

郑淳之 主编
梅建 主编

水处理剂和工业循环

SHUI CHU

冷却水系统分析方法

化学工业出版社

水处理剂和工业循环冷却水 系统分析方法

郑淳之 主 编
梅 建 副主编

化 学 工 业 出 版 社
· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法/郑淳之主编. —北京: 化学工业出版社, 2000. 1
ISBN 7-5025-2719-2

I. 水… II. 郑… III. ①水处理剂-化学分析
②工业用水-冷却系统-系统分析 IV. TU991. 42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 50790 号

水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法

郑淳之 主 编

梅 建 副主编

责任编辑: 田 桦、任惠敏

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 34¼ 字数 812 千字

2000 年 2 月第 1 版 2000 年 2 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2719-2/TQ · 1194

定价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京朝工商广字第 0309 号

前 言

水是自然界最宝贵的资源，这是毋庸置疑的事实，水资源的保护、利用是当今世界上最热门的话题之一。我国是世界上水资源缺乏的国家之一，随着工业的飞速发展，用水量越来越大，很多地区由于水资源不足，已构成了对发展工业生产的一个重要的制约因素。水处理技术的开发工作受到了国家高度重视，发展很快，已成为工业生产中必要的节水、节能措施。用于水处理的化学药剂的研制开发、生产销售均达到了一定水平。

水处理技术与一般应用化学相比，前者内容繁杂，所涉及的不仅仅是化学，还涉及到工程学、微生物学等等。因此，水处理药剂性能的评价、冷却水的分析等，也不单纯是化学分析问题，同样也涉及到了工程学，微生物学等等。因此，有必要对水处理剂和工业循环冷却水的分析方法给予全面而详尽的介绍。

本书分为三部分。

第一部分是水处理剂产品技术条件和分析方法。包括：絮凝剂、有机膦酸系水处理剂、聚羧酸系水处理剂、杀生剂、无机缓蚀剂及水处理剂性能评定方法等。其中包括了部分水处理剂产品国外先进标准的技术指标。

第二部分是离子交换树脂的技术条件和分析方法。

第三部分是工业循环冷却水系统分析方法，包括：水质分析方法、预膜液分析方法和沉积物的分析方法等。其中包括了水中微生物的测定方法。

本书附录中还编入了生产水处理剂的重要原材料三氯化磷、聚丙烯酸等产品的技术条件和分析方法等。

书中所涉及的单位和符号，均采用法定计量单位及其规定的符号。

本书适用于从事水处理剂生产及工业用水处理，饮用水处理的工作者作工具书使用。对从事水处理科研、设计、教学、营销等有关人员都有相当的实用价值。

参加编写人员：李顺平、王晓兵、魏丽华、李晓静。

编 者

1999年6月

总 则

本书中所列的分析方法（包括水处理剂产品、水质分析方法、沉积物分析方法等）均系现行有效的标准方法。为便于广大读者使用，我们将这些分析方法的共同事项列于此。

一、关于试剂和材料

1. 关于实验用水

分析方法中，除非另有说明，所用之水均符合本书附录 12 中所规定的三级水。

2. 关于试剂

(1) 分析方法中，除非另有说明，所用试剂均为分析纯试剂。

(2) 分析方法中，所用试剂凡未注明浓度或纯度者，均指市售试剂。如：“盐酸”，即指市售的分析纯浓盐酸 ($\rho 1.19$)；“无水碳酸钠”，即指市售的分析纯无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

3. 关于溶液（不包括标准滴定溶液和其他标准溶液）

(1) 在列出的试剂和材料中，凡是溶剂不作专门说明的溶液按惯例就是水溶液。

(2) 如果溶液的浓度是以质量分数或体积分数为基础给出，则可用下列方式分别表示为百分数：（此量是无量纲的）……%（质量分数）或……%（体积分数）。

(3) 如果浓度以量纲上不同的质量和体积单位表示则浓度应以克每升或适当分倍数表示。

(4) 如果溶液由另一种特定溶液稀释配制，应按下例惯例表示：

① 稀释“ $V_1 \rightarrow V_2$ ”表示，将体积为 V_1 的特定溶液以某种方式稀释，最终混合物的总体积为 V_2 ；

② 稀释“ $V_1 + V_2$ ”表示，将体积为 V_1 的特定溶液加到体积为 V_2 的溶剂中。

4. 关于标准滴定溶液

(1) 定义

确定了准确浓度的、用于滴定分析的溶液。

(2) 浓度表示方法

这些溶液的浓度均应表示为物质的量（单位为摩尔）浓度（单位为摩尔每立方米或摩尔每升）。浓度可用整数表示（如 2mol/m^3 , 1mol/L ），或用小数表示（如 0.06mol/m^3 , 0.1mol/L ）。某些情况下，溶液的浓度也可表示为质量浓度，如浓度单位可用克每毫升表示。

物质 B 的物质的量浓度（符号为 c_B ）的定义为：物质 B 的物质的量除以混合物的体积。

物质的量的国际单位制基本单位是摩尔，其定义如下：摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予以指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。因此，在使用物质的量浓度时必须指明基本单元。

例如：

$c(\text{NaOH}) = 3\text{mol/L}$ 是相当于从前 1N 的物质的量浓度，即每升含有氢氧化钠 40g 。基本单元是氢氧化钠分子。

$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ 是相当于从前 3N 的物质的量浓度，即每升含硫酸 $3 \times 49\text{g}$ ，基本

单元是硫酸分子的二分之一。

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.5\text{mol/L}$ 是相当于从前 3N 的物质的量浓度, 即每升含硫酸 $1.5 \times 98\text{g}$, 基本单元是硫酸分子。

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$ 是相当于从前 2N 的物质的量浓度, 即每升含有硫酸 98g, 基本单元是硫酸分子。

$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}$ 是在酸性介质中反应的情况下相当于从前 0.1N 的物质的量浓度, 即每升含有高锰酸钾 3.16g, 基本单元是高锰酸钾分子的五分之一。

$c(\text{HgCl})=1\text{mol/L}$ 是相当于从前 1N 的物质的量浓度, 即每升含有氯化亚汞 236.04g, 基本单元是氯化亚汞分子的二分之一。

$c(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)=1\text{mol/L}$ 是相当于从前 2N 的物质的量浓度, 即每升含有氯化亚汞 472.08g, 基本单元是氯化亚汞分子。

$c(\text{Hg}_2^{2+}\text{Cl}_2)=1\text{mol/L}$ 是相当于从前 2N 的物质的量浓度, 即每升含有 1 价汞阳离子 401.08g, 基本单元是 1 价汞阳离子。

$c(1/2\text{Ca}^{2+})$ 是相当于从前 1N 的物质的量浓度, 即每升含有钙阳离子 20.04g, 基本单元是钙阳离子的二分之一。

分析方法中所用的标准滴定, 凡未注明配制及标定方法的, 均系已有了有关的标准方法, 请见本书附录 1。

5. 关于标准溶液

(1) 定义

由用于制备溶液的物质而准确知道某种元素、离子、化合物或基团浓度的溶液。

(2) 浓度表示方法

这些溶液的浓度均应用克每升或其分倍数表示。这些溶液应用于化学分析中检定某种物质含量而用。

分析方法中所用的标准溶液, 凡未注明配制方法的, 均系已有了有关的标准方法, 请见本书附录 2。

6. 关于缓冲溶液

缓冲溶液配制后, 应用酸度计进行校核, 或用精密 pH 试纸试验, 并进行适当调整, 使之达到所规定的 pH 值。

7. 关于指示剂

分析方法中凡未注明所用指示剂(液)配制方法的, 均系有标准方法, 请见本书附录 3 和附录 4。

二、关于仪器和设备

方法中仅列出试验中所用的主要仪器和设备的名称和主要特性, 一般实验室用仪器和设备不一一列出。试验所用分析天平, 玻璃量器等等, 均应按各自的计量检定规程定期校准。

内 容 提 要

本书共分三篇，主要介绍了常用水处理剂（如：絮凝剂、缓蚀剂、阻垢剂、分散剂、杀生剂等）的技术要求和性能评价方法；离子交换树脂的技术要求和标准分析方法；工业循环冷却水系统分析方法等内容。书末附有生产水处理剂的重要原材料三氯化磷、聚丙烯酸等产品的技术条件和分析方法，供读者查阅方便。

本书内容翔实，可供从事工业用水处理、饮用水处理的工作者及水处理剂生产、科研人员使用，也可供大专院校专业师生参考。

目 录

第一篇 水处理剂产品、技术条件、分析方法

第一章 絮凝剂	1
第一节 概述.....	1
第二节 聚合氯化铝.....	3
第三节 硫酸铝.....	15
第四节 结晶氯化铝.....	20
第五节 硫酸铝钾.....	24
第六节 聚合硫酸铁.....	28
第七节 氯化铁（净水剂用）.....	37
第八节 硫酸亚铁.....	45
第九节 聚丙烯酰胺.....	51
第二章 有机膦酸（盐）和有机磷酸酯	58
第一节 概述.....	58
第二节 羟基 1,1-亚乙基二膦酸二钠.....	58
第三节 羟基 1,1-亚乙基二膦酸.....	63
第四节 氨基三亚甲基膦酸.....	69
第五节 乙二胺四亚甲基膦酸.....	77
第六节 多元醇磷酸酯.....	86
第三章 聚羧酸型水处理剂	91
第一节 概述.....	91
第二节 聚丙烯酸钠.....	91
第三节 聚丙烯酸.....	95
第四节 水解聚马来酸酐.....	98
第五节 马来酸酐-丙烯酸共聚物.....	102
第六节 丙烯酸-丙烯酸酯类共聚物.....	106
第四章 杀生剂	111
第一节 概述.....	111
第二节 液氯.....	112
第三节 次氯酸钙（漂粉精）.....	120
第四节 漂白粉.....	123
第五节 次氯酸钠溶液.....	127
第六节 三氯异氰尿酸.....	130
第七节 稳定性二氧化氯溶液.....	132
第八节 亚氯酸钠.....	135

第九节 十二烷基二甲基苄基氯化铵·····	138
第五章 复合水处理剂 ·····	143
第一节 概述·····	143
第二节 阻垢缓蚀剂Ⅱ·····	143
第三节 阻垢缓蚀剂Ⅲ·····	147
第六章 无机缓蚀剂 ·····	152
第一节 概述·····	152
第二节 聚偏磷酸钠（六偏磷酸钠）·····	153
第三节 重铬酸钠·····	159
第四节 重铬酸钾·····	162
第五节 硫酸锌·····	166
第六节 氯化锌·····	177
第七节 硅酸钠·····	182
第八节 亚硝酸钠·····	188
第七章 其他水处理剂 ·····	193
第一节 磷酸三钠·····	193
第二节 腐植酸钠·····	198
第三节 水合肼·····	206
第四节 氨基磺酸·····	210
第八章 水处理剂性能评定方法 ·····	214
第一节 缓蚀性能的测定方法·····	214
第二节 阻垢性能的测定方法·····	217
第三节 冷却水动态模拟试验方法·····	222
第四节 水的混凝、絮凝杯罐试验方法·····	231

第二篇 离子交换树脂

第九章 离子交换树脂技术要求 ·····	235
第一节 概述·····	235
第二节 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂·····	239
第三节 201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂·····	241
第四节 201×4 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂·····	243
第五节 D113 大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂·····	245
第六节 D301 大孔弱酸性苯乙烯系阴离子交换树脂·····	247
第七节 D001 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂·····	248
第八节 D201 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂·····	251
第九节 D202 大孔强碱性Ⅱ型苯乙烯系阴离子交换树脂·····	253
第十节 D301-FC 大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂·····	254
第十一节 116 弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂·····	256
第十二节 三层混床专用离子交换树脂·····	257
第十章 离子交换树脂分析方法 ·····	260

第一节	取样方法	260
第二节	预处理方法	261
第三节	含水量测定方法	263
第四节	粒度分布测定方法	266
第五节	交换容量测定方法	269
第六节	密度测定方法	278
第七节	转型膨胀率测定方法	283
第八节	强度测定方法——渗磨法	285

第三篇 工业循环冷却水处理系统水质、沉积物和预膜液的分析方法

第十一章	水样的采集	289
第一节	取样装置	289
第二节	水样的采集方法	290
第三节	水样的容器	291
第四节	水样的存放与运送	293
第十二章	工业循环冷却水物理性能的测定方法	296
第一节	浊度的测定——散射光法	296
第二节	pH 值的测定	297
第三节	水中溶解性固体的测定	299
第四节	电导率的测定	299
第十三章	工业循环冷却水中微生物的测定方法	302
第一节	概述	302
第二节	粘液形成菌的测定——平皿计数法	302
第三节	土壤菌群的测定——平皿计数法	306
第四节	粘泥真菌的测定——平皿计数法	309
第五节	土壤真菌的测定——平皿计数法	312
第六节	硫酸盐还原菌的测定——MPN 法	315
第七节	铁细菌的测定	319
第十四章	工业循环冷却水中阳离子的测定方法	322
第一节	钙镁离子的测定	322
第二节	钾离子的测定	328
第三节	钠离子的测定——火焰原子吸收光谱法	331
第四节	铵离子的测定	333
第五节	铜离子的测定	338
第六节	锌离子的测定	343
第七节	铁离子的测定	346
第八节	铝离子的测定	347
第九节	钠、铵、钾、镁和钙离子的测定——离子色谱法	349
第十五章	工业循环冷却水中阴离子的测定方法	353
第一节	碱度的测定	353

第二节	磷含量的测定	354
第三节	硫酸盐含量的测定	359
第四节	氯离子含量的测定	360
第五节	二氧化硅含量的测定	361
第六节	硝酸根离子含量的测定——紫外分子吸收光谱法	362
第七节	亚硝酸根离子含量的测定—— α -萘胺盐酸盐分光光度法	363
第八节	氟离子、氯离子、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根离子含量的测定 ——离子色谱法	365
第十六章	工业循环冷却水中溶解气体和化学需氧量的测定方法	369
第一节	溶解氧的测定	369
第二节	游离氯和总氯的测定	371
第三节	化学需氧量(COD)的测定	376
第十七章	工业循环冷却水中其他化学物质的测定方法	378
第一节	季铵盐的测定——分子吸收光谱法	378
第二节	阴离子表面活性剂的测定	379
第三节	油含量的测定——红外吸收光谱法	381
第四节	二氯酚残留量的测定	382
第五节	微量聚丙烯酸和聚马来酸的测定	385
第六节	巯基苯并噻唑的测定	386
第七节	苯并三氮唑的测定	387
第十八章	冷却水系统沉积物(污垢和腐蚀产物)的分析	389
第一节	沉积物(污垢和腐蚀产物)现场调查、试样采取和制备	389
第二节	水分的测定	391
第三节	硫化亚铁含量的测定	391
第四节	灼烧损失的测定	393
第五节	酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜的系统分析	395
第六节	硫酸盐含量的测定	412
第七节	二氧化碳含量的测定	413
第十九章	冷却水系统磷锌预膜液的分析	416
第一节	磷锌预膜液中锌含量的测定	416
第二节	磷锌预膜液中钙含量的测定	418
第三节	磷锌预膜液中铁含量的测定	421
附录		423
附录1	滴定分析用标准溶液的制备及标定	423
附录2	杂质测定用标准溶液的制备	439
附录3	试验方法中所用制剂及制品的制备	447
附录4	酸碱指示剂pH变色域测定通用方法	456
附录5	色度测定通用方法	461
附录6	砷测定通用方法——砷斑法	463
附录7	砷测定通用方法——二乙基二硫代氨基甲酸银法	464

附录 8	铁含量测定的通用方法——邻菲罗啉分光光度法	465
附录 9	无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法——电位滴定法	470
附录 10	无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法——汞量法	474
附录 11	化工产品中水分测定的通用方法——卡尔·费休法	478
附录 12	分析实验室用水规格	486
附录 13	沸程测定通用方法	490
附录 14	火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语	495
附录 15	分子吸收光谱法术语	504
附录 16	溶解乙炔	513
附录 17	工业用三氯化磷	517
附录 18	工业丙烯酸	519
附录 19	工业丙烯酸甲酯	519
附录 20	工业丙烯酸乙酯	520
附录 21	工业丙烯酸纯度的测定	520
附录 22	工业丙烯酸酯纯度的测定	524
附录 23	工业丙烯酸及酯色度的测定	530
附录 24	工业丙烯酸酯酸度的测定	531
附录 25	工业丙烯酸及酯中阻聚剂的测定	532
主要参考文献		534

第一篇 水处理剂产品、技术 条件、分析方法

第一章 絮凝剂

第一节 概 述

一、定义

本书中所使用的絮凝、絮凝体等词汇,均采用国际标准化组织(International Organization for Standardization, 简称 ISO)关于水质词汇规定的术语和定义。ISO 6107—1《水质词汇——第一部分》为有关水的絮凝规定的标准术语和定义如下。

① 絮凝(作用)(flocculation):指细小的颗粒通过聚集作用而形成可分离的大颗粒,通常是借助机械、物理、化学或生物的方法进行。

② 絮凝体(floc):液体中因絮凝作用而形成肉眼可见的颗粒,通常可借助重力或浮选作用加以分离。

在本书中,絮凝剂^①是指用来完成 ISO 所规定的絮凝作用的药剂。

二、分类

絮凝剂的应用历史悠久,至今广泛应用于饮用水、工业用水的净化处理以及废水、污水的净化处理。

水处理中最常用的絮凝剂是铝盐和铁盐,硫酸铝是 1884 年由美国开发的,迄今为止一直是较重要的絮凝剂之一。随着水处理技术的发展,絮凝剂品种已发展到除无机铝盐、无机铁盐外,还有无机高分子絮凝剂、高分子聚合物等品种,其分类见表 1-1。

尚有一类助凝剂,它们与絮凝剂一起使用时,能促进絮凝过程,产生大量的絮凝体,用作助凝剂的有:酸、碱类(如硫酸、盐酸、石灰、碳酸钠等)、绒粒核心类(如活性硅酸)等。

三、絮凝作用

天然水中存在着胶体微粒(微粒直径小于 $0.1\mu\text{m}$, 大于 1nm),这是由于水中含有颗粒很细的尘埃、腐植质、纤维素、菌藻或蛋白质等分散质与水形成的。这些胶体微粒带着同号的电荷(电泳现象证明这些胶体微粒带负电荷),它们之间的静电斥力和胶体微粒的布朗运动,使其保持分散的悬浮状态而呈现稳定性,不能用重力自然沉降的方法除去。因此天然水往往是浑浊的,有时还带有颜色或臭味。

加入絮凝剂的目的是使水中胶体微粒能通过聚集作用而形成可分离的大颗粒,从而使水质得到净化。

絮凝作用的机理较复杂,从一些资料看,目前较一致的解释可概括为以下几方面。

^① 在一些资料中经常使用凝聚表示胶体颗粒脱稳的过程,絮凝表示胶体脱稳后(或由于吸附架桥作用)逐渐形成大颗粒絮状沉淀的过程;混凝则包括这两种过程,实际上这两种过程不好截然分开。

1. 压缩双电层, 降低动电位 (ζ 电位) 的机理

表 1-1 絮凝剂分类

分 类		物 质	作 用
无 机 物	无 机 盐	硫酸铝	详见本节铝盐和铁盐的絮凝作用
		含铁硫酸铝	
		硫酸铝铵	
		聚合氯化铝	
		聚合氯化硫酸铝	
		硫酸亚铁	
		氯化铁	
		聚合硫酸铁	
		聚合氯化硫酸铁	
	工业矿物粉末	高岭土	吸附
		膨润土	
		酸性白土	
	其他	氧化镁	吸附
		碳酸镁	
高 分 子 聚 合 物	低 聚 合 度	阴离子型	具有吸附活性, 架桥连接吸附, 使粒子间引力变大, 生成稳定絮状物
		阳离子型	
		非离子型	
		淀粉	
		水溶性尿素树脂	
高 分 子 聚 合 物	高 聚 合 度	两性	明胶
		阴离子型	
		阳离子型	
		非离子型	
		聚丙烯酰胺	

这涉及到胶体化学原理, 包括胶体的特性 (胶体的基本特性, 胶体颗粒带电原因), 胶体的结构 (胶体的双电层理论、胶团的结构、憎水胶体和亲水胶体) 以及胶体的稳定性及其絮凝等, 本书不再重复。简言之, 水中胶体微粒保持稳定的悬浮状态的一个重要原因是由于水中胶体粒子上的电荷以及由此而形成的包围胶体粒子的双电层及其动电位 (简称 ζ 电位)。因此, 加入少量电解质, 即可压缩双电层、降低动电位 (ζ 电位), 就可使微粒聚集起来, 产生沉淀作用。如果微粒带负电荷, 加入电解质, 使它的阳离子吸附在微粒上, 就可降低动电位 (ζ 电位), 完成絮凝作用。电解质的絮凝作用随离子的价数而增加。

2. 吸附电中和作用的机理

胶体微粒带电荷, 它对异号离子、链状高分子带异号电荷的部位有强烈的吸附作用, 这种吸附作用中和了它的部分电荷, 减少了静电斥力, 因而易与其他胶体微粒聚集。

3. 吸附架桥联接作用

高分子聚合物具有线性结构 (长链), 在使用时, 高分子聚合物分子具有强烈地吸附于水中胶体微粒表面的性能, 而这个分子链的其余部分则伸

展在溶液中, 与另一个胶体微粒吸附。此时高分子长链像各胶体微粒间的桥梁, 将胶粒联接在一起, 既架桥联接, 使胶粒聚集而形成絮凝体。无机絮凝剂铝盐和铁盐水解后聚合反应过程中产生的高价聚合物, 也产生吸附架桥联接作用。

4. 沉淀物卷扫作用

当向水中投加较多的铝盐、铁盐作絮凝剂时, 当投加量大得足以迅速沉淀氢氧化物 [如 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$] 时, 水中的胶粒可被这些沉淀物在形成时所卷扫而共同沉淀。

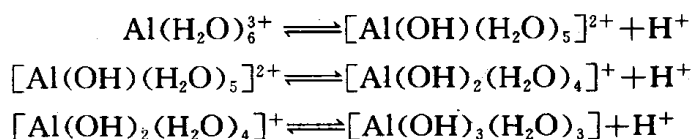
四、铝盐和铁盐的絮凝作用

铝盐和铁盐是最常用的絮凝剂, 且铝盐和铁盐的絮凝作用相似, 现以铝盐为例来说明它们的絮凝作用。

1. 水解过程

铝盐和铁盐在水中都以三价铝 (Al^{3+}) 和三价铁 (Fe^{3+}) 的各种化合物存在。以铝盐为例,

不论铝盐以何种药剂形态加入,在水溶液中即使铝以单纯离子状态存在,也不是以 Al^{3+} 而是以水合铝络合离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 状态存在。当 $\text{pH} < 3$ 时,在水中主要是这种状态。如 pH 升高,水合铝络离子发生水解,生成羟基铝离子。随着 pH 的升高,水解逐级进行,最终将产生氢氧化铝沉淀物。这个过程反应如下:



实际反应比上面的反应要复杂得多,实际上,水解过程中产生的羟基铝离子,随着分子中羟基离子 (OH^-) 增加,各离子的羟基之间可发生架桥连接(羟基架桥),产生多核羟基络合物,也即高分子缩聚反应,例如:



生成物 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 还可进一步被羟基架桥成 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, 生成的多核聚合物还会继续水解,所以水解和缩聚反应交错进行,最终产生高聚合度的氢氧化铝。为满足水解反应的需要,有时需加一定量石灰,以补充 OH^- 。

铁盐 $\text{Fe}(\text{III})$ 在水溶液中的存在形态的变化规律大致与铝盐相似。

2. 絮凝特性

铝盐和铁盐在水处理过程中发生水解和聚合反应过程,水中的胶粒能强烈吸附水解和聚合反应过程中出现的各种产物:各种 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的化合物和多种多核羟基络离子。被吸附的带正电荷的多核羟基络离子能够压缩双电层、降低动电位 (ζ 电位),同时进行着架桥作用,多核聚合物为两个或两个以上的胶粒所共同吸附,将两个或多个胶粒架桥联接等。这些属于胶粒的聚集作用,从而逐步形成絮凝体。絮凝剂最终形成的聚合度很大的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将使絮凝过程加速,絮凝体由小变大。

第二节 聚合氯化铝

一、产品概况

化学式: $[\text{Al}_3(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$

聚合氯化铝的化学式表示,它是 m 个 $\text{Al}_3(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$ (羟基氯化铝) 单体的聚合物,其中 n 为 1~5 之间的任何整数, m 为 ≤ 10 的整数。它是无机高分子聚合物,是自 1960 年以来广泛使用的絮凝剂。

国内多以铝灰(熔炼合金的副产品,主要成分为三氧化二铝和金属铝)为原料,生产聚合氯化铝。酸法为常用的方法,其主要反应过程为:

① 酸溶:铝灰和盐酸按一定配比反应,在形成的溶液中, Al^{3+} 以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 状态存在。

② 水解:随着铝灰不断溶解, pH 逐步提高,水合络离子 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 发生水解,生成羟基络离子。

③ 缩聚:当 pH 升高到 4.0 以后,各离子的羟基之间发生缩聚反应,即羟基架桥,生成聚合多核络合物,即羟基氯化铝的聚合体。

上述过程,实际上是交错进行的。

反应完成后,当 pH 略上升到 4.2~4.5,进行沉降得到液体产品,经过过滤、浓缩和干燥,得到固体产品。

在使用时,当将聚合氯化铝投入水中后,即提供了多核络离子,它还会继续水解和缩聚,直至最终生成氢氧化铝。

因此,聚合氯化铝水解后即可提供高价聚合离子,絮凝体形成快,颗粒大而重,沉淀性能好,絮凝效果优于硫酸铝等一般的铝盐。聚合氯化铝适宜的 pH 值范围较宽,在 5~9 之间,且投药量一般比硫酸铝低。可以根据所处理的水质来控制制造过程中的反应条件,制取所需要的最适宜的聚合物,达到优异的絮凝效果。

聚合氯化铝中羟基(OH)⁻与铝(Al)³⁺的比值对絮凝效果有很大影响,一般以盐基度表示。

聚合氯化铝对高浊度、高色度及低温水都有较好的絮凝效果,能快速形成较大颗粒的絮凝体,易沉降。聚合氯化铝广泛应用于饮用水,各种工业用水,工业废水的净化处理。

二、技术要求

1. 我国现行标准 (GB 15892—1995)

液体产品是无色、淡灰色、淡黄色或棕褐色透明或半透明液体,无沉淀。固体产品是白色、淡灰色、淡黄色或棕褐色晶粒或粉末。技术指标见表 1-2。

表 1-2 我国聚合氯化铝的现行技术指标

指 标 名 称	指 标								
	饮 用 水 处 理 用					非 饮 用 水 处 理 用			
	液 体		固 体		液 体		固 体		
	优等品	一等品	优等品	一等品	一等品	合格品	一等品	合格品	
相对密度 (20℃)	≥	1.21	1.19	—	—	1.19	1.18	—	—
氧化铝 (Al ₂ O ₃) 含量/ %	≥	12.0	10.0	32.0	29.0	10.0	9.0	29.0	27.0
盐基度/ %		60.0~ 85.0	50.0~ 85.0	60.0~ 85.0	50.0~ 85.0	50.0~ 85.0	45.0~ 85.0	50.0~ 85.0	45.0~ 85.0
水不溶物含量/ %	≤	0.2	0.5	0.5	1.5	0.5	1.0	1.5	3.0
pH (1%水溶液)		3.5~5.0							
硫酸根 (SO ₄ ²⁻) 含量/ %	≤	3.5		9.8					
氨态氮 (N) 含量/ %	≤	0.01	0.03	0.03	0.09				
砷 (As) 含量/ %	≤	0.0005							
锰 (Mn) 含量/ %	≤	0.0025	0.015	0.0075	0.045				
六价铬 (Cr ⁶⁺) 含量/ %	≤	0.0005		0.0015					
汞 (Hg) 含量/ %	≤	0.00002							
铅 (Pb) 含量/ %	≤	0.001		0.003					
镉 (Cd) 含量/ %	≤	0.0002		0.0006					

2. 日本工业标准 [JIS 1475—1978 (1984 确认)]

水厂用聚合氯化物为无色或淡黄色到淡褐色液体,其技术指标符合表 1-3 的规定。

表 1-3 日本聚合氯化铝的现行技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
相对密度 (20℃)	≥ 1.19	铁 (Fe) 含量/ (%)	≤ 0.01
氧化铝 (Al ₂ O ₃) 含量/ %	≥ 10.0~11.0	锰 (Mn) 含量/(mg /kg)	≤ 25
盐基度 含量/ %	45~65	镉 (Cd) 含量/(mg /kg)	≤ 2
pH 值	3.5~5	铅 (Pb) 含量/(mg /kg)	≤ 10
硫酸根 (SO ₄ ²⁻) 含量/ %	≤ 3.5	汞 (Hg) 含量/(mg /kg)	≤ 0.2
氨态氮 (N) 含量/ %	≤ 0.01	铬 (Cr) 含量/(mg /kg)	≤ 10
砷 (As) 含量/(mg /kg)	≤ 5		

3. 德国工业标准 (DIN 19634—1985)

碱式氯化铝其氢氧根离子含量不应小于 35%，碱式氯化铝水溶液呈酸性反应。技术指标如下：

- ① 外观：粉末状固体或不同浓度的水溶液。
- ② 氢氧根质量分数：大于或等于 35%。
- ③ 铝含量：粉末状产品铝含量大于或等于 15%。
- ④ 杂质含量：饮用水处理用碱式氯化铝，其处理后的饮用水中危及人体健康的有害物质含量不得超过《饮用水处理规定》等联邦法所规定的浓度。

三、分析方法

1. 相对密度的测定 (密度计法)

(1) 方法提要

由密度计在被测液体中达到平衡状态时所浸没的深度，读出该液体的相对密度。

(2) 仪器和设备

- ① 密度计：分度值为 0.001。
- ② 恒温水浴：可控温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。
- ③ 温度计：分度值为 1°C 。
- ④ 量筒：250 或 500mL。

(3) 分析步骤

将液体聚合氯化铝试样注入清洁、干燥的量筒内，不得有气泡。将量筒置于 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中。待温度恒定后，将密度计缓缓地放入试样中，待密度计在试样中稳定后，读出密度计弯月面下缘的刻度 (标有读弯月面上缘刻度的密度计除外)，即为 20°C 时的试样的相对密度。

2. 氧化铝 (Al_2O_3) 含量的测定

(1) 方法提要

在试样中加酸使试样解聚，加入过量的乙二胺四乙酸二钠溶液，使其与铝及其他金属离子络合。用氯化锌标准滴定溶液滴定剩余的乙二胺四乙酸二钠。再用氟化钾溶液解析出络合的铝离子，用氯化锌标准滴定溶液滴定解析出的乙二胺四乙酸二钠。

(2) 试剂和材料

- ① 硝酸：1+12 溶液。
- ② 乙二胺四乙酸二钠： $c(\text{EDTA})$ 约 0.05mol/L 溶液。
- ③ 乙酸钠缓冲溶液：称取 272g 乙酸钠溶于水，稀释至 1000mL，摇匀。
- ④ 氟化钾：500g/L 溶液，贮于塑料瓶中。
- ⑤ 硝酸银：1g/L 溶液。
- ⑥ 氯化锌： $c(\text{ZnCl}_2) = 0.0200\text{mol/L}$ 标准滴定溶液；称取 1.3080g 高纯锌 (纯度 99.99% 以上)，精确至 0.0002g，置于 100mL 烧杯中。加入 6~7mL 浓盐酸及少量水，加热溶解。在水浴上蒸发到接近干涸。然后加水溶解，移入 1000mL 容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀。
- ⑦ 二甲酚橙：5g/L 溶液。

(3) 分析步骤

称取 8.0~8.5g 液体试样或 2.8~3.0g 固体试样；精确至 0.0002g，加水溶解，全部移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 20mL，置于 250mL 锥形瓶中。加