



山东省泰和水处理有限公司

<http://www.thwater.com>

您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

《水处理剂聚合氯化铝》国家标准的修订

宁寻安 李凯² 李润生²

¹广东工业大学环境科学与工程学院, 广州510090;

²深圳市中润水工业技术发展有限公司, 深圳518057

国家标准《水处理剂聚合氯化铝》(GB 15892—1995)是根据国石化政发(2000)225号文下达的(2000年化工产品制造、修订国家标准、行业标准计划》进行修订的。标准修订单位由该产品的主要科研、生产、使用和卫生监督部门的十个成员单位组成。参加标准起草的单位有四个。本标准由全国化标委水处理剂分会归口管理。

1 修订的必要性

《水处理剂聚合氯化铝》(GB 15892-1995)1995发布, 1996年实施。该产品用于生活饮用水净化, 为强制性标准。

由于该标准中存在一些错误、遗漏和试验方法选用不当, 给实施带来诸多困难。加上“主题内容和适用范围”未对原材料加以限制, 不少生产厂利用各种副产酸生产生活饮用水用聚合氯化铝, 使产品中可能带入各种有毒有机物, 给生活饮用水卫生安全带来隐患。

该标准非等效采用日本《给水用聚合氯化铝》(JISK 1475-1989)标准(已修订), 即现执行的(JISK 1475—1996)。

为了确保生活饮用水的安全卫生, 尽量与国际先进标准接轨, 对GB 15892-1995标准进行修订势在必行。遵循积极采用国际标准和国外先进标准的原则, 本标准采标程度为非等效采用日本工业标准《给水用聚合氯化铝》(JISK 1475—1996)和美国《液体聚合氯化铝》(ANSI / AwwA 13408-93)标准。

本标准是中国加入世贸组织后, 第一批按照WTO要求和程序修订的水处理剂国家标准。我国和日本是世界上最早研究和工业化生产应用聚合氯化铝产品的两个国家, 30多年来, 我们利用国内的资源, 针对我国国情, 对聚合氯化铝的基础理论、生产工艺和产品形态进行研究开发, 为世界做出了自己的卓越贡献。

标准修订小组充分吸收了我国30多年来聚合氯化铝的科研生产和使用中的经验教训, 以及最新科研成果, 同时也吸收了国外先进标准中的先进部分。修订后的GB 15892-2003将是一项安全可靠、技术先进、便于实施、有利于促进本产品的技术进步的技术标准。

2 修订的背景材料

2.1 水处理剂聚合氯化铝的发展

无机高分子混凝剂聚合氯化铝于20世纪60年代末、70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高效低耗、低腐蚀性和较强的适应性等一系列优点, 近30年来发展迅速。目前世界产量已达200万t/a左右(以氧化铝10%液体产品计), 其中中国和日本各为60万t/a, 其次为法国、加拿大、德国、美国、俄罗斯、意大利等国。日本和我国台湾所产聚合氯化铝为氧

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。法国生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、日资厂生产液体聚氯化铝。有文献报道美国用金属铝为原料生产聚氯化铝。

20世纪70年代，我国聚氯化铝的生产和应用已遍及全国。80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60万t/a(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销售量已达2万t以上，最大的固体生产厂年销售量已达1万t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。

2.2 中国聚氯化铝产品的工艺技术特点

2.2.1 原料

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，其生产工艺自20世纪70年代起在我国迅速普及。20世纪80年代初，聚氯化铝的生产原料主要采用粘土矿、高岭土矿、煤矸石和铝土矿。生产出的聚氯化铝产品，除铁以外的指标可全面达到国外标准。但由于渣量较大，外观较差，加上我国铝业的迅速发展，20世纪90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。

我国合成盐酸含铁量高于日本等国，所以生产出的聚氯化铝含铁量略高，外观色泽偏黄。进入2000年后，氢氧化铝价格随石油价上涨，以矿物原料为主的生产新工艺及产品又应运而生。铝酸钙原料的开发，使我国聚氯化铝产业无论是在生产技术上，还是在基础理论上均获得了突破性的进展。

2.2.2 产品成分

我国目前的聚氯化铝产品大体上分两类，一类以工业合成盐酸、粘土矿熟料(或工业氢氧化铝)和铝酸钙为原料，采用加压或常压反应，铝酸钙调整法生产，这类产品占聚铝产品的绝大部分，这类产品除含聚铝主成分外，还含有少量氯化钙成分。

铝酸钙调整法产品，经过精密分离处理后，产品的各项杂质和毒理指标可全部达到国内外同类标准。若无精密分离处理的产品，水不溶物和毒理指标有可能超过国内外标准。

铝酸钙调整法产品与国外产品比较，氧化铝、盐基度和铁含量指标一般高于国外产品，具有较好的混凝效果和储存稳定性。

我国的另一类聚铝产品以合成盐酸和工业氢氧化铝为主要原料压溶法生产，有时辅以铝酸钙或碳酸钙调整，这类产品盐基度、不溶物和含铁量较低，与国外标准指标相近。这类产品成本较高，混凝效果较铝酸钙调整法产品差。

2.2.3 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。我国国土辽阔，工业布局不平衡，这一国情促进了聚氯化铝固体的技术的开发和产品的生产，因而我国聚氯化铝固体的产量大于液体的产量，远居世界之首。

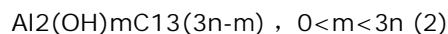
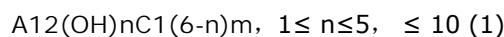
3 修订内容

3.1 标准名称

原标准名称“水处理剂聚合氯化铝”，不符合中国化学会《无机化学命名原则(1980)》规定，修订为《水处理剂聚氯化铝》。

3.2 示性式

聚氯化铝示性式一般有两种表示方法，均由日本学者于20世纪60年代提出。其表示为：



式(1) n 和 m 均为正整数,由伴繁雄和池田提出,为JISK 1475—1996和GB 15892-1995标准采用。根据定义,聚氯化铝为氯化铝和氢氧化铝之间的水解产物,即式(1)中 $0 < n, m < 6$ 的产物均属此列, $1 \leq n, m \leq 5$ 的解释显然不合理;GB 15892-1995标准中,盐基度的范围为45%~85%,计算 n, m 值应为2.7~5.1,根据中国聚氯化铝产业的生产实践,盐基度已达90%以上,大大突破国外研究和生产实践水准, n, m 值已达5.4以上,显然式(1)已不适用。式(2)由村越提出,并为美国ANSI/AwwA13408-93标准采纳。这一通式更符合聚氯化铝近代基础理论的进展和生产实践,标准修订采用通式(2),取代通式(1)作为示性式。

3.3 适用范围

近年水化学研究表明,水中的微量有机物,与水处理消毒过程中加入的氯反应,会产生一系列对健康造成极大危害的有机氯衍生物。鉴于市场上有部分聚氯化铝产品用副产盐酸生产,有可能将毒性较大的苯、甲苯、氯乙酸、氯化苈、染料中间体和农药中间体等有机化合物带入产品,而原标准又无有毒有机物指标限制。因此,对原材料加以限制,增加“其中用于饮用水用聚氯化铝的原料盐酸,应采用工业合成盐酸”的文字叙述。

3.4 技术要求

3.4.1 产品分类

I类:饮用水用。

II类:工业用水、废水和污水用。

3.4.2 外观

考虑到生产原料的种类,将产品外观定为:

液体:无色或黄色、褐色液体;

固体:白色或黄色、褐色颗粒或粉末。

3.4.3 指标

3.4.3.1 等级

为了便于管理,II类产品不再分等级。

3.4.3.2 氧化铝

为了简化管理,液体氧化铝指标统一为10%。为适应以盐酸和氢氧化铝及盐酸和铝酸钙直接反应产品的需求,将固体一级品氧化铝指标从29%改为28%。

3.4.3.3 盐基度

盐基度是聚氯化铝的重要结构和性能指标,也是作为无机高分子混凝剂与传统混凝剂的根本差别所在。为修订标准提供依据,深圳某公司对国内聚氯化铝产品进行了广泛调查,研制了盐基度90%以上的标准聚氯化铝样品,研究了盐基度与混凝效果的关系及国内外产品的对比。研究表明,盐基度与聚氯化铝的各种物化和经济指标有密切关系:盐基度越高,混凝效果越好,生产和使用成本越低。此外,盐基度越高,干燥效果越好,水处理时消耗水中碱度越小、吸潮性越小。盐基度从65%提高到90%,生产成本可降低20%,使用成本可降低40%。根据以上研究,将聚氯化铝盐基度指标上限提高到90%,考虑到部分盐酸和氢氧化铝直接反应的产品和市场,盐基度下限指标降至40%。

3.4.3.4 密度

在一般无机盐产品中,密度是衡量产品有效成分的最简捷指标,对于聚氯化铝这样的无定形无机高分子化合物来说,密度仅在同一产品形态、同一生产原料和生产工艺条件下,才与有效成分 Al_2O_3 有较好相关性,由于不同生产厂原料、生产工艺不尽相同,同一生产厂每次产品形态不可能绝对一样,所以密度指标对控制聚氯化铝产品质量无实际意义。

密度与氧化铝关系测定的数据表明:密度与盐基度、氧化铝、生产工艺和原料引入的杂质有关。在相同液温和 Al_2O_3 含量条件下,盐基度越高,密度越小,产品纯度越高,密度越小。我国聚氯化铝产品盐基度高于国外,一般不引入或较少引入硫酸根离子,因此在相同 Al_2O_3 含量时,密度低于国外产品。

修订标准采用密度 1.15 g/cm^3 作为下限指标。

3.4.3.5 水不溶物

日本最早的聚氯化铝标准JwwA I14-1969规定水不溶物指标 $\leq 0.01\%$ 。JISK I475-1996标准的产品外观规定为“透明液体”，因而取消了水不溶物指标。

美国ANSI / AwwA 13408-93标准以浊度代替水不溶物指标，分析简便。由于我国部分产品含铁高、颜色深，不能以浊度代替水不溶物指标。

GB 15892-1995标准将水不溶物指标规定为 $0.2\% \sim 3\%$ ，产品机械杂质太多，外观差，沉淀物多，易堵塞加药管道，并干扰化学分析。只要采取必要的固液分离手段，产品不溶物均可降至 0.1% 以下。因此，修订标准将水不溶物指标作了大幅提高。

3.4.3.6 pH(1%水溶液)

pH与盐基度有一定相关关系，是定性指标，可以由盐基度定量指标取代，因而可以删除。经审查会决定，仍保留GB 15892-1995原有pH指标。

3.4.3.7 铁

在JISK 1475标准中，铁作为杂质指标加以限制。根据我国的研究，在聚氯化铝产品中，铁是有效成分，并对铝的混凝效果有协同作用，因而国内不少产品中还要引入铁盐。所以，在2000年9月的制标工作会议上，将铁作为有效成分，以氧化铝统一折算。

3.4.3.8 硫酸根离子

GB 15892-1995和JISK 1475—1996标准，液体产品中硫酸根离子指标 $\leq 3.5\%$ 。硫酸根离子既不是有效指标，也不是有害指标。日本聚氯化铝产品，因受技术条件限制，盐基度不能提高，为了提高混凝效果，在产品中引入硫酸根离子，但硫酸根离子一含量高后会引引起产品不稳定，因而加以限制。我国聚氯化铝产品一般盐基度较高，不加入或加入少量硫酸根离子，产品稳定性较好，所以取消了 sO_4^{2-} 指标。

3.4.3.9 锰(Mn)含量

在聚氯化铝标准中，锰(Mn)不是毒性指标，而是与生活饮用水水质标准相对应，作为感观指标。在国内目前原材料和生产工艺条件下，产品中锰含量均在限量下，因此取消该指标。

3.4.3.10 重金属指标

聚氯化铝标准中的铅、镉、铬、汞和砷是重金属毒理指标，是强制性标准中与卫生安全关系最密切的一类指标，应科学而谨慎确定。

美国ANSI / AwwA B408-93标准未单独设定重金属指标，用确保投加聚氯化铝后净化水质相应指标符合水质标准的原则加以限制。

日本JISK 1475—1996和我国GB 15892—1995标准就Pb, Cd, Cr, Hg, As等重金属元素分别设定了控制指标，较美国标准具体而严格。

欧洲EN833: 1997标准，在日本标准基础上，另外增加了Ni, Sb和Se三项指标。

用于生产聚氯化铝的原料有盐酸和含铝原料，我国的工业合成盐酸(GB 320—93)，杂质指标高于日本。我国主要用资源丰富的粘土和铝土矿初加工品作含铝原料，所以生产出的聚氯化铝产品重金属杂质含量略高于以优质盐酸和工业氢氧化铝为原料的日本产品，但通过生产控制，可以达到JISK 1475—1989和GB 15892-1995相应指标。通过对重金属水相转移规律的研究和30年的生产应用表明，这一指标范围，对生活饮用水中的对应指标，有充分的安全范围。

因此，修订标准中的一级品产品重金属指标除砷降为 0.0002% 、汞降为 0.00001% 外，仍采用JISK 1475—1989标准。为与国外先进标准接轨和促进技术进步，优等品产品重金属指标等同采用JISK 1475—1996标准。

如采用与国外同等原料，产品中重金属指标全部可达到JISK 1475—1996标准，但生产成本将大幅上升，目前国内市场将较难承受。

在JISK 1475—1996标准中，铬是以总铬(Cr)指标提出，鉴于(Cr³⁺)毒性小，而且易于共沉淀去除，GB 15892-1995标准将总铬改为六价铬指标。虽在聚氯化铝生产条件下，不可能产生六价铬，但在修订标准中，仍保留此项指标。

修订标准取消液、固体产品有害成分指标分别设限，改用按 2O₃ 10%标准统一考核，简化了管理，也利于不同剂型产品相互比较。

3.5 试验方法

3.5.1 氧化铝

(1)JISK 1475—1996和GB 15892-1995标准中，Al₂O₃含量的分析均采用EDTA络合、氯化锌反滴定法。由于我国聚氯化铝产品盐基度和聚合度都高于日本产品，同样用(1+12)2 mL硝酸分解样品，造成分解不彻底，使Al₂O₃分析偏低，且重现性不好，修订为(1+12)硝酸10 mL。

(2)样品中不溶物干扰分析，修订为试样经干过滤预处理。

(3)GB 15892-1995标准分析 2O₃采用高纯锌作工作滴定溶液，成本高，配制麻烦，修订为用分析纯氧化锌代替。

(4)GB 15892-1995标准用氟化钾取代法分析氧化铝，以扣除铁。新标准将铁视为净化水有效成分，取消氟化物取代步骤。

3.5.2 盐基度

JISK 1475—1996和GB 15892-1995标准盐基度分析中，试样酸解均为水浴加热，加热时间长，修订为冷凝回流2 min，缩短了操作时间。

3.5.3 水不溶物

GB 15892-1995试验方法有遗漏，造成分析结果偏高，修订后增加“稀释液过滤完后，反复用水洗至滤液无氯离子(用硝酸银检验)”的文字叙述。

3.5.4 氨氮(N)

GB 15892-1995标准采用纳氏比色法，分析误差大，修订为1-萘酚分光光度法。

3.5.5 砷(As)

采用两套分析方法，一般情况采用砷斑法，操作简单。仲裁时采用DDTC银法，分析精密度高。

3.5.6 铅(Pb)

GB 15892-1995标准中铅的分析采用铁盐共沉淀富集、原子吸收分光光度法测定，该法错误地用硫酸和氢氧化钠处理试样，使铅回收率仅有70%。标准修订选用电加热原子吸收标准加入法，有较高的分析精度。

3.5.7 镉(Cd)

修订GB 15892-1995标准，采用电加热原子吸收标准加入法分析镉。

3.5.8 铬(Cr⁶⁺)

GB 15892-1995标准分析Cr⁶⁺采用分光光度法，修订为原子吸收火焰光度法。

3.6 检验规则

(1)将GB 15892-1995标准5.3条“每批产品不超过10 t”修订为“每批产品液体应不超过200 t，固体应不超过60 t”。

(2)将GB 15892-1995标准5.5条“另一瓶保存8个月备查”修订为“另一瓶保存3个月备查”。考虑到对聚氯化铝的混凝效果进行评价，参考JISK 1475-1996标准，以附录形式，增加“混凝沉淀性能的判定”，为控制质量和改进配方提供了方法。

4 新标准尚待完善的部分

(1)液体产品盐基度应与固体产品一致；

(2)盐基度指标尚有进一步研究和提高的空间；

(3)不溶物指标尚待大幅度降低。

参考文献

- 1 伴繁雄, 等. 聚氯化铝混凝剂的基础研究, (日)水道协会杂志. 1968. 37(5): 18~28
- 2 李润生. 水处理新药剂—碱式氯化铝. 北京: 中国建筑工业出版社. 1981
- 3 日本特许. JK平10-245220(1998)(日)
- 4 日本特许. 公平2-58200(1990)(日)
- 5 李润生, 李凯. 聚氯化铝水解聚合形态与混凝效果研究, 中国给水排水. 2002. 18(10): 45~48

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计及技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号