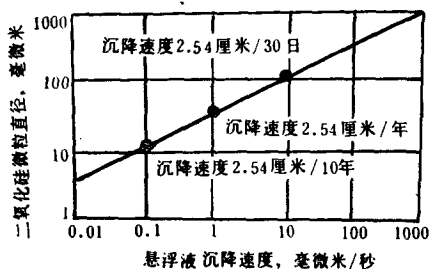


图 1-2 二氧化硅 粒径与沉降速度关系

另一个促进分散体系稳定的原因是固体微粒带着同性电荷形成布朗运动。在分散体系中，由于固体微粒本身电离，选择性的吸附同种离子以及微粒与分散介质之间的摩擦使微粒表面具有电荷，由于同性电荷产生排斥形成布朗运动，致使分散体系长期不易沉降。布朗运动不是沿着同一方向的直线运动，它运动的方向是不规则的，因此扩散速度单位与一般的运动速度单位不同，而是以厘米²/秒计。布朗运动的扩散速度因微粒的性质和粒径的不同而异。它的扩散速度（尤其是球体）可以根据爱因斯坦的公式计算

$$D \approx 2.15 \times 10^{-13} / r \quad (1-2)$$

式中 D ——布朗运动扩散速度，厘米²/秒；

r ——微粒半径，厘米。

表 1-3 是根据爱因斯坦定律用不同半径的球体在20℃时的静止水中计得的结果。从表中可以看出微粒半径越小，布朗运动扩散速度越快，因而分散体系中的微粒就越不易沉降。不同性质的胶体微粒，布朗运动的扩散速度也不相同。当不同的球形物质在

表 1-3 布朗运动扩散速度

微粒半径			扩散速度 厘米 ² /分	同一方向布朗运动的平均位移				
毫米	微米	埃		1 厘米	1 毫米	1 微米	微粒半径100倍	一个微粒半径
1	10 ³	10 ⁷	2.15 × 10 ⁻¹²	7300年	73年	40分	7 × 10 ⁻⁵ 年	73年
0.1	100	10 ⁶	2.15 × 10 ⁻¹¹	730年	7.3年	4分	730年	27日
0.01	10	10 ⁵	2.15 × 10 ⁻¹⁰	73年	9月	23秒	9月	40分
10 ⁻³	1	10 ⁴	2.15 × 10 ⁻⁹	7.3	27日	2.3秒	6.5时	2.3秒
10 ⁻⁴	0.1	10 ³	2.15 × 10 ⁻⁸	9月	2.7日	0.23秒	23秒	2.3 × 10 ⁻³ 秒
10 ⁻⁵	0.01	100	2.15 × 10 ⁻⁷	27日	6.5时	2.3 × 10 ⁻² 秒	2.3 × 10 ⁻² 秒	2.3 × 10 ⁻⁶ 秒
10 ⁻⁶	10 ⁻³	10	2.15 × 10 ⁻⁶	2.7日	40分	2.3 × 10 ⁻³ 秒	2.3 × 10 ⁻⁵ 秒	2.3 × 10 ⁻⁹ 秒
10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	1	2.15 × 10 ⁻⁵	6.5时	4分	2.3 × 10 ⁻⁴ 秒	2.3 × 10 ⁻⁶ 秒	

20℃水中时计得的扩散速度为:

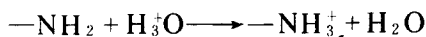
物质	扩散速度, 厘米 ² /秒
H ₂	4 × 10 ⁻⁵
Cs ⁺	1.9 × 10 ⁻⁵
Na ⁺	1.2 × 10 ⁻⁵
Li ⁺	9.4 × 10 ⁻⁶
蔗糖	4.7 × 10 ⁻⁶
血清蛋白	6.1 × 10 ⁻⁷
月桂磺酸钠胶束	9.0 × 10 ⁻⁷
血清朊	1.4 × 10 ⁻⁷
藤黄 (半径 = 0.5微米)	1 微米/1.6秒
藤黄 (半径 = 2.1微米)	1 微米/6秒

由于微粒性质不同, 它们的电位不同, 电的排斥力也不相同, 因而导致布朗运动的扩散速度不同。

此外, 在自然界中产生的胶体一般都是可溶性的物质, 带有亲水的活性基团, 如羧酸基, 胺基, 磺酸基, 羟基等, 它们可以解离。胶体荷电的原因就是依赖这些表面基团的电离程度, 而解离度与pH值有关, 如羧酸在pH值大于4时解离而带负电:



胺基在pH值低于10时与一个质子结合而带正电：



蛋白质和某些简单体系物质荷电的原理相同，图 1-3 为在不

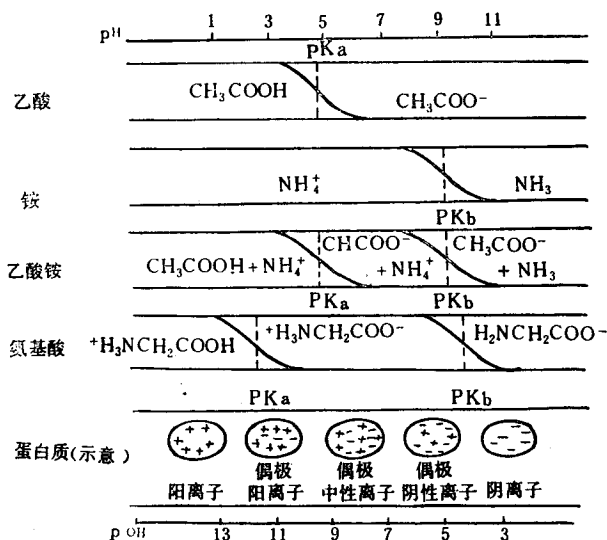


图 1-3 在不同pH值时酸、碱的电离和蛋白质形成偶极离子

同 pH 值时，某些简单酸、碱的电离和蛋白质形成偶极离子的情况。图中乙酸溶液在 pH 值约 4.7 以后开始解离。在氨溶液中，pH 值约为 9 以前，溶液中含 NH_4^+ ，pH 值约为 9 以后成为 NH_3 。因此乙酸铵溶液在 pH 值 4.7 以前，溶液中 CH_3COOH 和 NH_4^+ 同时存在。当 pH 值为 4.7~9 之间时 NH_4^+ 和 CH_3COO^- 同时存在。当 pH 值达到 9 以后时 CH_3COO^- 和 NH_3 同时存在。氨基乙酸为蛋白质的基本组成单位，分子式为： $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 。它既有胺基的性质又有羧基的性质，在水溶液中，当 pH 值约为 2.5 以前时，胺基质子结合成为 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ ，带正离子。pH 值在 2.5~10 之间时该分子上的羧基也解离成为 $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ ，它既带正离子也带负离子。当 pH 值达到 10 以后时，这个分子成