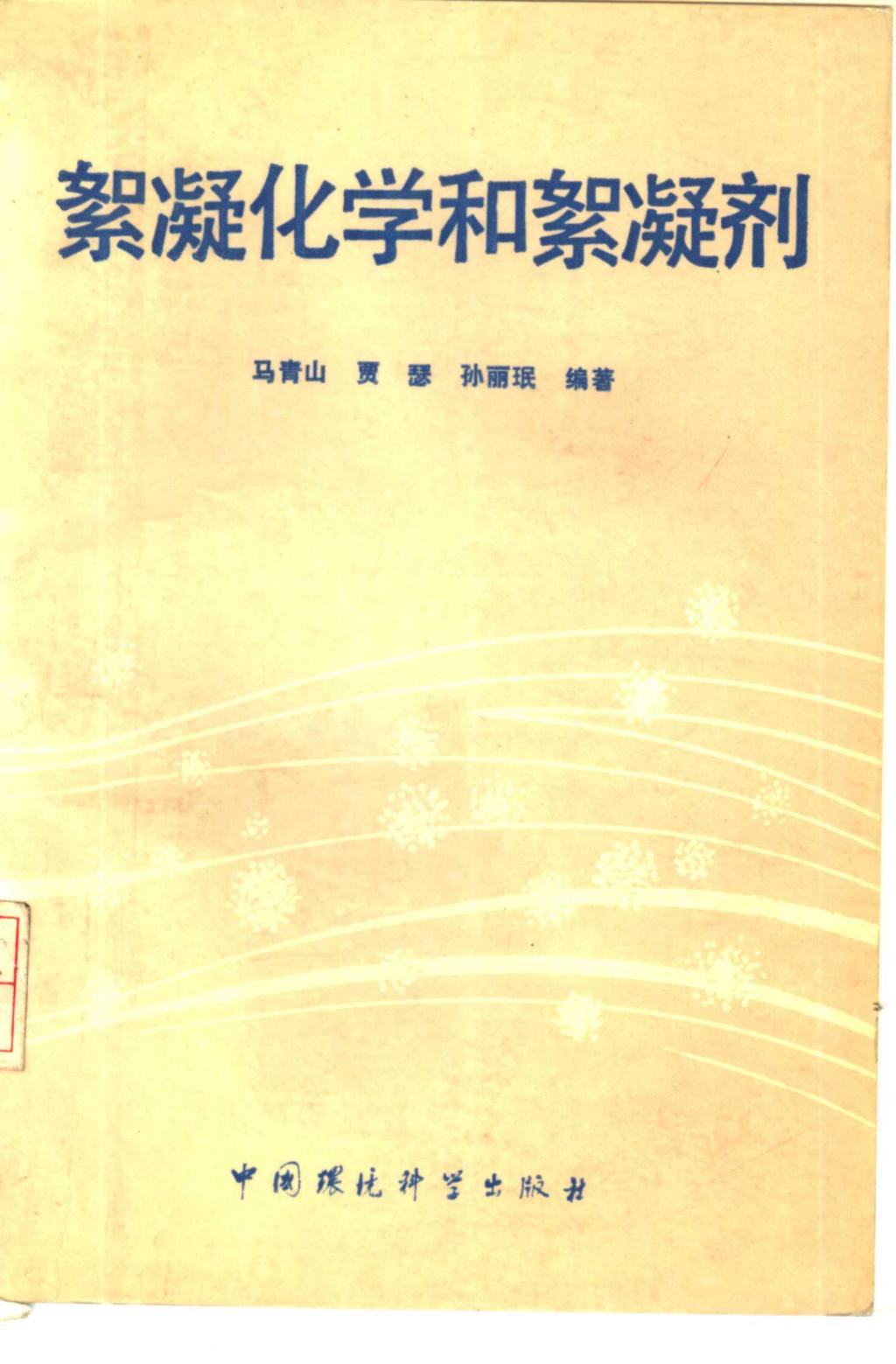


絮凝化学和絮凝剂

马青山 贾 瑟 孙丽珉 编著



中国环境科学出版社

絮凝化学和絮凝剂

马青山 贾 瑟 孙丽珉 编著

中国环境科学出版社

1988

内 容 简 介

本书主要介绍絮凝理论和絮凝剂合成的技术。

全书共分十章，内容包括：絮凝剂的定义和分类；水；胶体和悬浮物；絮凝剂的性质；絮凝作用机理；絮凝化学动力学；化学处理的必要条件；分离机理与实例；絮凝剂的合成；絮凝剂的生产工艺及其应用。

本书取材新颖广泛，内容丰富实用，理论联系实际，既可用于理论研究，又可用于生产实践。

本书可供从事环境保护、给水排水、和化学工业、石油工业、造纸工业、冶金工业、纺织印染工业、制药工业、油脂工业等方面的科技人员，自学者和大专院校有关师生参考。

絮凝化学和絮凝剂

马青山 贾 瑟 孙丽珉 编著

责任编辑 周永平

中国煤炭科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*
1988年3月第一版 开本 787×1092 1/32

1988年3月第一次印刷 印张 9 1/2

印数 001—3,000 字数 212千字

ISBN 7-80010-096-0 / X · 097

定价：2.45元

前　　言

水与人类和工农业生产关系极其密切。大量的民用水和工业用水必须经过处理才能使用，工业废水必须经过处理方可排放。因此，水的处理技术引起广大科技人员的关注，它的发展也十分迅速，涌现出各种各样的处理方法和理论。

在水的处理技术和方法中，絮凝法是最常用、最省钱、最重要的方法。在理论上，絮凝过程的研究已经成为一门独立的新学科——絮凝化学。

迄今为止，在我国还没有一部完整的、系统的絮凝理论著作，很有必要将絮凝理论完整化、系统化，以便指导科研和生产实践。这是编写本书的目的之一。

絮凝化学研究的内容包括：水中被去除的物质（某些溶质和固体颗粒）和絮凝剂以及它们之间的相互作用。

本书第一章至第七章，是在参考国外最新文献资料的基础上，比较系统地介绍了絮凝理论；探讨和论述了许多有关水、胶体、悬浮物、絮凝剂的有关结构、性质和模型。第八章，简介有关的分离方法及其应用。第九章和第十章，列举了大量的絮凝剂合成方法和生产工艺以及应用实例。尤其是有机高分子絮凝剂合成实例，对研究制备新型高效絮凝剂将有很大的启发和借鉴作用；对各种絮凝剂的生产和应用也有指导作用。

本书所介绍的絮凝剂，不但用于净化水质，还可用作绝缘材料的阻燃剂、混凝土的防水剂、耐火材料的粘结剂、纺织工业的媒染剂、脂肪、油类的澄清剂、石油钻井助剂、催化剂以及用于制造香料、试剂、农药、医药、油漆、皮革、化妆品等许多方面，故可供以上这些专业的科技和生产人员参

考使用。

本书力图理论联系实际和完整系统，便于自学者参考。

本书由吉林大学马荣堂副教授审阅了全稿，提出了许多宝贵意见。郭纯孝副教授、李连生副教授和吕慧娟讲师审阅了部分内容和翻译部分资料，并提出一些修改意见。在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有错和不妥之处，恳请读者批评指正。

编著者

1987, 5, 29

目 录

前言	(i)
第一章 絮凝剂的定义和分类	(1)
第一节 定义	(1)
第二节 絶凝剂的分类	(2)
1. 无机阳离子絶凝剂.....	(5)
2. 无机阴离子絶凝剂.....	(5)
3. 铝盐无机高分子絶凝剂.....	(5)
4. 铁盐无机高分子絶凝剂.....	(5)
5. 人工合成的阳离子型有机高分子絶凝剂.....	(5)
6. 人工合成的阴离子型有机高分子絶凝剂.....	(13)
7. 人工合成的非离子型有机高分子絶凝剂.....	(17)
8. 天然有机高分子絶凝剂.....	(19)
第三节 絶凝值.....	(20)
第二章 水	(23)
第一节 水的结构	(23)
第二节 水结构的破裂	(27)
第三节 水合作用	(28)
第三章 胶体和悬浮物	(32)
第一节 胶体和悬浮物颗粒大小.....	(32)
第二节 胶体和悬浮物颗粒的电荷来源	(36)
1. 电离作用.....	(36)
2. 离子的溶解.....	(37)
3. 离子的吸附.....	(37)
4. 晶格取代.....	(40)
第三节 扩散双电层理论	(40)
1. 平行板双电层理论.....	(40)

2. 扩散双电层理论	(41)
3. 斯特恩理论及模型	(42)
4. 格雷厄姆模型	(46)
第四节 Z电位	(47)
第四章 絮凝剂的性质	(49)
第一节 无机絮凝剂的性质	(49)
1. 硫酸铝	(49)
2. 明矾	(50)
3. 无水氯化铝	(50)
4. 结晶三氯化铝	(50)
5. 硫酸亚铁	(51)
6. 三氯化铁	(51)
7. 碱式氯化铝	(51)
8. 碱式硫酸铁	(52)
第二节 无机低分子絮凝剂存在的问题	(60)
第三节 有机高分子絮凝剂的性质	(62)
1. 分子量的大小不同	(62)
2. 电荷密度	(64)
3. 有机高分子絮凝剂的结构和形态	(66)
第四节 有机高分子絮凝剂的特点和存在的问题	(74)
第五章 絮凝作用机理	(76)
第一节 DLVO理论	(77)
1. 胶体颗粒间的排斥能	(78)
2. 胶体颗粒间的吸引能	(80)
3. 胶体颗粒间的相互作用能 (V_T)	(80)
第二节 胶体的捕集	(86)
第三节 双电层的压缩	(89)
第四节 电荷的中和作用	(93)

第五节 桥连	(95)
1. 均聚物的密度分布	(96)
2. 共聚物的密度分布	(97)
3. 第二个界面接近的时间	(98)
4. 形态自由能	(99)
5. 形成“桥”的数量	(100)
6. 带不同电荷的物质的桥连	(103)
7. 带相同电荷的物质的桥连	(103)
第六节 化学絮凝模型和生物絮凝模型	(106)
1. 化学絮凝模型(一)	(107)
2. 生物高分子(微生物)的电学性质	(111)
3. 生物絮凝模型	(112)
4. 化学絮凝模型(二)	(113)
第六章 絮凝化学动力学	(121)
第一节 快速絮凝化学动力学	(121)
第二节 缓慢絮凝化学动力学	(126)
第七章 化学处理的必要条件	(131)
第一节 影响絮凝作用的因素	(131)
1. pH值对絮凝作用的影响	(132)
2. 温度对絮凝作用的影响	(132)
3. 搅拌速度和时间对絮凝作用的影响	(133)
4. 高分子絮凝剂的性质和结构对絮凝作用的影响	(133)
5. 有机高分子絮凝剂的分子量对絮凝作用的影响	(134)
6. 絮凝剂的用量对絮凝作用的影响	(134)
7. 分离方法和工艺设计对絮凝效果的影响	(135)
第二节 Z电位	(135)
第三节 Z电位滴定曲线	(137)
第四节 烧杯试验	(149)
1. 仪器设备	(149)
2. 试验方法	(149)

3. 试验结果的估计	(150)
4. Z 电位	(152)
5. 脱水试验	(152)
第八章 分离机理与实例	(154)
第一节 过滤法	(154)
1. 过滤分离机理	(155)
2. 过滤分离的絮凝化学	(159)
3. 过滤分离实例	(159)
第二节 溶解空气气浮法	(161)
1. 溶解空气气浮分离机理	(165)
2. 溶解空气气浮法絮凝化学	(167)
3. 溶解空气气浮法实例	(168)
第三节 充气气浮法	(169)
1. 充气气浮法分离机理	(169)
2. 充气气浮絮凝化学	(169)
3. 充气气浮法实例	(169)
第四节 活性污泥处理	(170)
1. 活性污泥的絮凝机理	(170)
2. 活性污泥的絮凝化学	(170)
3. 活性污泥处理实例	(171)
第九章 絮凝剂的合成	(172)
第一节 脂肪族叔胺的合成	(173)
第二节 阳离子有机高分子絮凝剂的合成	(177)
第三节 阴离子有机高分子絮凝剂的合成	(205)
第十章 絮凝剂的生产工艺及其应用	(213)
第一节 无机絮凝剂生产工艺	(213)
1. 硫酸铝生产工艺	(213)
2. 三氯化铝生产工艺	(218)
3. 碱式氯化铝的生产工艺	(223)
4. 硫酸亚铁生产工艺	(228)

5. 三氯化铁生产工艺.....	(229)
6. 碱式氯化铁的制备.....	(230)
第二节 阳离子型高分子絮凝剂的制备及应用.....	(231)
1. 阳离子絮凝剂的制备.....	(231)
2. 水溶性阳离子型有机高分子絮凝剂的制备和应用.....	(233)
3. 阳离子型高分子絮凝剂处理工业废水.....	(241)
4. 阳离子絮凝剂的应用	(243)
5. 聚季铵盐型絮凝剂处理原水	(247)
第三节 阴离子型有机高分子絮凝剂的制备及其应用.....	(250)
1. 丙烯酰胺-丙烯酸(盐)共聚物的制备及其应用	(250)
2. 聚丙烯酸钠的制法	(251)
第四节 非离子型有机高分子絮凝剂的制备及应用.....	(254)
1. 聚丙烯酰胺的制备	(254)
2. 聚二胍去除污水中的悬浮物和细菌.....	(261)
3. 丙烯酰胺系水溶性高分子絮凝剂的制备.....	(266)
第五节 水溶性天然高分子化合物改性制备絮凝剂.....	(269)
第六节 高分子絮凝剂混合物的制备	(271)
附录.....	(276)
1. 固体絮凝剂的投加系统	(276)
2. 液体絮凝剂的投加系统	(276)
3. 硫酸铝产品标准	(277)
4. 三氯化铁产品标准	(277)
5. 三氯化铝产品标准	(278)
6. 硫酸亚铁质量标准	(278)
7. 碱式氯化铝产品标准	(279)
8. 生活饮用水水质标准	(280)

9. 农田灌溉用水水质标准	(281)
10. 工业废水最高容许排放浓度	(281)
11. 工业废水最高容许排放浓度	(282)
12. 地面水水质卫生要求	(282)
13. 地面水中有害物质的最高容许浓度	(283)
14. 渔业水域水质标准	(284)
15. 海水中有害物质最高容许浓度	(285)
16. 本书常用词英汉对照表	(286)
参考文献	(290)

第一章 絮凝剂的定义和分类

近年来，用水量急剧增加。尤其是工业的发展，需要大量的工业用水，从而产生工业废水也是与日俱增。无论是民用水，还是工业用水都需要经过处理才能使用。

目前，上水的处理，国内外绝大多数的厂家都采用絮凝沉淀法。也就是向水中加入絮凝剂，使水中的胶体和悬浮物颗粒絮凝成较大的絮凝体，以便于从水中分离出来，达到水质净化的目的。

产生的工业废水，如石油工业废水、造纸工业废水、采矿工业废水、冶金工业废水、化学工业废水、食品工业废水、纺织印染工业废水等等，都需要经过处理方可排放。以免污染环境造成公害。

第一节 定义

工业废水的处理方法很多，有生化法、离子交换法、吸附法、化学氧化法、电渗析法、絮凝沉淀法等等。应用最广、成本最低、最常用的处理方法仍然是絮凝沉淀法。因此，它引起中外学术界和企业界的高度重视，絮凝理论迅速发展，絮凝剂的种类繁多，独具特性的新产品不断涌现，大量的书刊文章问世。在这些发表的文章中，关于絮凝剂的提法和命名也是多种多样的。有的把絮凝剂称作为混凝剂、聚凝剂；还有的称作为凝集剂、凝结剂、聚合电解质等等。虽然它们的名称各不相同，实际上，所指的物质是相同的。其含义也是相同

的。其意思是向水中加入化学药品，使其产生絮状物沉淀。这样有利于用过滤、沉降、上浮等方法来分离，从而使水净化，因此，还是叫做絮凝剂更为确切些。

于是，把絮凝剂定义为：凡是用来将水溶液中的溶质、胶体或者悬浮物颗粒产生絮状物沉淀的物质都叫做絮凝剂。在一个水溶液中，使用两种或两种以上的物质使其产生絮状沉淀时，可把这两种或两种以上的物质称作复合絮凝剂。例如，同时使用三氯化铝和聚丙烯酰胺来处理某种废水，使其产生絮状物沉淀，从而达到净化废水的目的，就可把三氯化铝和聚丙烯酰胺称之为复合絮凝剂。

现在国内外有些提法是不科学的，甚至是错误的。例如，国外有许多专家把有机高分子絮凝剂叫做聚电解质（polyelectrolytes），实际上有的絮凝剂并不是电解质，在水溶液中不能解离出带电的游离的离子，它们的水溶液也不导电，所以不能叫做电解质。再如，淀粉胶体溶液、聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、糖等等。而这些物质均被国外的专家们称之为非离子型的聚合电解质也是不妥的。应该把它们称为非离子型有机高分子絮凝剂。

现在，国内有些专家和科学工作者，只把有机高分子絮凝剂称作高分子絮凝剂，而并不包括无机的高分子絮凝剂。这是由于最初对无机高分子絮凝剂的应用重视不够的缘故。近几年来，人们对无机高分子絮凝剂重视起来了，对它的应用和研究越来越深入，认为它们也是高分子化合物。为了避免混乱和混淆，有必要将絮凝剂做适当的分类。

第二节 絮凝剂的分类

根据絮凝剂的组成，将其分为无机絮凝剂和有机絮凝剂。

再根据它们分子量的高低、官能团的性质以及官能团离解后所带电荷的性质，将其进一步分为高分子、低分子、阳离子型、阴离子型和非离子型絮凝剂等，见絮凝剂分类表1-1。或者首先按分子量的高低，分成高分子和低分子絮凝剂，然后再按其它性质进一步分类，见絮凝剂分类表1-2。

还可以进一步分为强阳离子型、弱阳离子型、强阴离子型和弱阴离子型絮凝剂。但是进一步分类并没有什么实际意义，故不再分下去。除此之外，还有磁性絮凝剂和热敏性絮凝剂等等。

天然的有机高分子絮凝剂，可以是完全天然产的；也可以是以天然产的为主，经过接枝共聚等方法进行改性而产生出来的。天然高分子絮凝剂大多数是非离子型有机高分子絮凝剂。在许多情况下，以天然高分子化合物为原料，经过改性来制备生产阳离子型有机高分子絮凝剂。

天然有机高分子絮凝剂还有两性型的。例如，动物胶和蛋白质等。当然也有阴离子型的，例如，活性污泥（微生物），又称作生物高分子，也可作絮凝剂使用，因此，称它为生物高分子絮凝剂。它是带负电荷的属于阴离子型的絮凝剂。

对天然有机高分子絮凝剂作进一步的分类其意义不大，在此不作分类。

表1-1 絮凝剂分类表(一)

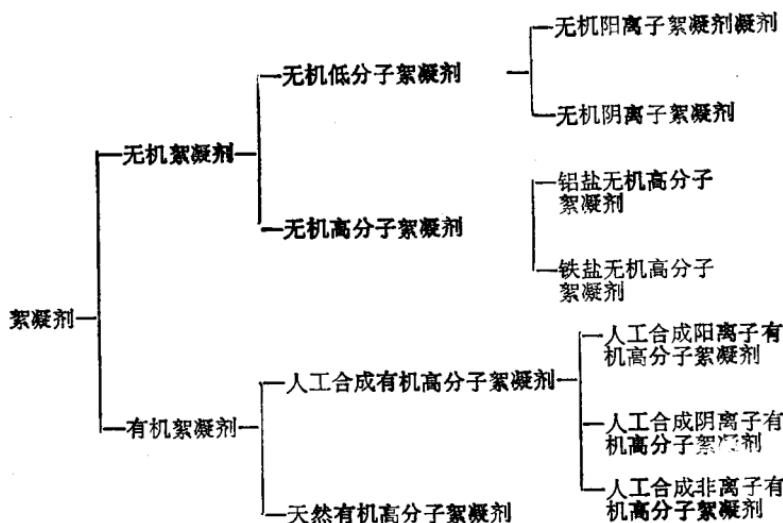


表1-2 絮凝剂分类表(二)



1. 无机阳离子絮凝剂

常用的无机阳离子絮凝剂有：三氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铝 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$]、明矾 [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$]（已被硫酸铝代替）、硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]等。

2. 无机阴离子絮凝剂

主要的无机阴离子絮凝剂有：氧化钙 (CaO)、氢氧化钙（石灰水） [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 等。

3. 铝盐无机高分子絮凝剂

现在越来越引起人们重视的铝盐高分子絮凝剂是碱式氯化铝 ($\text{Al}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m}$)_n 和碱式硫酸铝 ($(\text{Al}_2(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{3-\frac{m}{2}})$)_n。

4. 铁盐无机高分子絮凝剂

常用的铁盐无机高分子絮凝剂有：碱式氯化铁 [$(\text{Fe}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m})_n$]、碱式硫酸铁 [$(\text{Fe}_2(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{3-\frac{m}{2}})_n$]。

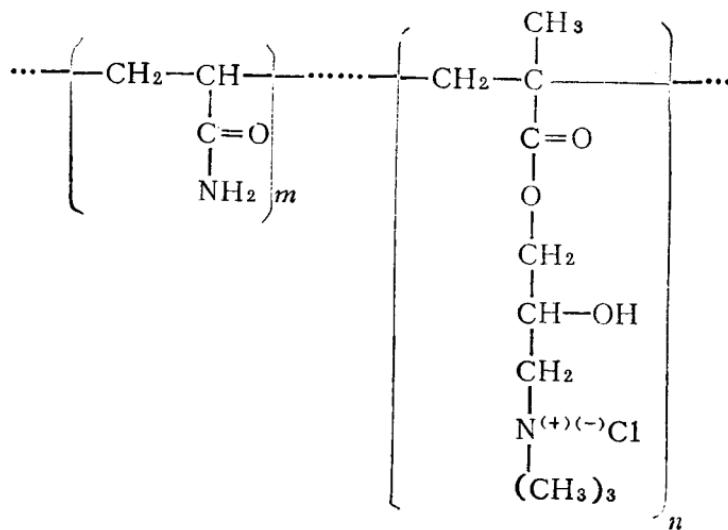
5. 人工合成的阳离子型有机高分子絮凝剂

根据需要和所处理的水的性质，针对不同的用途，合成所需要的各种絮凝剂。

现将在文章和专利中已经报道过的部分阳离子型有机高

分子絮凝剂列举如下：

1) 丙烯酰胺-甲基丙烯酸-2-羟基丙酯基三甲基氯化铵共聚物



2) 丙烯酰胺-甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵共聚物

