

水处理新药剂

碱式氯化铝

李 润 生

中国建筑工业出版社



水处理新药剂
碱式氯化铝

李 润 生

中国建筑工业出版社

本书主要介绍水处理新药剂——碱式氯化铝。

碱式氯化铝是国际上近十年发展起来的一种新型高效水处理混凝剂。书中着重阐述碱式氯化铝的基础理论知识、反应原理、生产方法和各种工艺流程以及水处理和其他行业的应用、原料和产品检验方法，并介绍了国外的发展过程和趋势。

本书可供从事给水排水专业的科研、教学、设计、管理以及从事混凝剂生产的化工人员参考，也可供环境保护和精密铸造工作者参考。

水 处 理 新 药 剂
碱 式 氯 化 铝
李 润 生

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市密云县印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米 1/32 印张: 7 $\frac{5}{16}$ 字数: 164 千字

1981年9月第一版 1981年9月第一次印刷

印数: 1—6,500册 定价: 1.15元

统一书号: 15040·4119

前 言

混凝剂是水处理、化工、轻工、冶金、矿山等部门广泛采用的固液分离操作单元中的一种重要药剂。传统的混凝剂是一些低分子无机盐类，如硫酸铝、硫酸亚铁、三氯化铁等。随着水处理技术的发展，传统的混凝剂已满足不了需要。

碱式氯化铝是六十年代后期，正式投入工业化生产和应用的一种新型无机高分子混凝剂。由于它具有投加量少、净化效率高、成本低等一系列优点，近年来发展十分迅速。如生产和应用较早的日本，仅在一九六八年到一九七六年的八年间，产量就增长了十八倍，列居无机化工产品发展速度的首位。

我国碱式氯化铝的研究、生产和应用工作，自一九七一年“酸溶铝灰一步法”生产工艺在成都研究成功，和一九七二年在成都自来水净化中首次生产应用以来，发展十分迅速。目前，碱式氯化铝的生产和应用已日趋广泛，技术经济效益显著。其应用范围从给水净化发展到废水处理，以及其他行业，如铸造、轻工、医药、机械等方面。生产原料和工艺流程也发展到了多种多样。

我国碱式氯化铝的生产，与国外比较，具有一些独自的特点。如原料形式多种，工艺流程简单，产品形态除液体外，还有固体。液体产品中，有效成分氧化铝含量较高，盐基度一般在60%以上，净水效果较好。

碱式氯化铝的生产工艺、产品质量、净水效果等已经有关单位鉴定，符合要求。一九七八年荣获全国科学大会成果奖。

为了帮助广大读者了解混凝剂方面的专业知识，本文总结了碱式氯化铝在科研、生产和应用方面的实践经验，并参考了国外近年来的有关文献，进行了一些理论探讨和公式推导，写成此书。

在本书的撰写过程中，得到国家城市建设总局和我院有关领导同志、天津市自来水公司总工程师沈大年同志的支持和勉励，并经我院王泰副院长审阅，提出了宝贵意见。李华琪、何积芬、张宛蓉、胡兴林、孙培兴等同志也提供了许多有益的意见，在此表示衷心感谢。

由于作者水平所限，书中错误之处望读者指正。

国家城市建设总局成都市政工程设计院

李润生 1980年11月

目 录

前言

第一章 碱式氯化铝的发展和现状	1
第二章 混凝机理	13
一、水中杂质和分离方法	14
二、胶体的性质和构造	14
三、胶体的凝聚	20
四、高分子的架桥作用	24
五、铝盐的水解和混凝特性	25
第三章 碱式氯化铝的基本知识	36
一、名称和化学式	36
二、碱式氯化铝的主要指标与物化性质	39
三、碱式氯化铝的形态和组成	50
四、碱式氯化铝的优点	59
五、碱式氯化铝与有机高分子絮凝剂的并用	63
第四章 生产碱式氯化铝的含铝原料	72
一、含铝矿物原料	72
二、其他含铝原料	75
第五章 碱式氯化铝的制造方法	79
一、制造方法综述	79
二、铝灰“酸溶一步法”制碱式氯化铝	92
三、粘土矿、铝土矿酸法制碱式氯化铝	102
四、煤矸石制碱式氯化铝	123
第六章 碱式氯化铝在给水处理中的应用	127
一、碱式氯化铝在给水处理中的净水效果	127
二、碱式氯化铝净化后的水质	146

三、碱式氯化铝净水的经济效益	158
第七章 碱式氯化铝在废水处理中的应用	161
一、碱式氯化铝在废水处理中的试验研究	162
二、碱式氯化铝在废水处理中的生产应用	169
第八章 碱式氯化铝在其他行业的应用	177
一、碱式氯化铝用于精密铸造	177
二、碱式氯化铝用于乳化液破乳再生	179
三、碱式氯化铝处理肥皂废液回收甘油	181
第九章 碱式氯化铝的原料和成品检验	183
一、取样和制样	183
二、原料检验	184
三、半成品及成品检验	193
四、含铝原料的溶出性能检验	213
五、碱式氯化铝混凝沉淀效果的检验	215
附表	217
1. 硫酸铝产品标准HG1-32-64	217
2. 三氯化铁产品标准HG1-1207-79	217
3. 合成盐酸产品标准GB320-64	218
4. 烧碱产品标准GB209-63	218
5. 纯碱产品标准GB210-63	218
6. 三氯化铁的比重和浓度	219
7. 几种混凝剂的比重和浓度	220
8. 盐酸的比重和浓度	221
9. 氢氧化钠的比重和浓度	222
10. 氨的比重和浓度	223
11. 碳酸钠的比重和浓度	223
参考文献	224

第一章 碱式氯化铝的发展和现状

混凝沉淀处理是目前应用最广的水处理方法之一。作为混凝沉淀处理的药剂，使用最广的有铝盐和铁盐两类无机混凝剂。这些药剂中常用的是硫酸铝、明矾、硫酸亚铁、三氯化铁等。近年来，还出现了锌盐和镁盐混凝剂，以及几种盐类的复合混凝剂，这些都属无机低分子混凝剂。

以碱式氯化铝为代表的无机高分子混凝剂的出现，则是混凝沉淀理论和实践发展的一个新阶段。各种无机混凝剂的分类见表1-1，各种无机混凝辅助药剂一览表见表1-2。

自1884年美国发明硫酸铝以来，硫酸铝是国内外水处理中使用最广泛又最具代表性的无机混凝剂，使用明矾净水，在我国可追溯到几千年的历史。早在我国春秋战国时期（公元前770~221年）成书的《山海经》和《计倪子》、《吴氏本草》等古代著作中，即有关于明矾的记载，公元1637年宋应星著的《天工开物》一书，更有关于明矾的制造和使用的详细记载；用三氯化铁作给水净化混凝剂，很早即用于苏联，我国于六十年代初期也开始在给水处理中推广应用。对于高浊度原水，如长江水系，使用三氯化铁有较好的净化效果。在欧洲各国、美国、日本等国家，由于担心剩余铁离子对饮用水和各种轻工业用水的不良影响，以及使用时的强烈腐蚀性，在给水中一般不予使用，仅少量用于废水及污泥的处理；用硫酸亚铁净水，在国外有五十多年的历史，我国的

无机混凝

类 别	名 称	英 文 名
无机高分子	铝盐	碱式氯化铝
		basic aluminium chloride
	铁盐	碱式硫酸铝
		basic aluminium sulfate
无机低分子	铝	碱式氯化铁
		basic ferric chloride
		碱式硫酸铁
		basic ferric sulfate
	盐	硫酸铝
		aluminium sulfate
		三氯化铝
		aluminium chloride
	铁	铝酸钠
		sodium aluminate
		铵明矾
		ammonium alum
	盐	钾明矾
		potassium alum
		硫酸亚铁
		ferrous sulfate
	盐	硫酸铁
		ferric sulfate
	锌	氯化绿矾
		chlorinated copperas
		三氯化铁
		ferric chloride
	盐	氯化锌
		zinc chloride
	镁	硫酸锌
		zinc sulfate
		氧化镁
		magnesium oxide
	金属电解	碳酸镁
		magnesium carbonate
	金属电解	电解铝
		electrolytic aluminium hydroxide
	金属电解	电解铁
		electrolytic ferric hydroxide

剂 分 类 表

表 1-1

代号	分 子 式	最佳 pH 范围	备 注
BAC	$[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$	6.0~8.5	
BAS	$[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$	6.0~8.5	即将投入生产
BFC	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$	4.0~11	试验阶段
BFS	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$	4.0~11	试验阶段
AS	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6.0~8.5	
AC	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.0~8.5	
	NaAlO_2	6.0~8.5	
AA	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	6.0~8.5	
KA	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	6.0~8.5	
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.0~11	
FS	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.0~11	用于污泥处理
	$\text{FeCl}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	4.0~11	
FC	$\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.0~11	
ZC	ZnCl_2	9.0~10.5	用于废水、污泥处理
ZS	ZnSO_4	9.0~10.5	用于废水、污泥处理
	MgO	9.5	试验阶段
	MgCO_3	9.5	试验阶段
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	6.0~8.5	试验阶段
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4.0~11	试验阶段

无机混凝辅助药剂一览表

表 1-2

类 别	名 称	分 子 式	作 用 因 素	
助 凝 剂	pH及碱度 调 整 剂	硫 酸	NaOH NaAlO ₂	
		盐 酸		
		二氧化碳		
		氢氧化钠		
		碳 酸 钠		
		消 石 灰		
		硅 酸 钠		
		铝 酸 钠		
	絮 凝 体 加 重 剂	膨 润 土	Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂ C Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂ CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ Al ₂ O ₃ +SiO ₂	
		碳 黑		
高 岭 土				
加 重 剂	酸性白土	Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂ CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ Al ₂ O ₃ +SiO ₂		
	水泥粉末			
粉 煤 灰				
絮 凝 体 形成助剂	活化硅酸	SiO ₂ (C ₃ H ₇ O ₄ ·CONa) _n		
	海藻酸钠			
其 他 药 剂	氧 化 剂	液 氯	Cl ₂	Cl
		漂 白 粉	Ca(ClO) ₂ ·CaCl ₂ ·2H ₂ O	O
		次氯酸钠	NaClO·nH ₂ O	O
		高锰酸钾	KMnO ₄	O
		臭 氧	O ₃	O
	还 原 剂	亚硫酸氢钠	NaHSO ₃	SO ₃
		硫酸亚铁	FeSO ₄	Fe
	离 子 吸 附 及 交 换 剂	活 性 碳	C Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ R-SO ₃ H, R-NH ₂ C·H·O	
		沸 石		
		离子交换树脂		
活 化 煤				

续表

类 别		名 称	分 子 式	作 用 因 素
其 他 药 剂	氯 气 中 和 剂	氢氧化钠 硫代硫酸钠	NaOH Na ₂ S ₂ O ₃	
	杀 菌	液 氯 次氯酸钠	Cl ₂ NaClO·nH ₂ O	Cl O
	杀 藻 剂	氯 化 铜 硫 酸 铜	CuCl ₂ CuSO ₄ ·5H ₂ O	Cu Cu
	污 泥 脱 水 剂	三氯化铁+消石灰	FeCl ₃ +Ca(OH) ₂	

上海、天津、武汉等地也有较长的应用历史。使用硫酸亚铁时,当原水pH值在8.5以下时,须先将亚铁离子氧化成高铁离子才能使用,一般采用氯气或漂白粉氧化。

近年来,由于钢铁工业和机械制造工业的高度发展,钢铁废渣和副产品增加,以及各种废水种类的逐步增多,在国外对铁盐混凝剂的研究有活跃起来的趋势^{[1][2]}。

用天然有机高分子絮凝剂如有些植物的汁液净水,早在公元前2000年的梵文中即有记载。五十年代以来,随着有机合成高分子化学工业的发展,混凝剂出现了一个新的分枝——有机合成高分子絮凝剂。高分子絮凝剂是分子量高达数万至1千万的水溶性聚合物,具有较长的链节和较多的官能团,能强烈地吸附凝聚颗粒而生成粗大的架桥絮凝体^{[3][4]}。

根据离子的电性,有机高分子絮凝剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型三种,使用时应按原水水质和处理要求进行选择。

目前,国际市场上高分子絮凝剂名目繁多,但主要还是

聚丙烯酰胺系列的产品，从发展趋势看，今后一段时间内也仍将是这样。从离子性看，市场上的产品主要是非离子型和阴离子型，供与无机混凝剂搭配使用；近年来，阳离子高分子絮凝剂发展迅速。阳离子高分子絮凝剂虽然可以单独使用，但是由于聚合度、稳定性存在一些问题，所以目前产品仍不太多。有机高分子絮凝剂分类见表1-3。

有机高分子絮凝剂与无机混凝剂相比，具有如下优点：

1. 用量少，在给水处理中的投加量一般在1.0~10毫克/升左右。
2. 絮凝体粗大，因而可提高沉淀、上浮、过滤脱水等速度，缩短停留时间，提高处理效率。
3. 受原水pH值和其他因素影响较小，较为稳定。
4. 污泥不象使用无机混凝剂产生的大量金属氢氧化物那样难于处理。

由于有机高分子絮凝剂具有上述优点，所以近二十余年来，发展速度十分迅速。但是，高分子絮凝剂也具有如下不容忽视的缺点：

1. 絮凝体强度较小，易破碎。
2. 絮凝体含水率高，体积大。
3. 药剂调制较麻烦。
4. 价格较高。
5. 存在一定毒性。

特别是由于有机合成高分子絮凝剂存在的毒性问题，所以在使用时应采取慎重态度。有机合成高分子絮凝剂在给水处理中应用较少，在废水处理中的用量约相当于给水处理中的八倍。

国内目前生产和使用的有机合成高分子絮凝剂主要有聚

有机高分子絮凝剂分类表

表 1-3

类	别	阴	阳	非
	子	子	子	子
	型	型	型	型
天然高分子	淀粉类	玉米粉、糊精		
	橡胶类			
	蛋白质类	明胶(碱性)	明胶(酸性)	骨胶
	藻类	酪素		
	多糖类	海藻酸钠 香叶、楠木叶、石青粉、白胶粉		
合成高分子	纤维衍生物	羧甲基纤维素(CMC)		乙基纤维素(EMC)
	改性淀粉及淀粉衍生物	碱性淀粉、羧甲基淀粉、二甲基淀粉		甲基纤维素(HMC)
	聚合型、缩聚型、缩聚型	聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺的部分水解物、聚丙烯腈的部分水解物、醋酸乙烯与无水马来酸聚合体、聚苯乙烯磺酸钠	改性阳离子淀粉、淀粉与聚丙烯酰胺的聚合体	聚丙烯酰胺(高聚合度)、水溶性尿醛树脂、聚氧化乙烯

丙烯酰胺。对于天然高分子絮凝剂，如多聚醣类胶粘物、海藻酸钠、骨胶等，国内有许多单位曾进行过研究工作。

碱式氯化铝是在铝盐混凝剂水解和混凝机理的深入研究基础上发展起来的。早在本世纪初的年代里，就有美、德、日、苏等国科学家对碱式铝盐进行了研究，如 O·Langkope 等人早在 1910 年就介绍了碱式硫酸铝的一些实验室制造方法^[5]，G·H·Bailey 等人 1920 年介绍了用金属铝和盐酸制造碱式氯化铝的方法^{[6][7]}。当时是从药物学的角度进行的一些实验研究，曾用作制酸剂、吸附剂和收敛剂。由于采用当时昂贵的金属铝为原料，因而无法投入生产和应用。

三十年代至五十年代，为探索廉价、来源广的原料和工业化的生产流程，许多科学工作者进行了大量实验研究工作^{[8][9][10][11]}。

五十年代后期，日本神户大学教授井上、日本大学教授前田、北海道大学后藤、四柳、川村等人，对碱式铝盐的形态和理化特性以及在给水中的应用作了大量研究工作^{[12][13][14][15]}，并初次与三氯化铝、硫酸铝等无机混凝剂进行了净水效果的对比，试验表明，碱式氯化铝具有这些混凝剂的 3~5 倍的混凝沉淀效果。前田利用多木化学公司制作的样品，于一九五八年在流量为 86 吨/日的标准型加速澄清池中作了小型生产试验，碱式氯化铝的用量（以 Al_2O_3 计）仅为硫酸铝的 50~70%，初步肯定了碱式氯化铝在给水净化中的使用效果。此后，对碱式氯化铝的机理及工业化生产流程、混凝效果等的研究工作已日趋频繁。

六十年代中期，碱式氯化铝的净水效果日渐明朗，引起了水处理界的广泛重视。日本各公司专利纷纷出现，产品逐步商品化。在碱式氯化铝开始工业化生产的初期，以大明化

学工业公司和多木化学公司两家为中心进行生产，一九七二年以后，扩展到了浅田、住友、日轻、日化等十一家以上的生产厂商^[16]。

一九六七年一月至三月，在日本规模较大的东京都玉川水厂，进行了碱式氯化铝的首次连续性生产试验^[17]，与传统混凝剂硫酸铝进行对比，取得显著技术经济效果，为碱式氯化铝的大量生产使用奠定了基础。

日本给水协会自一九六八年以来，对碱式氯化铝组织了六次审查会议，拟定了产品规格和统一测定方法，并于一九六九年一月在给水协会获得通过，卫生部门正式批准执行^[18]。根据给水团体和卫生部门的意见，一九七四年又作了修订^[19]。

日本对碱式氯化铝评价很高，认为七十年代水处理已进入碱式氯化铝的时代。碱式氯化铝正以压倒优势的倾向逐年取代着硫酸铝，到了一九七六年，给水中碱式氯化铝的使用量已超过了硫酸铝。碱式氯化铝的产品增长速度极快，一九七六年的总产量达到了236063吨，最高月产量超过了16000吨/月，比一九六八年增长了近十八倍。日本各种主要混凝剂的用量逐年增长情况见图1-1^[20]。

一九六八年四月，东京各水厂纷纷采用碱式氯化铝作混凝剂。此后，日本在全国给水净化中陆续大量采用，在工业废水、生活污水、污泥处理中也大量采用。此外，还广泛用作造纸上胶剂、耐火材料粘结剂、水泥速凝剂、纺织工业媒染剂等。

据报导，近年来奥地利和意大利也已将碱式氯化铝用于给水和废水的处理中。

在法国、西德、英国、朝鲜也有试验研究的报导。

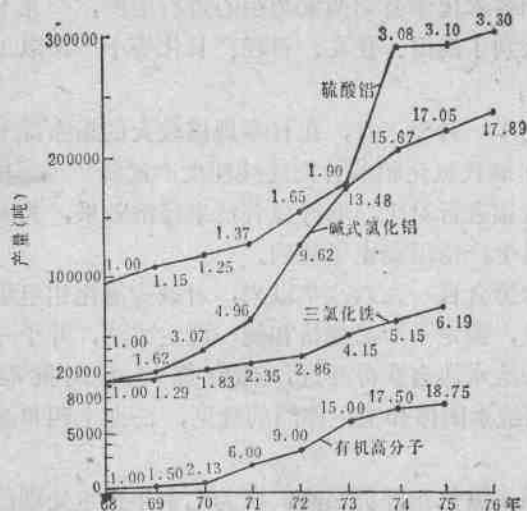


图 1-1 日本各种主要混凝剂用量逐年增长情况

苏联全苏给水排水、水工、水文研究所，会同莫斯科、基辅水厂，一九六零年至一九六二年作过碱式氯化铝的小型试验^{[21][22]}，莫斯科东区和北区水厂一九六五年进行了碱式氯化铝的生产试验^[23]；为了了解碱式氯化铝的毒性情况，一九七八年 A·A·Королев 研究了碱式氯化铝在饮水中的残留标准，根据味觉阈作为限制指标，建议在饮水中的最大残留量为 1.5 毫克/升^[24]。

在美国，碱式氯化铝已用于医药、制革、化妆品等方面。在水处理中作为混凝剂未见进入实用阶段的报导^[25]。

在我国，六十年代曾进行过碱式络合铝盐的定性试验；沈阳市化工研究所等单位研究用铝锭切片制造碱式氯化铝；广州部队以氢氧化铝凝胶为原料，在室内制成“净水剂一