

中国聚氯化铝产品的技术进步与质量标准

深圳市中润水工业技术发展有限公司(深圳 518057)

李润生 李凯

摘要 本文阐述了我国聚氯化铝产品的发展、技术特点和存在的问题,详细介绍了聚氯化铝质量标准有关问题,提出了未来的发展途径。

关键词 聚氯化铝 混凝剂 水处理药剂 无机高分子

1 无机高分子混凝剂聚氯化铝的发展

混凝沉淀是水处理的主要单元。混凝沉淀所用的无机混凝剂和有机絮凝剂两种药剂中,无机混凝剂在数量上占绝对优势,并且在整个无机化工产品中占有重要地位。无机混凝剂经历了单一品种到多品种、从低分子到高分子、从单组份到多组份。从单一功能到多功能的发展历程。

明矾作为混凝剂在我国和中东地区已有几千年的应用历史。在明矾基础上发明的硫酸铝,自1884年在美国取得专利权以来,在世界混凝剂的用量中一直保持领先地位。

无机高分子混凝剂聚氯化铝作为一个新概念和新产品,于六十年代末、七十年代初在日本和我国率先研究开发和应用。由于它兼具无机混凝剂和有机絮凝剂的所长,高效低耗、低腐蚀性和较强的适应性等一系列优点,近三十年来发展迅速。目前世界产量已达150万吨/年左右(以氧化铝10%液体产品计),其中日本约为50万吨/年,中国约为40万吨/年,其次为法国、加拿大、德国、美国、俄罗斯、意大利和我国台湾等地所产。

日本和台湾所产聚氯化铝为氧化铝含量10~11%的液体,所采用原料多为氢氧化铝、盐酸、硫酸铝等。仅有少数公司生产粉末产品。法国产聚氯化铝一般采用硫酸铝、盐酸和碳酸钙作原料,用复分解法生产。加拿大多采用硫酸铝为原料,生产聚硫酸铝为主的无机高分子混凝剂。近年在菲律宾、印尼和

泰国开始有台、日资建厂生产液体聚氯化铝。有文献报导美国用金属铝为原料生产聚氯化铝。

我国的无机高分子混凝剂聚氯化铝的研究与开发起步于1970年,经过科研、设计、院校、生产厂、自来水行业和化工经销部门近三十年的通力合作,在聚氯化铝的基础理论研究、产品结构、工业化生产和应用技术上取得了长足的进步,走出了一条具有中国特色的发展道路。

七十年代,我国聚氯化铝的生产和应用已普及全国。八十年代聚氯化铝已成为我国混凝剂的主导产品,目前生产厂家已超过300个,总产量已超过40万吨/年(以氧化铝10%液体计),产地除西藏外,遍及全国各省市。生产规模最大的液体生产厂年产量已达2万吨以上,最大固体生产厂年产量已达5000吨以上。其应用领域除自来水净化、工业水处理、污水、废水及污泥处理外,还应用于铸造、医药、催化剂、化妆品、造纸、耐火材料和皮革等非水处理行业。

2 中国聚氯化铝产品和工艺技术的特点

2.1 原料结构

与国外普遍采用精细化工产品作原料不同,中国聚氯化铝生产中采用的含铝原料,主要是因地制宜地开发利用自身的矿物资源。中国聚氯化铝的起步源于铝灰作原料。由于铝灰原料成本低廉,生产工艺简练,其生产工艺七十年代在我国迅速普及。但铝灰生产的

聚氯化铝产品杂质较多,八十年代后期已不用于自来水的净化。

八十年代初,聚氯化铝的生产原料主要采用粘土矿、高岭土矿和铝土矿。生产出的聚氯化铝产品,除铁以外的指标可全面达到国外先进水平。但由于渣量较大,外观较差,加上我国铝业的迅速发展,九十年代初,我国聚氯化铝生产所用的含铝原料已逐步转向氢氧化铝。此外,也有部分生产厂使用煤矸石、硫酸铝、氯化铝和金属铝等为原料。

中国产合成盐酸含铁量高于日本等国,所以生产出的聚氯化铝含量略高,外观色泽偏黄。

2.2 产品成分

中国聚氯化铝产品成分大多为纯聚氯化铝,特别是初创期以铝灰为原料生产的产品。日本、法国、台湾、德国等国家,聚氯化铝产品一般都引入了阴离子硫酸根。

代表我国先进水平的聚氯化铝产品,有效成分氧化铝和盐基度比国外产品高出较多,液体产品氧化铝可达 11~18% (国外 8~11%),固体产品可达 31~38%,最高可达 40~45% (国外 26~33%)。盐基度 70~85% (国外 35~65%)。其余指标可全面达到国外先进标准。

2.3 产品结构

国外聚氯化铝产品基本为液体产品,少数粉末产品为喷雾干燥法生产。中国国土辽阔,工业布局不平衡,这一国情,促进了固体聚氯化铝技术的开发和产品的生产,因而我国固体聚氯化铝产量大于液体,远居世界之首。固体产品的工艺技术不同于国外一般液体生产工艺,国外的液体产品如果用我国采用的滚筒干燥方式进行干燥,既无法脱水,也不能保持产品稳定,而且易吸潮。固体产品及相应配方和生产工艺,是我国的独创。

2.4 投资和成本

中国聚氯化铝生产设备投资和生产成本

远远低于国外,这是由于我国因地制宜地利用了自身资源和独有的工艺技术。因而,在国际市场上有较大竞争优势。

2.5 近年技术进步较快,逐步向高技术产品迈进

3 中国聚氯化铝产业存在的问题

1. 没有行业的正确导向,缺乏科技、生产、商贸和使用单位的横向合作,没有形成名牌产品,无法形成产业优势,因而形成不了国内外的统一市场。

2. 有关的城建、卫生、化工、环保部门未能统一协调,实行有力的行政监督。

3. 产品标准尚待完善,实施技术监督有一定难度。

4. 大多数厂家采用小作坊式生产,设备简陋,工艺落后。

5. 大量产品有效成份低,氧化铝在 22~28% 之间,盐基度高达 85% 以上,不溶物高达 1~5%,重金属铬、锰、铅超标,外观较差。

6. 不少厂家采用未经净化和鉴定的工业三废和付产酸作生产原料,生产出的产品供自来水厂使用,对生活饮用水的卫生安全带来重大隐患。

4 中国聚氯化铝产业的发展措施

1. 成立专业学会或行业协会组织,健全科研、生产、商贸和应用的通力合作体制。利用先进科技成果和管理机制对现有企业进行改造,建立集团化或集约化的生产体系,以形成我国水处理药剂的产业优势,走向国外市场。

2. 建立国家水处理药剂专业委员会和专业审批制度,确保生活饮用水用制剂的卫生安全。

3. 加强标准化工作,与国际标准接轨。统一专业用语,制订或修订产品标准。

4. 协调科研开发计划。积极开展聚氯化铝的基础理论研究,加快开发聚氯化铝新原料、新工艺、新产品和应用新技术。

5. 加强水处理药剂和原材料的毒理研究和鉴定工作。

6. 加强聚氯化铝的信息和学术交流工作。

5 聚氯化铝的质量标准

国外和境外的聚氯化铝标准,已知的有日本 JIS 标准和企业标准、台湾标准、德国 DIN 标准、美国标准和法国企业标准,其中以日本 JIS 标准最为严谨,台湾全文套用了日本 JIS 标准。

中国的聚氯化铝产品,大部分用于生产饮用水净化,聚氯化铝质量,对生活饮用水的水质卫生安全有着重要影响。我国将聚氯化铝产品标准列为强制执行标准。

聚氯化铝产品涉及到的主管部门有建设部(自来水)、国家环保局(废水)、卫生部(毒理指标)、化工部(化工原料)和国家技术监督局(立法和执法)。制订标准应有以上有关部门所属的科研、生产、使用、管理的专业技术人员参加。

一个好的产品标准可起到规范生产厂的生产和经营行为,引导同行企业向高科技产品发展。同时一个好的标准应是通过同行多数企业努力,可以达到和易于执行的较高水准。

长期无国家标准,影响了中国聚氯化铝产业的发展 and 国外市场的开拓。中国聚氯化铝的标准 GB15892—1995,经过十余年的起草,于 1996 年 8 月实施,使聚氯化铝生产和使用终于有章可循。但在执行中尚有许多问题急待解决,现提出有关问题供讨论。

GB15892—1995 标准,主要参考了日本 JISK1475 标准,指标均为 13 项,只是 GB 标准将 JIS 中的“铁”改成了“水不溶物”。

5.1 适用范围

本标准为强制执行标准,是因为产品用于生活饮用水,涉及人民的卫生与健康大事。但作为非生活饮用水的工业用水和废水处理

用聚氯化铝,就不在此限制之列了,应从标准中分出。

作为生活饮用水专用的聚氯化铝,应该限定主要的生产原材料,因为标准限定的指标是与原料相对应的,如不限定原材料,就会为大量的有害物质引入而打开缺口。例如,目前许多生产厂家大量直接采用来自氯化石蜡、氯化下、氯乙酸、四氯化碳、农药中间体、染料中间体等生产过程中付产的盐酸,而又无任何净化措施,在不同程度上将毒性较大的苯、甲苯、有机氯化物、石油、农药中间体等有机化合物带入产品,而标准中无一项有机物指标可加以控制。因而有必要在标准上注明“该产品主要用工业合成盐酸和工业氢氧化铝为原料生产”字样。

5.2 技术要求

5.2.1 外观

标准指明的颜色有四种之多,液体可为透明或半透明,内容含混,很难实行技术监督。标准虽然指明了“无沉淀”,但与“半透明”和指标中的“不溶物”同时提出是矛盾的,既有大量不溶物,就不可能透明,也不可能保持不沉淀。如果指定原料,就可以限定产品为“无色至淡黄色透明液”(与日本 JIS 标准一致),而且可以取消“水不溶物”指标。

5.2.2 技术指标

技术指标的确定缺乏科学依据,对指标的涵义和内在联系缺乏了解。

5.2.2.1 相对密度

相对密度和氧化铝含量都是衡量产品有效成份的指标,但相对密度只能粗略地衡量产品有效成份的高低,只有氧化铝才是衡量有较成份的精确尺度。相对密度指标只有在产品盐基度、生产工艺、生产原料、杂质含量相同时,才有指导意义。如氧化铝含量一样。而盐基度、生产工艺、杂质含量有一项不同,相对密度也不相同。

表 1 为市售的三种系列液体聚氯化铝产

品的相对密度表,每种系列产品用同种工艺、同种原料生产,杂质种类也相同。表 1 列出了每种系列产品不同盐基度和不同氧化铝时的相对密度,从表 1 可看出,对于同一系列的产品,在同一氧化铝含量下,不同盐基度的产品,密度各不相同。氧化铝相同,盐基度越高,相对密度越小。日本 JIS 标准,把氧化铝 10~11%、盐基度 45~65% 的相对密度定为 ≥ 1.19 ,而 GB15892—1995 标准将盐基度改为 60~85%,在氧化铝为 10% 时,仍将相对密度定为 ≥ 1.19 ,显然是不恰当的。

表 1 不同生产工艺聚氯化铝的相对密度

盐基度 %	氧化铝 %	相 对 密 度 (20℃)		
		PAC1	PAC2	PAC3
45	9	1.1759		1.2096
	10	1.1993		1.2386
	11	1.2237		1.2689
	12	1.2491		1.3007
50	9	1.1620	1.1748	1.2076
	10	1.1834	1.1982	1.2361
	11	1.2054	1.2223	1.2661
	12	1.2284	1.2476	1.2974
60	9	1.1503	1.1725	1.2037
	10	1.1698	1.1955	1.2315
	11	1.1900	1.2193	1.2607
	12	1.2109	1.2441	1.2913
65	9	1.1405	1.1715	1.2016
	10	1.1586	1.1943	1.2289
	11	1.1772	1.2179	1.2580
	12	1.1965	1.2425	1.2882
85	9	1.1179	1.1671	1.1933
	10	1.1329	1.1893	1.2195
	11	1.1480	1.2118	1.2469
	12	1.1637	1.2360	1.2754

注:1.“PAC1”为水解法、凝胶法、压溶法和金属铝溶解工艺产品,不含盐基杂质。2.“PAC2”产品含少量盐基杂质。3.“PAC3”产品含较多盐基杂质。

从表 1 还可看出,氧化铝和盐基度相同,杂质含量不同的产品,相对密度各不相同,杂质含量越高,相对密度越高。

表 2 境外聚氯化铝产品的相对密度

氧 化 铝		相 对 密 度 (20℃)		
		日本×公司 PAC	台湾×公司 PAC	法国×公司 PAC
	8.3	1.1517	1.1594	1.1700
	9.0	1.1666	1.1752	1.1870
	10.0	1.1887	1.1986	
	11.0	1.2114	1.2228	
	12.0	1.2352	1.2481	
原 样	氧化铝: %	31.3	10.27	8.30
	盐基度: %	55.0	54.0	54.0
	氧化铝 10% 的 SO ₄ ²⁻ : %	2.84	3.28	5.06

表 2 为境外聚氯化铝产品的相对密度。从表 2 可看出,在氧化铝相同、盐基度相近条件下,硫酸根含量越高,相对密度越高。

从表 1、2 来看,国内外各种产品在氧化铝含量为 9% 时,除氯化钙杂质含量较多的“PAC3”和法国产品 (SO₄²⁻ 大大超过了 3.5%) 外,均不符合 GB15892—1995 相对密度 ≥ 1.18 的要求,在氧化铝为 10%、盐基度为 50% 以上时,只有“PAC3”和台湾产品全部符合 GB15892—1995 相对密度 ≥ 1.19 要求。这显然是不合理的。

5.2.2.2 氧化铝

按国内目前先进工艺技术,液体聚氯化铝的氧化铝含量可达 11~18%,固体可达 31~38%。任何生产企业,只要稍加改造,即可达到这一水平。

5.2.2.3 盐基度

盐基度是聚氯化铝分子结构和产品质量的重要指标。GB15892—1995 规定,盐基度起点越高,产品级别越高,合格品:45~85%,

一级品:50~85%,优级品:60~85%,远远高于德国的 $\geq 35\%$,日本的45~65%,法国的45~65%。

盐基度指标的高低,与生产工艺、原料、液体与固体产品、原水水质、生产成本和添加剂有关。日本JIS标准中盐基度指标,是根据日本当时的生产工艺和日本水质确定的。用加压法工艺因受设备限制,盐基度一般在60%以上。凝胶法和复分解法,盐基度越高,生产越困难,原材料消耗越高,稳定性越差,考虑原水浊度不高诸因素,日本JIS标准将盐基度定为45~65%是合理的。

我国的聚氯化铝生产工艺,与日本完全不同,按目前的“调整法”,很容易将盐基度作到80%以上,而且盐基度越高,消耗越低,生产固体更容易。盐基度低于70%的产品几乎无法用滚筒进行干燥,并且腐蚀性大。

另一方面,当有硫酸根离子存在时,盐基度高时,产品不稳定,用滚筒干燥更易分解;对于混凝效果而言,也决非盐基度越高效果越好,实验中表明,对于中、低浊度原水而言,在盐基度45~85%范围内,盐基度低的优于盐基度高的产品(见表3)。

5.2.2.4 水不溶物

产品中的不溶物直接影响产品外观和使用性能,而且干扰产品的化验分析。按标准规定,液体产品不溶物含量为0.2~1.0%时,将使氧化铝含量分析偏高0.1~0.3%以上。固体产品不溶物量为0.5~3.0%,将使氧化铝含量分析偏高0.2~1.0%以上。其他指标的分析也同样受到干扰。

5.2.2.5 硫酸根离子

GB15892—1995标准采用了与日本JIS相同的指标。JIS标准中硫酸根离子指标采用 $\leq 3.5\%$,是在液体产品氧化铝为10~11%,盐基度45~65%、既保证产品有良好的混凝效果,同时又能使产品稳定的条件下确定的。GB15892—1995已将盐基度扩展

到85%,如果硫酸根离子仍控制 $\leq 3.5\%$,在常温下就不可能得到盐基度70%以上的稳定产品,更不可能加热干燥成固体产品。这一指标不切合实际。

5.2.2.6 铬

日本JIS标准用总铬表示铬指标。GB15892—1995改用六价铬表示。但聚氯化铝的原料和生产不具备引入和生成六价铬的条件,设六价铬指标无实际意义。

5.2.2.7 铁

铁盐和铝盐一样均为水处理药剂,而日本JIS标准将铁作有害指标看待,并从氧化铝指标中将铁扣除。GB15892—1995虽然取消了铁这一指标,但同样以氟化钾取代方式将铁作为杂质从氧化铝分析值中予以扣除,这是不合理的。

5.3 试验方法

GB15892—1995选用的测定方法和测定条件,可操作性较差,给标准实施带来较大困难。

标准规定的13个指标测定,约需三个工作日,如硫酸根离子的测定,仅放置时间就长达8小时以上,铅和镉的测定,三次的静置时间也要8小时以上。对于连续生产来说较难接受。

铅和镉的测定,仅提出了原子吸收分光光度法一种测定方法,就国内的聚氯化铝生产厂家而言,还无一家有原子吸收分光光度计和相应操作人员,按标准实施有困难。就是日本JIS标准,也未限定一定要用原子吸收光度法测定。

5.3.1 盐基度

虽然测定方法与JIS标准一样,但测定条件不对。用标准试样进行盐基度测定条件研究表明,氧化铝的取样量与氟化钾的加量存在严格的对应关系(见图1)。按照GB15892—1995要求,测定时,氟化钾(500克/升, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)25毫升,为了保证绝对误

差不大于 2.0%, 氧化铝的取样量应为 40~130 毫克范围, 而 GB15892—1995 的取样量: 液体为 162~216 毫克, 固体为 162~192 毫克, 超出范围较多, 将使盐基度绝对值误差 > 6% (见图 1)。JIS 标准在同样条件下的取样量为 123~136 毫克, 盐基度绝对误差在 2~3% 之间。

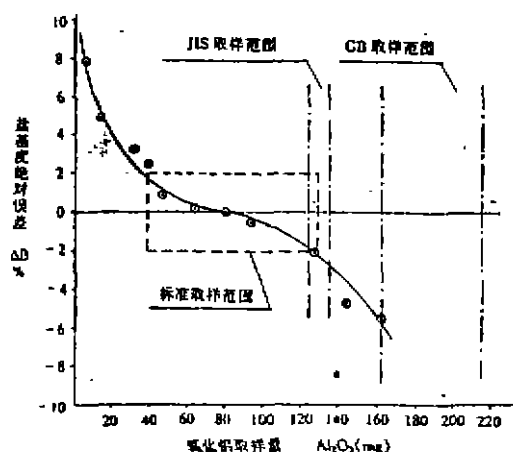


图 1 取样量与盐基度误差关系曲线

5.3.2 不溶物

没有洗涤滤渣要求, 结果偏高。

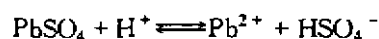
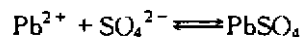
5.3.3 铅和镉

GB15892—1995 测定原理: 用三价铁盐沉淀富集铅和镉, 调 pH 至 11.5~12.0 分离大量铝基体, 将铁、铅、镉沉淀用硝酸溶解, 用原子吸收分光光度法分析其中的铅和镉。

具体操作: 试样加水和硫酸煮沸, 冷却 (如有白色沉淀应过滤除去), 加硝酸铁, 用氢氧化钠调 pH, 使铁、铝、铅、镉共沉淀, 再调高 pH, 使铝溶解分离, 反复用氢氧化钠洗涤、分离铝, 最后将余下红棕色沉淀用硝酸溶解, 分析其中的铅和镉。

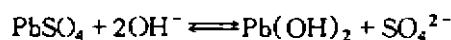
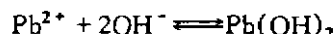
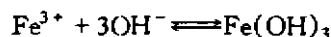
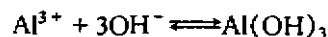
所选用方法, 原理完全是错误的, 因为它忽视了铅的基本性质。

在试样加水和硫酸加热的过程中, 聚氯化铝中的 Pb^{2+} 与硫酸发生如下反应:

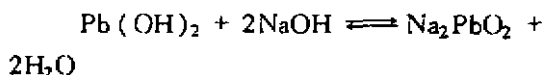
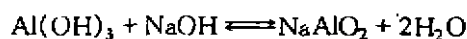


当溶液稀释、冷却后, 反应逆向, $PbSO_4$ 发生沉淀。

在这一过程中, 部分铅以沉淀物形式被过滤去除。溶液中剩下的 Pb^{2+} 在一定 pH 条件下, 与 Fe、Al 一起发生沉淀:



当 pH 调高到标准要求的 11.5~12.0, 并反复用氢氧化钠 (0.1mol, pH13.0) 洗涤时, 由于铝和铅的氢氧化物均为两性化合物, 极易溶于氢氧化钠, 最终以铝酸钠和铅酸钠形式进入溶液, 一起以溶液形式被去除:



剩下的红棕色沉淀, 主要是铁和镉的氢氧化物, 在标准规定操作条件下, 铅不是被富集而是被分离了。

表 3 聚氯化铝盐基度与混凝效果

试验日期	样品编号	盐基度 %	加药量: Al ₂ O ₃ mg/L			原水水质
			1.20	1.60	2.0	
剩余浊度:度						
96.1.24	PAC 1	50	2.68	2.0	1.80	浊度:5.4度 pH 值:7.0
	PAC 3	83	4.33	3.10	3.19	水温:20℃
97.4.12	PAC 1	45	2.57	1.46	1.07	浊度:7.0度 pH 值:6.9
	PAC 3	85	3.09	2.19	2.13	水温:24℃

注: 原水为深圳水库水。