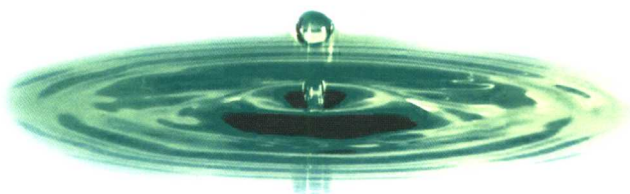


Lǜ Sè Jìng Shuǐ Chú Lǐ Jì

绿色

◆ 汪多仁 编著

净水处理剂



 科学技术文献出版社

绿色净水处理剂

汪多仁 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

绿色净水处理剂/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社, 2006. 11
ISBN 7-5023-5433-6

I. 绿… II. 汪… III. 净水-水处理料剂 IV. TU 991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 108833 号

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市海淀区西郊板井农林科学院农科大厦 A 座 8 层/100089
图书编辑部电话 (010)51501739
图书发行部电话 (010)51501720, (010)68514035(传真)
邮 购 部 电 话 (010)51501729
网 址 <http://www.stdph.com>
E-mail: stdph@istic.ac.cn
策 划 编 辑 孙江莉
责 任 编 辑 杨 光
责 任 校 对 唐 炜
责 任 出 版 王杰馨
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 北京国马印刷厂
版 (印) 次 2006 年 11 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 263 千
印 张 10.875
印 数 1~5000 册
定 价 18.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书系统介绍了绿色净水处理剂的理化性能、生产工艺技术、质量标准及实际应用,包括无机高分子化合物、丙烯酰胺/丙烯酸类、超临界流体、高分子聚合物、生物化学品、膜、淀粉类衍生产品、活性炭系列、矿物类等。

本书是适合相关行业技术人员、开发人员、学生等进行新产品生产开发的最新翔实实用指南。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一——
家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为
了使您增长知识和才干。

前 言

当今世界水处理技术领域水处理化学品是应用最广泛、用量最大的专用产品。自 20 世纪 80 年代起,发达国家水处理化学品一直是以 8% 以上的速度增长,近年来仍保持 3%~5% 的增幅。而发展中国家的需求量则是呈高速增长趋势,其中拉美国家年增长速度达 13%~14%,亚太国家更高达 20%。

目前全球水处理化学品市场总值为 50 亿美元,其中包括有机絮凝剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等。近年随着国际市场的竞争加剧,水处理剂制造及服务公司的兼并与战略重组已经明显增长。国际化、规模化更是当今国际水处理公司的发展趋向。

自 20 世纪 80 年代开始,国内已把水处理化学品列为发展的重点之一。在我国,水处理化学品领域正在进一步调整扩大卫生防疫品的开发,充分利用国内的原料资源,采用先进的绿色工艺及商品化技术,不断加快了产品更新换代的步伐。

所谓高品级绿色水处理剂是指制造过程是清洁的,在使用过程中对人体健康和环境没有毒性,并可以生物降解成对环境无害的水处理剂。

在 21 世纪绿色天地中,强化绿色产品的生产和营销是企业的一项战略性任务。企业的竞争已不仅是产品性能、服务质

量、促销手段等方面的竞争,同时也是环境保护水平与技术节能的竞争。

我国水处理化学品的发展是随着现代水处理技术的引进而发展起来的,开发时间比发达国家晚 30~40 年,但发展很快,现已形成了自主开发及产业化的体系。到目前为止,我国水处理产品已达百种以上,年产量约 8 万吨以上,年产值约为 8 亿元以上。全国每年节水达 50 亿立方米以上,经济效益与社会效益十分显著。

用生物法难以奏效的有机氯、磷、硫等合成药物废水,造纸、印染废水,采用电化学处理可获得满意的效果。废水的净化都是通过电极反应而发生的,可分为电解、电凝聚、电氧化、电沉积等。

纳米技术可应用于水处理领域。在污水处理到一定程度时,采用纳米级净水剂可将污水中的悬浮物和铁锈等污染物除去,通过纳米孔径的过滤装置可以脱除水中的细菌、病毒,并将水与小分子的矿物质存留下来,在经纳米净化后可获得高纯净的饮用水。

在纳米材料基础上发展起来的光催化技术和在超临界流体技术基础上发展的超临界流体氧化将是未来环境技术的发展方向。

依赖矿物资源难以持续发展,而利用现代生物技术开发利用可再生资源是绿色化学永恒的发展方向。

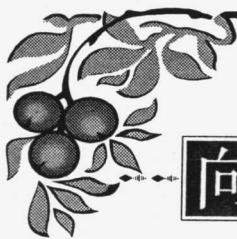
全书系统地介绍 21 世纪的绿色水处理剂工艺及新产品具有原料易得,生产工艺简单和高性能、高附加值的发展优势。

由于具有投资小,见效快的特点,特别适用于中小企业自主开发。

全书采用的最新绿色生产技术将逐渐淘汰多步法及生产工艺长、设备繁杂、存在环境污染的老工艺。由于设备投资小,易于推广应用。这是一种全新的创造,适用于新产品的开发。

本书作者力图将 21 世纪的水处理剂新产品、新技术尽可能完整地收入此书,相信作为知识创新和技术革新的源泉,它能够发挥更大的推动作用,并为推进绿色产业的发展进程做出贡献。

汪多仁



向 您 推 荐

||◆||◆|| 化 工 类 ||◆||◆||

绿色精细化工—天然产品制造法	34.00
绿色化工助剂	18.00
绿色轻工助剂	18.00
日用塑料制品与加工	17.00
建筑用塑料制品与加工	23.00
包装用塑料制品与加工	17.00
食品分析——实用分析测试技术	39.00
药品分析——实用分析测试技术	39.00

注:邮费按书款总价另加 20%



目 录

第一单元 无机高分子化合物	(1)
一、粉末聚铁	(1)
二、复合聚铁	(15)
三、聚合氯化铝	(21)
参考文献	(34)
第二单元 丙烯酰胺/丙烯酸类	(36)
一、改性聚丙烯酰胺	(36)
二、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸	(46)
三、聚丙烯酸钠	(51)
参考文献	(60)
第三单元 超临界流体	(61)
一、超临界二氧化碳	(61)
二、超临界水	(67)
参考文献	(76)
第四单元 高分子聚合物	(77)
一、高吸水聚合物	(77)
二、高吸油树脂	(84)
三、有机磷酸	(96)

参考文献·····	(102)
第五单元 生物化学品 ·····	(103)
一、改性甲壳胺·····	(103)
二、壳聚糖复合生物膜·····	(123)
三、微生物絮凝剂·····	(129)
四、聚天冬氨酸·····	(151)
五、海藻酸钠·····	(165)
参考文献·····	(169)
第六单元 膜 ·····	(170)
一、聚砜超滤膜·····	(170)
二、纳滤膜·····	(178)
三、超滤膜·····	(189)
参考文献·····	(205)
第七单元 淀粉类衍生产品 ·····	(207)
一、淀粉磷酸酯·····	(207)
二、氧化淀粉·····	(212)
三、水性环糊精·····	(220)
四、阳离子淀粉·····	(228)
参考文献·····	(236)
第八单元 活性炭系列 ·····	(237)
一、活性炭·····	(237)
二、纳米活性炭纤维·····	(250)
参考文献·····	(263)
第九单元 矿物质 ·····	(264)

一、有机膨润土	(264)
二、蒙脱石	(272)
三、4A 沸石	(279)
参考文献	(288)
第十单元 其他	(290)
一、戊二醛	(290)
二、双氰胺甲醛缩聚物	(297)
三、改性魔芋	(307)
四、二甲基二烯丙基氯化铵	(312)
五、木质素	(318)
六、稳定性二氧化氯	(323)
参考文献	(336)

第一单元 无机高分子化合物

一、粉末聚铁

1 理化性能

聚铁(PFS), 全称聚合硫酸铁(basic ferric sulfate), 又名羟基硫酸铁, 是一种由铁盐预制成的中间水解产物, 聚铁是一种碱式的、以羟基为架桥的配合物, 属于水溶性无机高分子物质。PFS 易溶于水, 水溶液呈红葡萄色, 在 25 °C 时每 100 g 水中能溶解 40 g。

液体产品为红褐色或深红色黏稠液, 固体产品为淡黄色或灰黄色树脂。

2 工艺技术

2.1 钛白副产法

钛白(学名二氧化钛)国内实际产量接近 7 万吨/年。钛白粉厂绝大部分都采用硫酸法工艺, 全国钛白粉厂每年至少产生 200 吨以上的副产物七水硫酸亚铁, 除少量用做净水剂、肥料和饲料添加剂外, 绝大部分被当作废品处理或长期堆放, 任其流失, 这既浪费资源, 又污染环境。因此, 用钛白粉副产物七水硫酸亚铁来合成

用途广泛的絮凝剂,其意义深远。

在工业生产中,聚合硫酸铁常常是在催化剂作用下用空气或氧气氧化硫酸亚铁,在实验室则常常采用强氧化剂过氧化氢作为氧化剂来直接氧化硫酸亚铁,再经水解、聚合可制成一定碱化度的聚合硫酸铁。

以化工厂钛白副产物七水硫酸亚铁为原料,用过氧化氢做氧化剂,合成絮凝剂聚合硫酸铁。在使硫酸亚铁与过氧化氢的摩尔比达到 1 : 0.6 时,硫酸亚铁可完全被氧化;硫酸亚铁与浓硫酸的摩尔比为 1 : 0.4 时,制取的聚合硫酸铁可获得较高的碱化度。

操作例如下。

取一定量的硫酸亚铁,加蒸馏水溶解,根据硫酸亚铁的量加入 98% 的浓硫酸和 30% 的过氧化氢,反应约 0.5 h,即得红棕色黏稠状产品。硫酸亚铁与过氧化氢的摩尔比为 1 : 0.6,硫酸亚铁 : 浓硫酸的摩尔比为 1 : 0.4。

聚合硫酸铁对浊水有较高的除浊率,与阳离子高分子絮凝剂配合使用,可达到相同的除浊效果,且投药量显著减少。

2.2 用硫酸和硝酸的混酸氧化工艺

以废铁屑为原料制备聚合硫酸铁的过程,主要包括溶解、氧化、水解和聚合四种反应,且后三种反应可同步进行。

方法 1 以硫酸亚铁为原料,取工业绿矾 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 10.4 g,加入含工业硫酸 ($d = 84$) 40 mL、工业硝酸 ($d = 1.42$) 40 mL,蒸馏水 200 mL 的反应瓶中,混合反应物迅速升温至 60 °C,以 100 rpm 的速度搅拌,加热使温度保持在 90 °C 左右,使氧化、水解和聚合反应进行半小时,同时从反应瓶一处鼓入空气,使反应中产生的 NO 氧化成 NO_2 ,送入吸收塔用水吸收并生成硝酸(循环使用),生成的产品为深褐色油状 PFS, Fe^{2+} 氧化率为 100%。该工艺的的优点在于氧化聚合反应时间短,硝酸可循环使

用,避免了环境污染,反应在常压下进行,充分利用溶解热和反应热,降低了能耗。该产品不但用于污水处理,亦可用于饮用水净化。

方法 2 此工艺可以直接用铁矿石为原料,如菱铁矿(含铁 20%~30%, 3~7 cm 的小块) 3 000 kg, 混酸 0.4 m³。在 18~40 °C 下反应 24 小时制成 PFS。

此反应可在常温常压下完成。所用矿石既能提供铁元素,又能起盐基度调节作用,适用于铁矿石产地,生产无需专用反应釜,在一般反应池内可进行。设备投资省,操作简单,无论单位和个人均可进行生产。

2.3 热空气氧化

方法 1 把 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投入一个流化床中,用 74 °C 空气向上通入流化床,直到物料能自由流动为止,此时物料的温度为 37 °C 左右。再通入 115~120 °C 空气,使物料的温度达到 40~45 °C,使结晶水减少到 5.2~5.8 个。再把空气的温度提高到 170 °C,使物料流化到 60 °C,得到 3.8~5.2 个结晶水和部分二结晶水的物料。最后用 250~300 °C 空气流化使物料的温度达到 240~250 °C,使 85%~90% 的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,物料转变成碱式硫酸铁。用热空气把物料流化到 135~180 °C,加入所需量的 H_2SO_4 (浓度 96%) 进行聚合得到聚合硫酸铁。

方法 2 把 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 120~130 °C 的转炉中加热 40~120 min,同时通入氧气,按控制的用量加入 60% 浓度的硫酸得到聚合硫酸铁,或者是在电加热的转炉中把 100 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 20 kg Fe 混合物加热到 280 °C,并以 10 m³/h 的速率吹入 280 °C 的热空气,在 2 h 后得到最终产物。

方法 3 取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于一烧杯中,加入适量的水、硫酸,水浴加热至 60 °C,边搅拌边滴加氧化剂直至完全,然后

将温度升高到 85 ℃,恒温一段时间,待溶液中的二价铁离子转化率为 99%时,停止加热,冷却至室温后加入一定量 NaOH 溶液,陈化一段时间即得 PFS 絮凝剂。

2.4 粉末聚合硫酸铁

以废铁屑和硫酸亚铁为原料,在常温下可以合成液态聚合硫酸铁,通过在硫酸铁分子簇网络结构中引入一定量的其他化合物,还可制备出混凝效果更好的复合絮凝剂聚氯硫酸铁和聚磷硫酸铁(PFCS 和 PPFS),将所制备的铁盐絮凝剂用于生活污水和印染废水的处理,可以取得较为满意的效果。在旋转炉中加入 500 g 硫酸亚铁,于空气中于 200 ℃下加热 3 h 得到 300 g 粉末碱式硫酸铁,将其粉碎与雾化状硫酸反应,制得产物。聚合硫酸铁的制备是复杂的水解、络合反应。固体聚合硫酸铁是选用新的催化剂、氧化剂,以单体铁盐通过聚合反应生成的不同聚合度的高价铁盐的总称,这类化合物在水溶液中以 Fe^{3+} 的水合离子形态存在,并随 pH 值升高不断进行水解反应。

在水解的同时,发生聚合反应,生成多核羟基络合物,高铁盐在 pH 值为 5~7 时使用效果最好,在此 pH 值下可迅速形成凝聚体。与铝盐相比,铁盐絮凝体比重大,沉渣体积较少,有利于污泥脱水。但由于铁盐的颜色,使之应用范围比铝盐要狭小些。

铁盐与铝盐在絮凝过程中有共性亦有个性,如何有效地发挥它们的长处而达到水处理的目的是关键。不同 pH 值条件下,不同投加量的铁盐和铝盐会以不同的形态发挥作用。

方法 1 具体工艺是在一个密封的容器中,把 230 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4.3 g NaNO_3 (溶于 40 mL 水中), 90 mL 硫酸进行混合搅拌,经氧化处理 4 h 得到液体产品。另一种方法也是在一个密封的容器中,把酸洗废液 450 mL, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 800 g, 浓 H_2SO_4 ($d=1.84$) 47 mL 进行混合并加入 12 g 1% NaNO_2 溶液,在 65 ℃

用 0.2 MPa 压力的氧气,反应 1.5 h 得到液体产品,其中 Fe^{3+} 含量 178.6 g/L。 Fe^{2+} 含量为零, $d=1.507$,碱化度 8%。

此特点在于以工业酸洗废液为原料,采用纯氧加压氧化,大大地减少了催化剂的用量,同时又加快了反应速度。

方法 2 反应中所用的硫酸亚铁与硫酸的摩尔比为 1 : 0.4, (反应使用的是废酸)催化剂的用量为硫酸亚铁量的 2%。所用的催化剂为亚硝酸钠,助催化剂为碘化钠。催化剂分批加入,反应在密闭的条件下进行,催化剂一次性投入,在强搅拌下通入氧气或压缩空气在加压下进行反应。反应温度为 50 °C。反应时应控制 pH 始终小于 1.6,反应时间不到 5 h。一步法生产工艺是使反应脱水、氧化、催化在一台反应釜内经一步完成。反应所用的原料为硫酸亚铁。也可以用稀硝酸常温氧化到反应终点后再加入固化剂与硫酸溶液进行催化聚合反应生成产品。再经陈化、粉碎、包装得成品。

方法 3 将烧渣与质量分数为 65%~85%的硫酸于瓷钵中混合,待固化后在 200~300 °C 下熟化 1~2 h 后,将熟化料转入三颈瓶中,加入一定量水,在 80 °C 下搅拌 1 h 后过滤得到硫酸铁溶液;按照不同量加入自制的硫酸亚铁和氯酸钠,在 60 °C 左右反应一定时间,可制得不同碱化度的液体 PFS;然后将液体 PFS 倒入烧杯中,在 100 °C 左右浓缩至一定程度,于 60 °C 搅拌下干燥数小时得淡黄色固体 PFS。

2.5 用双氧水催化剂的直接氧化生产工艺

氮氧化物的催化氧化过程为气液反应,反应速度由气体的吸收速度控制,只有加快气体的溶解速度才能提高反应速度。因此,反应可通过提高气相压力或加大气液反应表面积或使二者结合起来达到快速完成反应的目的。对于定量液体,雾化过程中液滴越小,表面积越大,气体的吸收速度也越快。

方法 1 以双氧水为催化剂,其制法是将 547.24 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 倒入反应器中,然后加入 220 g 水,再加入 100 g H_2SO_4 (96%),搅匀后把喷洒器的喷嘴插入反应器底部,把喷洒器中的 120 g H_2O_2 (30%)通过喷嘴喷洒出来,使之发生反应,直至亚铁离子完全氧化,即可结束反应。反应完成后得到深褐色 PFS 溶液。其中 Fe^{3+} 含量 165 g/L。 Fe^{2+} 氧化率 100%,利用喷洒氧化剂可进行自然搅拌,产品纯净,质量稳定,反应时间短,设备投资小。反应在常温常压下可以完成,利用反应热来提高反应温度,同样适用于任何单位和个人生产。

方法 2 用双氧水为氧化剂一步法生产固体聚铁,操作过程如下:

将 16.67 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、固体 1.683 kg KOH、6 kg 水混合搅拌,有黑绿色沉淀析出,在缓慢搅拌下,加入 8 L 30% 的双氧水、40 L H_2O 后煮沸,在 100 °C 下产生淡黄色沉淀,由生成的浆料中分出产物,沉淀在 100 °C 下干燥得固体产物,为理论产率的 95.5%,粒径小于 0.5 μm 。

方法 3 将 10 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 2.49 kg K_2CO_3 一起捣碎,在缓慢搅拌下加入 12 L 15% H_2O_2 ,煮沸后再加水 40 L,再次煮沸 15 min,从浆料中分离出产物,洗涤。在 100 °C 下干燥,得固体聚铁,为理论产率的 97%。

方法 4 国内 PFS 多为液体产品,不便储存和运输,将液体 PFS 可以加工成固体产品,即将液体 PFS 移入蒸发釜中进行减压蒸发,待蒸发近干时取出,放在干燥器内烘干,或在日光下晒干,得块状固体聚体,再经粉碎得成品。

硫酸亚铁以晶态形式存在,难于直接转化成含羟基的硫酸铁,主要是铁的氧化物。其转换成 PFS 的方法可以是先行脱水,再转化成 PFS。

本法采用全新的生产工艺,一步制备固体产物的方法是使用