

日本混凝剂标准的修订及有益启示

宁寻安^① 叶锦新^② 李润生^③

(①广东工业大学环境科学与工程学院,广州,510090 ②广州市东山区环境监测站,广州,510090)

③深圳市中润水工业技术发展有限公司,深圳,518057)

摘要 本文介绍了日本混凝剂工业的发展概况和产品标准沿革,并分析了其对我国混凝剂工业发展和标准制定的有益启示。

关键词 混凝剂 产品标准 聚氯化铝

The Correction of Quality Standard of Polymeric Aluminum Chloride in China

Ning Xunan^① Ye Jinxin^② Li Runsheng^③

(①School of Environ. Sci. & Eng., Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

②Guangzhou Dongshan Station of Environmental Monitoring, Guangzhou 510090

③Shenzhen Zhong Run Water Industry & Technology Corp. Ltd., Shenzhen 518057)

Abstract This paper introduces the general development situation of Japanese coagulant industry and evolution of the product standard. This paper also surveys the useful enlightenment gained from the history.

Keywords coagulant product standard polymeric aluminum chloride

1 日本混凝剂工业概况

由于生活饮用水和工业用水量较大,废水深度处理普及率和回用率较高,所以日本注重混凝剂的研究开发,产销量也较大。所用混凝剂主要有聚氯化铝、硫酸铝、氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铁和聚硫酸铁等。

聚氯化铝和硫酸铝是法定的生活饮用水混凝剂。氯化铁等其他混凝剂是废(污)水处理和污泥脱水混凝剂。在日本,用量最大的三种混凝剂分别为聚氯化铝、硫酸铝和氯化铁。

各种混凝剂产品,几乎全部是液体产品,集中在大工业区建厂,就地生产,就近使用。仅有极少量粉末或固体产品,作为偏远地区和应急使用。

1.1 聚氯化铝

聚氯化铝的工业化生产始于 1968 年,当年产量为 13,200 t。由于其优异的混凝性能,逐渐取代了硫酸铝在水处理中的市场,自七十年代中期起,在给水中的用量已超过硫酸铝,一举成为水处理中的主导混凝剂^[1]。1996 年日本聚氯化铝总产量已经达到 550,268 t(Al₂O₃ 10~11% 液体计,下同)。

聚氯化铝主要生产原料为氢氧化铝和盐酸,产品中一般都含有硫酸根。主要生产方法为加压溶出法。各厂家技术上的不同点主要在于氢氧化铝的溶解和作为聚合促进剂的硫酸根离子的引入方式上^[2,3]。

聚氯化铝的主要生产厂,有多本化学、大明化学工业、浅田化学工业、本州造纸、住友化学、日本化学、日本轻金属、水泽化学和北海道碱业等十七家公司。其中最主要的生产企业为多本、大明和浅田三家。1998 年液体聚氯化铝售价 3.8~4.1 万日元/吨。

(1) 多本化学股份有限公司

公司所在地兵库县,创立于 1918 年,职工总数 422 人,资本 21 亿 4700 万日元。公司下设三个工厂和一个研究所、五个营业所。主要从事化学肥料和混凝剂的生产和研究开发。1997 年的销售收入 200.66 亿日元,其中混凝剂的收入约占 45%。混凝剂品种为硫酸铝和聚氯化铝,1996 年混凝剂总产量为 266,031 t(液体)。

公司注重产品的研究开发,早在 1958 年就进行了聚氯化铝的小型生产试验,为聚氯化铝的工业化

生产和应用奠定了基础。该公司拥有混凝剂的自主知识产权,与台湾、英、法、德等地区和国家进行了聚氯化铝的合作生产。

(2) 大明化学工业股份有限公司

公司所在地长野县,创立于 1946 年,职工总数 148 人,资本 9000 万日元。公司下设三个工厂和一个研究所。主要从事混凝剂和精细铝化工产品的生产。1996 年的销售收入 47.66 亿日元。

公司原生产硫酸铝和明矾,1966 年开发聚氯化铝产品,1968 年设立东京工厂,专门生产聚氯化铝,1979 年又增设北殿工厂,增加聚氯化铝产量。

大明公司为聚氯化铝的工业化生产和应用以及产品的标准化作出重要贡献,为此受到了通商产业省的特别表彰。公司原付总经理伴繁雄先生为聚氯化铝的研究开发,立下了卓越功绩,1968 年发表“聚氯化铝混凝剂的基础研究”一文,对聚氯化铝产品技术起到了承前启后的作用。

1.2 硫酸铝

硫酸铝是日本最早使用的混凝剂品种,广泛用于水处理。由于大量用于造纸施胶,所以产量较大。

生产原料为氢氧化铝和硫酸。由于以氢氧化铝为原料,所以生产工艺简单,设备投资少,能耗低,产品纯度高。

生产厂商基本与聚氯化铝相同。1996 年总产量为 984.780 t(以 Al₂O₃ 14% 固体计)。1997 年售价:液体(Al₂O₃ 为 8%):2.0~2.2 万日元/吨,固体(Al₂O₃ 为 17%):6.5~7.0 万日元/吨。

1.3 氯化铁

氯化铁除用作废(污)水和污泥脱水混凝剂外,还可用于电子工业线路板的腐蚀和照相制版。由于氯化铁混凝剂优良的脱色、除臭和脱水性能,近年来发展迅速,产量已接近聚氯化铝。1996 年产量为 517,024 t(38% 液体)。1997 年售价为 2.0~2.5 万日元/吨(液体),无水氯化铁(97% 以上)45~48 万日元/吨。

主要原料为铁屑、盐酸和氯气。

生产工艺为:溶解、澄清、浓缩、氧化。

主要生产厂有旭电化、北海道碱业和日本轻金属等近 20 个厂商。

2 日本混凝剂标准

日本自来水用混凝剂标准只有两项。“JIS K1450 生活饮用水用硫酸铝”,始订于 1957 年,1977 年第一次修订,1992 年确认,1993 年后第二次修

订,形成了目前实施的“JIS K1450-1996”新版本。

1968 年以来,日本水道协会(自来水协会)对聚氯化铝产品进行了六次审查,拟定了产品指标和分析方法,于 1969 年 1 月通过,报厚生省批准执行,标准号为“JWWA K114-1969 生活饮用水用聚氯化铝”(日本水道协会标准),这便是世界上第一个聚氯化铝产品标准。此后经过修订,将重金属按元素分类,形成了 JWWA K 114-1974 标准。至此,聚氯化铝标准基本定型。

1978 年,在 JWWA K114-1974 标准基础上,产生了第一个日本国家标准:“JIS K1475-1978 生活饮用水用聚氯化铝”,这是世界上最严密最完整的混凝剂标准,先后为台湾、韩国和泰国等国家和地区引用为本地区和国家标准。

JIS K1475-1978 标准,1989 年确认,经 1993 年后第一次修订,形成了目前实施的 JIS K1475-1996 年新标准。

除硫酸铝和聚氯化铝两种混凝剂外,其他混凝剂均未制订混凝剂专用标准。

3 日本混凝剂标准的修订

两项混凝剂标准从制订(或上次修订),到本次新标准中间经历了 19 年时间,充分说明了原标准制订的严谨和实用性。

3.1 本次修订标准的背景

为了提高生活饮用水的卫生安全标准,日本生活饮用水水质标准于 1992 年进行了修订,将重金属指标作了大幅度调低。新标准中还引入了许多新的分析方法。新标准于 1993 实施。

自来水部门和厚生省一致认为,混凝剂与生活饮用水水质指标有密切关系,必需同时对混凝剂标准也作相应修改,这一建议得到了混凝剂生产厂商的赞同。

由于很多自来水厂同时使用硫酸铝和聚氯化铝两种混凝剂,而大多数混凝剂厂也同时生产两种混凝剂,所以决定同步修订两个标准,尽量将标准项目和指标协调一致。

3.2 标准修订内容

这次标准修订,包括指标、分析方法和试样取样方法的修改,并增加了混凝效果判断的烧杯混凝试验方法。

3.3 标准指标的修订

本次标准指标修改项目有:砷、锰、镉、铅、汞、铬,修改指标降低幅度与水质标准相同,即砷含量下

调为原标准的 20%。其余项目指标下调为原标准的 50%。

3.4 分析方法的修改

新标准增加了 ICP 发光分光光度法等 4 种新的分析方法, 用于 Al、Fe、Mn、Cd、Pb、Cr 等金属元素的分析; 用 1-奈酚试剂法取代奈斯勒试剂法分析氨氮; 取消原标准中的双硫腙和均二苯胺脲分光光度法。

3.5 新增加烧杯试验作为混凝性能的判别方法

混凝性能是混凝剂最重要性能指标, 但标准中无法制定切实可行的指标。聚氯化铝由于分子结构复杂和组成多变, 使其不同于一般无机低分子混凝剂, 往往化学成分相同, 混凝性能却会有较大差异, 造成生产供应与使用部门的纠纷。

烧杯试验(即混凝试验)作为一种行之有效的混凝性能判别方法, 已作为一项日常检验项目, 广泛应用于自来水行业, 这次将烧杯试验作为参考项目, 列入了新标准。

3.6 修订标准的起草委员会

修订标准起草委员会由厚生省生活卫生局、通产省、标准协会、无机盐协会、水道协会、各水道(务)局、各混凝剂生产企业、东京都卫生研究所和通产省工业技术研究院等单位的 22 人组成。

4 日本混凝剂工业发展给我们的有益启示

日本聚氯化铝和硫酸铝两种主要混凝剂, 生产规模与中国相近, 对无机高分子混凝剂的研究开发也几乎同步, 但两国在混凝剂技术的开发思路、生产原料和工艺、产品质量和指标及管理体制方面, 尚有较大差异。虽然在资源和技术开发方面, 我们有自己的优势和特点, 但我们仍能从日本混凝剂工业发

展过程中汲取许多有益的启示。

4.1 集约化生产

聚氯化铝的产销量中日两国都在 60 万吨/年上下, 但日本的生产企业仅有 17 家, 而我国生产企业超过 300 家, 经济效益相差悬殊。

4.2 液体剂型

日本混凝剂产品基本为液体型, 就近建厂, 就地使用。节省了投资、人力和能源, 生产简单, 使用方便。我国混凝剂产品以固体剂型为主。

4.3 工艺简单

日本混凝剂生产用含铝原料基本为氢氧化铝, 生产工艺简单, 盐酸采用食品级或工业级, 产品纯度高, 能确保生活饮用水的卫生安全。我国硫酸铝生产全部采用含铝矿物为原料; 聚氯化铝的生产, 含铝原料少量为氢氧化铝, 大部分使用铝矿初级加工品, 部分生产厂家采用合成盐酸, 部分厂家使用付产酸为原料, 产品有可能带入重金属或者有机杂质, 给生活饮用水安全带来隐患。

4.4 企业技术创新能力强

研究开发与生产相结合, 企业拥有自主知识产权, 产品更新换代快, 竞争力强。

4.5 产品标准严谨

产品标准严谨, 指标和分析方法与水质标准紧密结合, 行业协会同政府部门相结合, 使技术立法有广泛基础, 便于实施。

参考文献

- 1 伴繁雄等. (日)水道协会杂志, 1968, 37(5):18~28
- 2 日本特许.JK 平 10-245220(1998) (日)
- 3 日本特许特. 公平 2-58200(1990) (日)

欢迎订阅 欢迎刊登广告