

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.04.006

饮用水用聚氯化铝新标准的实施与产业影响分析

李风亭, 李杰, 王颖, 张彦星
(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 聚氯化铝是目前使用最广泛的高效混凝剂,新国标《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2020)将对聚氯化铝行业产生深远影响。对此,首先分析了《生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范(2001)》对新国标实施的影响,其次结合新国标对聚氯化铝生产行业的影响,探讨了我国国家标准的合理制定及有效监督的实现方式,最后对聚氯化铝行业的发展前景进行了展望。

关键词: 聚氯化铝; 国家标准; 重金属; 废渣

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)04-0033-05

Implementation of New Standard of Polyaluminum Chloride for Drinking Water Treatment and Its Industrial Impact Analysis

LI Feng-ting, LI Jie, WANG Ying, ZHANG Yan-xing

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Polyaluminum chloride is currently the most widely used high-efficiency coagulant. The implementation of the new national standard of *Polyaluminum Chloride for Treatment of Drinking Water* (GB 15892-2020) will have a far-reaching impact on the polyaluminum chloride industry. In this regard, the impact of *Standard for Hygienic Safety Evaluation of Chemicals Used in Drinking Water Treatment* (2001) on the implementation of the new standard was analyzed firstly. Secondly, the way to reasonably formulate and effectively supervise the national standard in China was discussed combining with the impact of the new standard on the polyaluminum chloride production industry. Finally, the development of the polyaluminum chloride industry was prospected.

Key words: polyaluminum chloride; national standard; heavy metal; waste residue

混凝过程是给水处理工艺中的一个关键步骤,对去除水体中的胶体和溶解性污染物都起到了举足轻重的作用。过去40年,伴随着快速工业化过程,我国混凝剂行业得到了巨大发展。其中,聚氯化铝是目前使用最广泛的混凝剂,具有用量小、产生污泥少、除浊效率高、对出水pH值影响小等优点,在技术和原料方面都有很大优势,已逐步占据我国饮用水混凝剂市场的主导地位,市场比例高达95%。新国标《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—

2020,以下简称GB 2020)的实施,必将对整个饮用水用聚氯化铝行业产生深远的影响。

1 “政出多门”影响重金属控制目标的实施

目前,饮用水用净水剂国家标准和行业标准均由国家标准委化工标准委员会水处理剂分会负责制定,而混凝剂生产许可和质量监督由卫生防疫部门负责。“政出多门”导致现行国家规范、标准中易出现相互矛盾的内容,需进一步研究和商榷。

例如,《生活饮用水化学处理剂卫生安全评价

规范(2001)》(以下简称《评价规范》)对水处理化学品提出了以下卫生要求,即生活饮用水化学处理剂带入饮用水中的有害物质是《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中规定的物质时,该物质的容许限值为相应规定限值的 10%,包括金属(砷、镉、铬、铅、银、硒和汞)、无机物、有机物、放射性物质。对于饮用水用聚氯化铝,《评价规范》规定评价剂量为 25.0

mg/L(以 Al 表示),折合成氧化铝 47.2 mg/L,则需投加液体聚铝(10% 含量)470 mg/L。以铅为例(见表 1),我国饮用水中铅的控制浓度为 0.01 mg/L,在《生活饮用水用聚氯化铝》(GB 15892—2009,以下简称 GB 2009)评价剂量下铅引入量为 0.004 7 mg/L,占比 47%,不满足《评价规范》要求;以 GB 2020 进行计算: $0.002\ 35/0.01\times 100\%=23.5\%>10\%$,依然不达标。

表 1 聚氯化铝的重金属评价

Tab.1 Evaluation of heavy metals from polyaluminium chloride

项 目	饮用水限值/ (mg·L ⁻¹)	产品质量限值/(mg·L ⁻¹)		评价剂量带入的重金属			
		GB 2009	GB 2020	GB 2009		GB 2020	
				含量/(mg·L ⁻¹)	占比/%	含量/(mg·L ⁻¹)	占比/%
砷	0.01	2	2	0.000 94	9.4	0.000 94	9.4
镉	0.005	2	1	0.000 94	18.8	0.000 47	9.4
铬	0.05	5 (Cr ⁶⁺)	5(总铬)	0.002 35	4.7	0.002 35	4.7
铅	0.01	10	5	0.004 7	47	0.002 35	23.5
汞	0.001	0.1	0.1	0.000 047	4.7	0.000 047	4.7

目前,GB 2020 对重金属的要求与日本的行业标准基本一致,且远远高于欧盟和美国的相应标准(见表 2)。即使这样,依据《评价规范》,新标准实施

后的产品仍然达不到要求。也就是说,即使采用国内外最严格的净水剂标准生产的聚氯化铝产品都不能适用于我国生活饮用水的处理,这显然不合理。

表 2 不同聚氯化铝质量标准比较

Tab.2 Comparison of different polyaluminum chloride standards

项 目	欧盟 EN 883—2004	美国 ANSI/AWWA B 408—2010	日本 JIS K 147:2006	中国 GB 15892—2020	氢氧化铝和铝酸钙工艺
外观	无色至黄色	无色至淡黄色	无色至淡褐色	无色至淡黄透明液	淡黄褐色
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.16 ~ 1.40		≥1.19	≥1.12	1.224
氧化铝(Al ₂ O ₃)/%	7.9 ~ 17.9	5.0 ~ 25.0	10 ~ 11	≥10	≥10.6
盐基度/%	>35	10 ~ 83	45 ~ 65	45 ~ 90	79.24
不溶物/%				≤0.1	
浊度/NTU		≤50			≤78
pH 值(10 g/L 溶液)			3.5 ~ 5.0		4.3
铁(Fe)/(mg·L ⁻¹)			100	2 000	760
锰(Mn)/(mg·L ⁻¹)			15		
氨氮/(mg·L ⁻¹)			100		
铅(Pb)/(mg·L ⁻¹)	2.12 ~ 42.34		5	5	4.57
镉(Cd)/(mg·L ⁻¹)	0.16 ~ 5.29		1	1	0.013
铬(Cr)/(mg·L ⁻¹)	1.59 ~ 52.93		5	5	6.09
汞(Hg)/(mg·L ⁻¹)	0.21 ~ 1.06		0.1	0.1	0.028
砷(As)/(mg·L ⁻¹)	0.74 ~ 5.29		1	1	0.53
硫酸根离子(SO ₄ ²⁻)/(mg·L ⁻¹)			3.5		

造成上述矛盾的主要原因包括残留量的界定以及评价剂量的设定两个方面。首先,所有饮用水原水都含有带有阴离子的胶体颗粒,常用的铝盐和铁盐混凝剂在水中会发生中和及胶体脱稳作用,最

终形成氢氧化物和水中胶体颗粒的黏附物或者聚集集体,并从水体中沉淀分离出来。上述过程不仅可去除胶体颗粒,同时还能去除部分溶解性有机物和重金属(包括水体中的重金属和带入的重金属)。

忽视这一重要的重金属分离作用将导致重金属残留量显著升高。而《评价规范》使用纯水溶解水处理剂,并以纯溶液中的重金属含量衡量实际水处理过程的重金属残留量,则完全不合适,因为配制的聚氯化铝溶液与聚氯化铝的实际作用环境完全不同。

另一个问题是评价剂量,即加药量问题。以液体聚氯化铝计算,470 mg/L 的加药量远远超出实际的加药范围。表 3 是我国典型流域使用河水作为饮

用水水源时聚氯化铝的投加量。可以发现,通常液体聚氯化铝的投加量不会超过 100 mg/L,品质优良的聚氯化铝实际投加量为 10~30 mg/L,远远低于规范中的评价剂量。因此,以大剂量药剂而且全部溶解的方式衡量聚氯化铝或者其他混凝剂的残留量非常不合理。卫生部门在制定国家标准和规范时,应与产品的国家标准制定部门协商,形成更加合理和有效的国家标准体系。

表 3 典型河流作为饮用水水源时聚氯化铝投加量(2018 年 7 月)
Tab.3 Dosage of PAC in different river in China(July, 2018)

项 目	长江上海段	长江武汉段	松花江哈尔滨段	东江广州段	黄河兰州段	黄河郑州段	黄河济南段	太湖无锡段
PAC 投量	15~30	15~60	25~60	15~30	30~60	30~80	60~100	10~30

2 新国标的实施对行业生产的影响

新标准要求,生产聚氯化铝的原料盐酸应采用工业合成盐酸,含铝原料应以工业氢氧化铝为主要原料。新标准的实施将对整个行业的生产运行,包括原料、技术路线以及生产设备调整产生重大影响^[1]。尤其是以往国家标准控制六价铬不超过 5 mg/L,现在修改成总铬不超过 5 mg/L,这就要求对整个的生产原料和设备做出重大调整,才能满足新标准,生产企业会大幅增加设备投入和应对原料价格的大幅上涨。饮用水级别产品与工业用水产品的生产工艺和原料来源,以及生产成本会大幅拉大。

2.1 聚氯化铝生产工艺的演变

20 世纪 80 年代国内广泛采用氢氧化铝与盐酸加压加温反应工艺,生产的聚氯化铝盐基度为 40%~50%,重金属含量少,可用于饮用水处理,但是生产条件苛刻,反应压力为 0.3~0.4 MPa,温度为 130~150 ℃,设备腐蚀严重,安全隐患大,维护成本较高。

20 世纪 90 年代初,郑州巩义地区出现了利用高铝水泥(即铝酸钙)生产聚氯化铝的工艺,被称作“铝酸钙酸溶一步法”。由于铝酸钙具有非常高的活性,通过调整盐酸浓度和铝酸钙的加药量就可在室温下启动反应,同时放出大量热量进一步加速反应进行,这一技术是我国混凝剂行业的一个巨大进步。由于该反应可以在常压下进行,因此可将反应器的容积设计为 100~300 m³,生产效率大幅度提高。这种方法的缺陷是盐酸消耗量大,同时在产品中引入大量氯化钙,生产的固体产品氧化铝含量低,容易吸潮,且矿石中的重金属会进入聚氯化铝溶液,从而导致产品的重金属超标。

20 世纪 90 年代末期,为了充分利用铝酸钙工艺的技术优势并降低盐酸的消耗量,很多企业采用焙烧过的铝矾土(轻烧料)与盐酸反应形成氯化铝溶液,然后加水稀释再与铝酸钙反应,即两步法生产聚氯化铝。这种方法既能提高经济效益,又符合 GB 2009 的要求。铝矾土和铝酸钙酸溶两步法,充分利用我国独有的资源优势,也是目前我国绝大部分生产企业使用的工艺路线,这一方法生产的产品无法达到 GB 2020 要求。

在巩义,生产固体聚氯化铝一般采用滚筒干燥和喷雾干燥两种方式。在采用滚筒干燥时,干燥之前可通过压滤的方式,去除聚氯化铝溶液中的不溶物;但是也有很多企业对溶液稍做沉淀或者干脆不沉淀,或者过滤,直接用于干燥。由于溶液中含有大量的渣,故干燥效率很高,直径 1.5 m、长 2 m 的滚筒,每天可生产 4~6 t 干粉。但是这种聚氯化铝的氧化铝含量只有 20%~24%,价格为 1 000~1 400 元/t,这也是巩义地区生产的聚氯化铝价格较低的原因。不过,这类产品在部分地区的污水处理效果反而较好,只是产生的污泥量较大。

2.2 新国标的实施对生产工艺的影响

新标准实施后,95% 的采用铝矾土两步法的企业将不得不采用氢氧化铝和铝酸钙酸调整两步法,需对原料、技术路线及生产设备进行大幅调整。

目前氢氧化铝有两种,一种为常规的氢氧化铝,另一种是山东铝业(淄博)和中州铝业先后开发的易溶氢氧化铝。常规氢氧化铝可以用过量的盐酸反应,温度为 100 ℃,如果使用低铁盐酸,则得到无色的氯化铝溶液。这种溶液可采用其他方式提

高盐基度,最典型的是用常规的铝酸钙调整盐基度,但是常规的铝酸钙常含有铁离子,提高盐基度后铁离子的浓度 $>1\,000\text{ mg/L}$,溶液带有淡黄色;如果浓度更高,则溶液成为棕红色。

使用常规的铝酸钙很容易调整盐基度,但是必须慎重选择铝酸钙。铝酸钙由青石(碳酸钙矿石)和铝矾土混合烧结而成,然后经过球磨,得到 $100\sim 200$ 目的粉体。在矿石铝矾土和青石中都含有一定量的重金属(如铅、铜等),在粉碎加工过程中也会引入铬等重金属。因此选择铝酸钙必须十分慎重,否则会使形成的聚氯化铝溶液的铅、铬等超标;即使有些产品完全无色透明,也会有重金属的超标问题。目前也有企业采用铝酸钠溶液调整盐基度。由于铝酸钠是由氢氧化铝和氢氧化钠生产而来,因此不会引入重金属,同时可以保持产品为无色透明。如果采用轻质碳酸钙调整盐基度,也能得到无色透明的聚氯化铝溶液。

国内部分企业尝试采用白色氧化铝和轻质碳酸钙为原料生产铝酸钙,然后将这种铝酸钙直接与盐酸反应,就可以得到无色透明的聚氯化铝液体,而且其盐基度可调。也可以调整由氢氧化铝(常规氢氧化铝或者易溶氢氧化铝都可以)与盐酸反应形成的氯化铝溶液的盐基度,获得透明的溶液。这样获得的聚氯化铝的铁离子含量为 $50\sim 100\text{ mg/L}$,重金属含量在 5 mg/L 左右,完全达到饮用水用聚氯化铝的新标准,同时采用这种工艺几乎可以避免产生大量的废渣,不会带来二次污染问题。目前,高纯铝酸钙的价格基本上是常规铝酸钙价格的两倍多,但是随着国家饮用水用聚氯化铝标准的日益严格和监管力度的加大,采用易溶氢氧化铝和高纯铝酸钙将成为一种趋势。

2.3 新国标的实施对当地环境的影响

除重金属问题外,采用铝矾土轻烧料生产聚氯化铝会产生大量废渣。轻烧料氧化铝和氧化铁总含量一般不会超过 40% ,因此提取氧化铝后,仍然有 $50\%\sim 65\%$ 的废渣。上海周边省市对环保的要求日益严格,废渣处理成本难以承受,这也是这一区域率先采用氢氧化铝生产的一个重要原因。

河南巩义和山东淄博地区有丰富的低品位铝矾土资源,可以生产大量的轻烧料;同时,这两个区域有大量的副产酸资源,且废渣的处置成本较低,这也是当地大量使用铝矾土轻烧料的一个重要原

因。以往这些废渣主要是填埋处理,最近巩义地区不再允许填埋,必须进行资源化。在目前国家对环境监管日益严格和巩义市定位为旅游城市的前提下,散乱的聚氯化铝生产企业不得不进入工业园区,以强化对污染物的控制。近期当地环保部门要求处置和资源化这部分工业废渣,导致聚氯化铝的生产受到很大影响,使得国内混凝剂价格急剧攀升,且货源紧张。而利用工业氢氧化铝和铝酸钙这一常压生产工艺,不仅便于大批量生产,同时减轻了生产企业的废渣处理压力,将固体废弃物的产生量降低了 90% 。即使产生了少量废渣,也可以进一步加工成新的水处理剂,从而避免废渣的产生。

巩义市是我国最大的聚氯化铝生产基地,每年为全国输出约 $200\times 10^4\text{ t}$ 产品,有70多家混凝剂生产企业,更有超过4 000人的销售人员或代理团队。但是低价竞争、资源过度消耗、高能耗、高污染等因素限制了整个行业的进一步发展。巩义在为全国的绿色发展,尤其是水处理行业的发展作出突出贡献的同时,其自身却付出了较大的环境污染的代价。最近,得益于国家严格控制大气污染的大环境和“煤改气”的政策调整,巩义政府借助于新国家标准的实施,希望尽快改变这种不可持续的发展模式,在提升产业技术水平的同时,引导企业向水处理的上下游发展,从而利用水处理剂的优势获得更大的服务和价值空间。在这方面,江苏、广东的几个水处理剂生产企业的成功转型就是非常好的案例。

3 国家标准与监管

3.1 国家标准的制定

目前,我国混凝剂国家和行业标准均由国家标准委化工标准委员会负责制定,混凝剂的生产许可证由省级卫生防疫站负责监管生产和颁发生产许可证。卫生防疫部门负责产品质量的监督,但对生产的全过程并没有严格监督,只是测定混凝剂样品达到国家标准即为合格。目前聚氯化铝的国家标准中,GB 2020有11项指标,如果选择合适的原料和工艺完全可以达到新的国家标准。根据前面的生产工艺分析,就可理解在新的标准中规定“生产聚氯化铝的盐酸应该采用工业合成盐酸,含铝原料应以工业氢氧化铝为主要含铝原料”的限定意义。

混凝剂标准的制定者往往来自生产企业和对生产工艺更为熟悉的研究人员,对生产过程中的质

量和过程控制更为熟悉,因此在今后的产品监督方面,建议卫生防疫部门与标准制定部门能够联合协作,引导这一行业的健康发展。

3.2 产品质量的监管

新国标明确了生产饮用水用聚氯化铝必须以工业合成盐酸为原料,使用任何其他副产酸为非法。这一限定的目的,是严格禁止由副产酸生产的产品进入饮用水行业。因此建议采购饮用水用聚氯化铝产品的企业,在检验产品质量的同时,要求生产厂家提供生产聚氯化铝的盐酸和氢氧化铝的批号和质检单,确保是该批次的合成盐酸和氢氧化铝用于相应批次的聚氯化铝的生产,尤其是通过中间商采购的企业必须这样做,从而使得生产产品的质量具有可追溯性,防止伪劣产品进入饮用水行业。在这方面,上海水务局做得非常好,对生产企业进行严格监督,保证饮用水处理药剂的质量。

国内很多企业自己不生产饮用水用聚氯化铝,但是这些企业却有饮用水用聚氯化铝的销售许可证,这就为企业采购不合格产品进入饮用水行业埋下重大的隐患。有些产品可能测定结果是达到国家标准要求的产品,但使用的可能是不符合国家标准规定的原料生产的产品。目前,代理饮用水用混凝剂的企业在市场上销售产品的比例非常高。尤其是很多中小型水厂,往往通过代理商采购,而不是通过生产商直接供货。另一方面,卫生防疫部门缺乏对代理商的监管,也带来了很大的隐患。

混凝剂在水处理成本中所占比例相对较小,一般在5%以下,但是发挥的作用却是无法替代的。需要说明的是,上述计算没有包含企业的无形成本,如销售、管理和研发成本,以及一些地方对企业收取的各种费用。同时,也没有包含从生产企业到用户之间的运输费用。另外,因地区不同,原料成本尤其是盐酸成本价格差别较大。最近,我国盐酸和氢氧化铝的价格都处于历史高位。因此,聚氯化铝的价格也相对处于高位。目前北京和上海自来水公司采购液体聚氯化铝的价格均在1100元/t以上。这保证了生产企业一定的利润,有利于企业的良性和可持续发展。我国很多中小企业水厂,为了降低水处理药剂的成本,一味压低聚氯化铝的价格完全不利于企业发展。如果无法保证企业的利润

或者企业的生存,生产企业便以次充好,以不合格产品冒充合格产品。以副产酸代替合成酸,以低质量标准的铝酸钙冒充高质量的产品,从而使得进入饮用水行业的产品无法达到国家新标准要求的质量水平。当然也有部分企业,故意以次充好以获得更大的利润,国家应当加大监管和处罚力度。

4 聚氯化铝发展的趋势与评价

聚氯化铝是我国过去40多年中发展起来的一个特色产品。与其他国家相比,聚氯化铝在技术和原料方面都有很大的优势,基本满足了我国饮用水和污水处理的要求。为了这一行业的可持续发展,无论是生产者、销售者还是终端的用户,都应该负起自己的社会责任,推动这一行业的健康发展。

目前我国水处理行业正经历快速的融合发展过程,部分大的上市公司也在谋求向水处理化学品行业延伸,这也为水处理药剂行业的兼并、重组以及技术和市场的提升提供了良好的机会。因此,未来五年也是这一行业发生巨变的阶段,只有抓住这种机会,行业和企业才能走上可持续发展的道路。

对于我国混凝剂行业的发展,国家应该在工业和卫生两个主管部门间建立良好的合作机制,共同推动涉及饮用水安全的净水材料国家标准的制定;同时应该因地制宜,制定适合我国国情的国家和行业标准,让人民群众获得安全的饮用水的同时,引领行业的快速健康发展。

参考文献:

- [1] 李风亭,陶孝平,高燕,等. 聚合氯化铝的生产技术与研究进展[J]. 无机盐工业, 2004, 36(6): 4-6,9.
LI Fengting, TAO Xiaoping, GAO Yan, et al. The preparation and recent research progress of polyaluminium chloride [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2004, 36(6): 4-6,9 (in Chinese).

作者简介:李风亭(1963-),男,山东济南人,博士,教授,兼工业水处理学会副主任和水处理化学品标准委员会副主任委员,主要从事水处理化学品研究,主持我国混凝剂国家标准的修订和制定工作。

E-mail:fengting@tongji.edu.cn

收稿日期:2020-09-07

修回日期:2021-02-09

(编辑:丁彩娟)