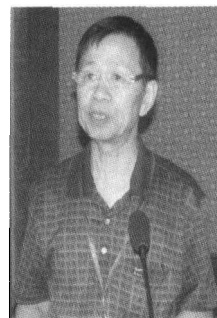


化工在水处理中的贡献和地位

严瑞宣

(中国精细化工协会, 北京 100029)



随着人类对自然生态破坏的日益加剧和人们环保意识的提高, 社会对化工企业的偏见也日见加深, 对化学品的恐惧, 对化工污染的担忧, 在政府和老百姓两个层面都引起了极大的关注。各地方政府采取了很多措施, 来限制化工项目的立项, 全国也关闭了成千上万的化工厂。这里有可喜的进步, 同时也有值得我们化工行业担忧的因素。

的确, 由于长期重视发展, 而忽略了环境保护, 化工行业也与其他行业一样, 对环境造成了污染。废水、废渣、废气污染了我们的河流水体, 毒化了周围的空气, 破坏了原本美丽的环境。我们应该接受这个教训, 一丝不苟地抓好环保工作, 使化工企业成为具有高度社会责任感的企业, 成为受周围老百姓欢迎的企业。

同时, 我们也应看到, 环境保护这个伟大的现代人类系统工程, 没有化工的贡献是不可能完成的。化学工业在环境保护中起到独特的不可或缺的作用, 这不仅是因为化工行业本身的环保是这个系统工程的一部分, 更由于化工技术、化工产品是环保工程的主力军。从这个意义上说, 没有了化工也就没有了环保。

我们仅就水处理来看一看我们化工的贡献。水处理包括污水处理、饮用水处理、冷却水处理、锅炉水处理、高纯水水处理等。水处理无非是工艺技术、药剂材料、设备及服务, 还有分析检测。而这一切都是离不开化工产品和化工单元技术的。

水(江、河、湖、库)到饮用水的处理中, 以去除表水中的固体物如泥沙等, 自来水的浊度达到 1 度是国际饮用水的标准。

絮凝剂大多是无机高分子, 比较常用的是聚合氯化铝, 它比无机低分子的三氯化铁、硫酸铝效果要好, 而且用量低, 无腐蚀。

絮凝剂主要是聚丙烯酰胺, 它的用量小, 可以小到 1mg/L 以下, 比无机絮凝剂小 10~20 倍, 因而不会增加污泥的数量。国外使用的聚丙烯酰胺都是特定的饮水级, 游离单体含量在 0.04% 以下。我国没有法定饮水级产品, 但在黄河、长江汛期时, 由于江水急剧变混, 只好用工业聚丙烯酰胺来救急。此外, 聚二烯丙基二甲基氯化铵作为絮凝剂也可以用于饮用水处理。

最合适的用法是将凝聚剂和絮凝剂联合使用, 先加凝聚剂以中和颗粒电荷, 再加絮凝剂以架桥沉降, 两种药剂的用量都可以比单独使用时低, 在经济上最为合算。当然, 所用的聚丙烯酰胺应为饮水级的, 目前北京天使公司已有了这类产品供应。

1 化工产品和材料在水处理中的应用

由于全球缺水, 加上水污染日趋严重, 水处理的重要意义已是不言而喻的常识, 而水处理对节能、节材及保证现代工业的高效、连续、安全生产的作用还不为所有人认识。

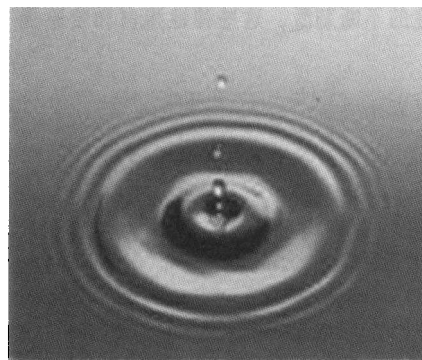
所谓水处理是指: 饮用水处理、下水(废水、污水)处理、中水处理、冷却水处理、高纯水处理、锅炉水处理、工艺水处理(包括油田、采煤、化工、制糖的工艺水处理)等, 下水处理中分为城市废水处理

和工业污水处理。

水处理是把混浊的水变成清水, 把有毒有害的水变成无毒无害的水, 把不可以直接使用的变成可以在各种工艺条件下使用的水。为此, 要求水处理要固液分离, 去除毒物、有害物和杂质, 阻垢缓蚀, 杀菌灭藻。添加的水处理化学药剂如凝聚剂、絮凝剂、螯合剂、阻垢剂等都是主导品种, 缓蚀剂和杀菌灭藻剂虽然还是辅助组分, 但也是今后作为主剂的发展方向之一。

1.1 在饮用水处理中的应用

大量的凝聚剂和絮凝剂用于从地表



收稿日期: 2008-06-05

作者简介: 严瑞宣, 男, 教授级高级工程师, 中国精细化工协会副理事长兼秘书长、全国功能高分子行业委员会理事长。出版专著多部。

目前,低温、低浊的饮水处理是比较困难的技术难题,还有饮水中铝离子的后移等问题也不容忽视。当然还有一些问题,如氯气杀菌是普遍采用的,在有机物含量很高的原水中使用氯气,会生成致癌物质氯苯吡。如果先用凝聚剂和絮凝剂降低有机物含量后,再用氯气杀菌,将较为安全。

1.2 在废水、污水、中水处理中的应用

在废水、污水、中水处理中,水溶性高分子主要用于固液分离、去除有毒有害物质,大多以凝聚剂、絮凝剂、污泥脱水剂和螯合剂的身份出现。常用的凝聚剂有聚合氯化铝和聚合硫酸铁,絮凝剂有聚丙烯酰胺(分子量为1000万,以阳离子型为主)、三聚氰胺甲醛树脂(兼有脱色效果)、聚丙烯酸(高分子量,主要用于固体粒子带阳电荷的污水),污泥脱水剂是阳离子型聚丙烯酰胺(目前污泥脱水剂的主角,有干粉状、油乳液状两种类型),螯合剂是壳聚糖等,可以除铜、铬。

有机絮凝剂的发展有向超高分子量即1000万以上发展的趋势,但目前场合则相反,如发酵液的预处理和产品提纯中(细胞液分离、细胞残骸絮凝和蛋白质沉降)越来越趋向使用低分子量絮凝剂。

1.3 在冷却水处理中的应用

冷却水占全部工业用水的70%~80%,节约冷却水是工业节水的重点。使用循环冷却水是大势所趋,但循环水有3个弊端:结垢、腐蚀、菌藻滋生,如不采取对策,将会造成冷却水系统严重结垢而堵塞,严重腐蚀而使管道穿孔,严重的菌藻粘泥堵塞管道、促进腐蚀。因此,循环

冷却水必须添加阻垢分散剂、缓蚀剂及杀菌灭藻剂,它们对提高循环水浓缩倍数、保证工业生产的连续、高效、安全是不可缺少的。常用的阻垢分散剂全部是水溶性高分子,产品和主要用途见表1。它们都是低分子量的水溶性高分子,分子量在6000以下,一般为2000~5000。它们的阻垢机理为螯合、分散、晶格歪曲。

缓蚀剂大多不是水溶性高分子,而是无机化合物如锌盐、磷酸盐(也有有机磷酸盐)、钼酸盐。铜的缓蚀剂主要用苯并三氮唑、甲基苯并三氮唑、巯基苯并噁唑等。随着环保限制的严格,限磷限锌的要求促使人们寻找更为环保的缓蚀剂。

最近,水溶性高分子缓蚀剂方面的研究受到重视,如丙烯酸-丙烯酰胺-丙烯酰吗啉共聚物、丙烯酸-乙烯基磺酸-丙烯酰胺共聚物、丙烯酸-乙烯基磺酸共聚物已见诸专利报导,但未见大面积工业应用。因为聚合物处理是水处理中的发展趋势,而且聚合物缓蚀剂具有良好的成膜作用,有掩蔽金属表面的作用,降低腐蚀性。

用水溶性高分子作杀菌剂,目前只有聚季铵盐使用较多,但效果还不及常用的卡松、洁尔灭等,研制更好的聚合物杀菌剂尚需努力。

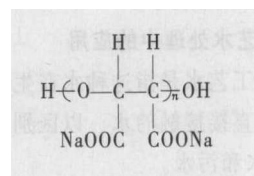
采用水溶性高分子作阻垢分散剂、缓蚀剂、杀菌灭藻剂即成为聚合物系处理方案,如果成功,将成为铬系、磷系之后最大的水处理技术突破点。

随着可持续发展战略的提出和实施,绿色水处理剂的理念促使人们开发

出一些环境友好的水处理剂,其中包括水溶性的聚环氧琥珀酸和聚天冬氨酸。

聚环氧琥珀酸(PESA)是由顺酐在碱水中生成顺丁烯二酸钠,在催化剂作用下生成环氧顺丁烯二酸钠,在引发剂作用下生成聚环氧琥珀酸钠,它在高硬度水中具有优良的阻垢性能。

聚天冬氨酸(PASP)是为数不多的绿色聚合物。它是由反丁烯二酸在酶作用下生成L-天冬氨酸,再缩聚生成聚琥珀酰亚胺,水解得聚天冬氨酸。它是可以完全在短期内自然降解的化合物,并且具有优良的阻垢和缓蚀性。它的开发获得了美国总统的绿色化学奖。



聚环氧琥珀酸钠

1.4 在高纯水处理中的应用

目前,高纯水均采用物理方法进行处理,即电渗析和反渗透方法。在处理中,由于浓水端结垢,会大大破坏制水工艺的参数而影响系统有效运行。因此,需要加入阻垢分散剂,这类阻垢剂目前大多数由国外进口,这并不是国内技术落后,而是商业运作的问题。进口产品大约在5万元/t以上,如果国产,不会超过1.5万元/t。阻垢分散剂属于水溶性高分子,大多为丙烯酸特种共聚物。

除了阻垢分散剂外,在清洗反渗透膜时,还需要用到杀菌灭藻剂和分散螯合剂,分散螯合剂也是水溶性高分子。

1.5 在锅炉水处理中的应用

锅炉是将水变成蒸汽的设备。水在变成蒸汽过程中,锅炉中的水浓缩10倍以上,其中的有害物质如钙、镁、磷离子浓度也会因浓缩而沉积出来形成水垢。常用方法是炉外处理,即使用离子交换树脂或电渗析、反渗透将有害离子去除。这在高压或超高压锅炉水处理过程中是成熟的方法,但是全国有超过60万台小锅炉,压力在5kg/cm²、处理量为2t/h以

表1 常用的阻垢分散剂及其用途

阻垢分散剂	作用
聚丙烯酸	阻CaCO ₃ 垢
丙烯酸-马来酸共聚物	阻CaCO ₃ 垢
聚马来酸酐	阻CaCO ₃ 垢、耐高温
丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物	阻CaCO ₃ 、Ca ₃ (PO ₄) ₂ 垢
丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸羟乙酯共聚物	阻CaCO ₃ 、Ca ₃ (PO ₄) ₂ 垢
丙烯酸-AMPS共聚物	阻CaCO ₃ 、Ca ₃ (PO ₄) ₂ 垢,耐铁离子,分散效果好

下的锅炉采用离子交换树脂,操作不便,管理跟不上,同时离子交换树脂再生会造成污染。可以采用炉内处理,即将阻垢分散剂加入补水中,用量在 2mg/L 以下即可阻止结垢,让成垢物质在排污水中排出。这类阻垢分散剂应耐高温,常用的是马来酸酐。

在锅炉水处理中还有除氧剂,过去常用水合肼,因其有致癌性而不受欢迎,有专利报导可以使用水溶性的聚合肼,也有除氧效果。

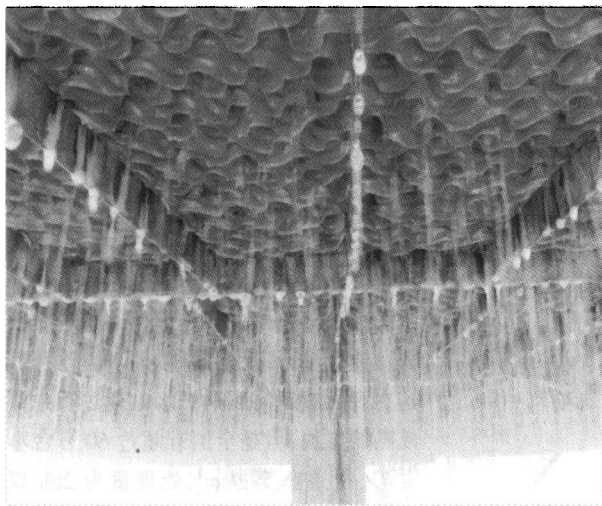
锅炉的清洗(或酸洗)是锅炉检修中不可缺少的,清洗所用的药剂包括螯合剂、除垢剂、分散剂,也离不开水溶性聚合物,如聚丙烯酸等。

1.6 在工艺水处理中的应用

所谓工艺水是指这种水在生产中与工艺物质直接接触的水,以区别于冷却水、锅炉水和污水。

现在我国采油中的水分已达到 85% 以上,有的甚至达 95% 以上,油井打出 100t 油有 80~95t 是水。如果不将这样大量的水回用,不将油中的水降至合适的含量,将会造成大面积的污染和后加工的极大困难。因此,油水分离剂的开发极为重要,尤其在三次采油工艺普遍推广以后,水中含有大量(约 30~50mg/L)聚合物,这些具有表面活性的聚合物使水油界面更为模糊,油水更难分离。

水溶性聚合物在油水分离中可以起到促进分离加快、降低油中含水量、降低水中含油量的作用,主要品种有特种聚



序号	化工单元名称	主要作用
1	凝聚-絮凝过程	固液分离
2	化学沉淀	将可溶物通过化学反应变成不溶物除去
3	气浮	除去固体微粒
4	过滤	用设备(过滤器)去除固体杂质
5	离心过滤	用离心方法去除固体杂质
6	流态化	流态化以增加反应活性和提高转化率
7	电解	电化学方法去除有害物质
8	膜分离	反渗透原理去除杂质
9	吸附	通过吸附剂吸附杂质
10	离子交换	用离子交换树脂除去杂质
11	氧化还原	用氧化-还原反应除去有害物质
12	中和-脱盐	用中和方法脱除盐类
13	气液质量转移	气液接触实现有害物的转移和去除
14	液-液萃取	采取萃取方法将有害物从一种液体转移至另一种液体
15	生化过程	用细菌的生化作用去除有毒、有害物
16	杀菌工艺	用杀菌剂或其它方法去除水中有害微生物、菌藻粘泥等
17	水质稳定技术	防止水的结垢和腐蚀

丙烯酰胺等。

油水分离以后的水变成油田废水,还要进行处理,进一步分离水中油。此时添加的油水分离剂也是水溶性聚合物,只是品种不同而已。

氯碱工业中的电解盐水也有澄清问题。目前已普遍使用水溶性聚合物作为澄清剂,主要品种为聚丙烯酸。

采煤工业的洗煤需要大量水,水中含有大量的煤末,如不加以沉降,则将污染环境,不利回用。因此,它是聚丙烯酰胺的大用户之一。所用的聚丙烯酰胺应为高分子量、阴离子型产品。

在制糖工业的熬糖过程中会有大量磷酸盐从水中析出而沉降在锅壁上,影响传热,清除很难,如果加入聚丙烯酰胺共聚物,就可以阻止结垢。

此外,过滤材料、膜材料、填料也大多是化工产品。

2 化工技术在水处理中的地位

水处理技术很多,根据水用户的情况和要求不同工艺技术五花八门,但归纳起来有 17 类技术,详见表 2。

由此可见,化工行业应该是对污水、原水、冷却水等水处理技术非常熟悉而不难精通的行内技术。

3 水处理行业的现状与发展前景

如果单计算水处理药剂、水处理材料,全国水处理市场大约在 300 亿元左右。目前的水处理公司大约有 1000 多家,其中国外的公司有 10 多家。

水处理技术的发展趋势是零排放技术、绿色水处理技术(如无磷低磷水处理剂、生物质再生原料制剂)、电脑在线控制水处理技术和生物高效水处理技术。水处理行业的发展趋势是由单一技术向组合技术发展和由单一处理向综合治理发展。