

利用煤矸石制备聚合氯化铝净水剂的研究

李建渠, 李灵芝

(广东省韶关学院化学与环境工程学院 韶关 512005)

摘要: 以粤北地区煤矸石为原料, 研究了制备聚合氯化铝(PAC)的可行性, 考查了煤矸石的活化条件、盐酸浓度、浸出温度、酸浸时间、矸粉投加比对氧化铝浸出率及碱化度的影响, 提出了最佳工艺条件, 制备的PAC具有良好的絮凝作用。

关键词 煤矸石; 聚合氯化铝; 净水剂

随着工业的飞速发展和农村城市化水平的不断提高, 今后几年供水紧张和受污染水净化处理将成为我国乃至世界面临的主要问题之一。据国家环保局统计, 我国人均水量 2330m^3 , 仅占世界人均值的 $1/4$, 我国既是一个缺水大国, 又是一个污水排放大国^[1]。因此, 净化水源水、处理和回收废水, 开发生产各种净水剂是一项重要而迫切的任务。另一方面, 我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国, 煤矸石排放量达到原煤产量的 30% 左右^[2]。2005 年前粤北地区的煤产量为 400 万吨, 煤矸石排放量约为 100 万吨以上。煤矸石是一种可利用资源, 含有 $20\%\sim 40\%$ 的 Al_2O_3 , 因此用酸溶法提取其中的铝在数量上是有保障的^[3]。本文利用粤北煤矸石为原料, 提出了最佳工艺条件, 研制出了工艺简单, 操作方便, 处理效果好的净水剂。这样既消除污染, 变废为宝, 又具有一定的经济效益、社会效益和环境效益。

1 实验部分

1.1 实验原理

焙烧: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{r} - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

溶出: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

盐基度调整: 盐基度调整是缩聚反应。在溶液中加入碱, 先是 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的一个水被羟基取代, 发生桥联生成 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, 然后进一步聚合生成二聚体、三聚体, 最后生成多聚体, 并在 Cl^- 存在下发生重聚合反应, 得到碱式聚合氯化铝。反应如下:

$2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{Cl}_5 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O};$

$[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{Cl}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n} + \text{CaCl}_2;$

$m[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}] + m\text{XH}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}\text{X}(\text{H}_2\text{O})]_m$

(其中 $1 \leq n \leq 5$, $X \leq 10$, $m \leq 10$)

酸浸是制取聚合氯化铝工艺的主要环节, 浸出质量直接影响到原料的耗量和浓缩效益。

1.2 实验仪器和药品

仪器: KXX-4-13A 箱式电阻炉、DJ 型精密定时调速 40W 电动搅拌机、DKS-24 型不锈钢新型电热恒温水浴锅、JW-1 型固体样品粉碎机、SHB-D 型微型循环水真空泵、分析天平等。

原料和试剂: 煤矸石、盐酸、氨水、PAN 指示剂、 CuSO_4 标准液、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、EDTA 标准液、NaF、HAC-NaAC 缓冲液

1.3 实验步骤

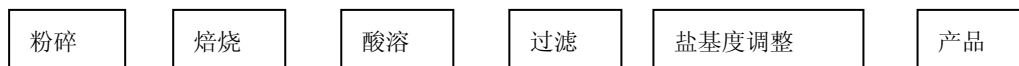
粉碎焙烧: 将煤矸石经烘干处理后, 破碎, 置于马弗炉进行焙烧, 温度控制在 $600\sim 800^\circ\text{C}$, 焙烧 4 小时。

细碎酸溶: 将焙烧后的煤矸石粉碎至 60 目左右, 在装有电动搅拌机、温度计、冷凝器的 500ML 三口烧瓶中, 将浓度为 20% 的盐酸按一定配比与煤矸粉混合, 加热搅拌, 温度控制在 100°C 左右, 并控制反应时间为 2 小时之内。

1 过滤: 待反应完成后, 将混合物倒入烧杯中, 沉降, 然后过滤得到滤液。

调整盐基度: 在滤液中加碱, 搅拌至完全溶解, 熟化 1h, 即得液体产品。

1.4 工艺流程



2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对铝浸取率的影响

焙烧的作用主要是使原料脱水、脱碳、破坏其内部分子结构，形成游离状态的 Al_2O_3 和 SiO_2 无定形混合物，焙烧后的熟料，形成无数的微孔，具有很大的活性表面，有利于提高浸取率。

在不同的温度下，煤矸石中铝的浸取率如图 1。

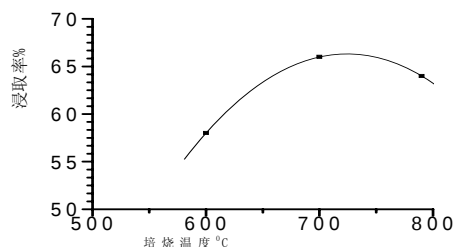


图 1 焙烧温度对浸取率的影响

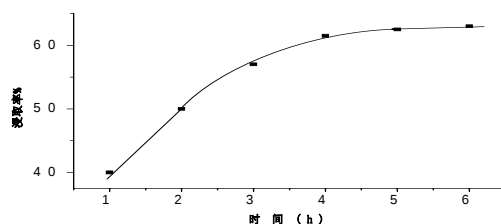


图 2 焙烧时间对浸取率的影响

由图 1 可知，浸取率随着温度的升高增加，煤矸石在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 脱水，逐步形成在酸中具有一定化学活性的高岭石，温度在 750°C 时，氧化铝转变为活性较强的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸取率达到 62%，温度继续增大， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐转化为活性较低的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，浸取率显著降低，因此焙烧温度一般控制在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内，最佳焙烧温度为 750°C 。

2.2 焙烧时间对铝浸取率的影响

图 2 看出，在 750°C 时，焙烧时间超过 4 小时后，浸取率变化趋于平缓。而且焙烧时间越长，耗能越多，成本越高，因此选择 4 小时左右。

2.3 盐酸浓度对铝浸取率的影响

煤矸石在 750°C 温度下焙烧 2 小时，用不同浓度的盐酸浸取，测定浸取率，见下图 3。

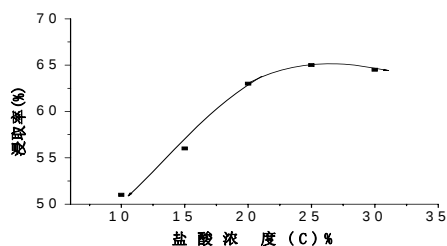


图 3 盐酸浓度对铝浸取率的影响

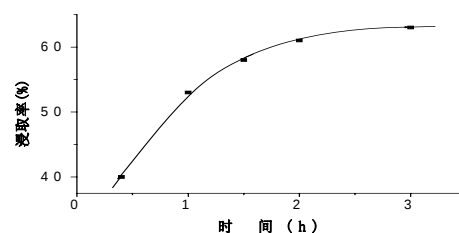


图 4 浸取时间对铝浸取率的影响

由图 3 可知，盐酸浓度低，反应慢，浸取率低；酸的浓度增大，浸取率提高，当盐酸浓度达到 20% 时浸取率变化趋于平缓。但盐酸浓度过高，反应过程中容易挥发，不仅污染环境，又浪费。20% 的盐酸的浸取效果较理想，所以选用 20% 的盐酸最适宜。

2.4 浸取时间对铝浸取率的影响

图 4 看出，在温度一定的条件下，随着浸取时间的增加，有利于浸取率的提高，但时间过长会降低设备生产能力，而浸取率的增加并不明显，在经济上不合算，所以从实际生产的角度考虑，一般控制在 1.5~2 小时。

2.5 浸取温度对铝浸取率的影响

温度升高，浸取率也随之升高，但同时盐酸的挥发也更严重，考虑到系统压力、操作环境以及生产成本等因素，将反应温度控制在 105°C 左右，因为 20% 的盐酸的沸点是 108.58°C 。

为了方便实验室操作，在实验中采用沸水浴。

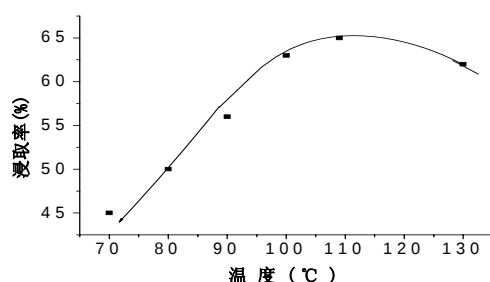


图 5 浸取温度对铝浸取率的影响

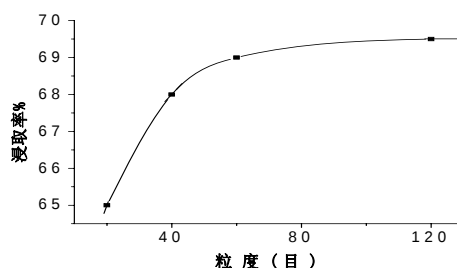


图 6 粒度对铝浸取率的影响

2.6 粒度对铝浸取率的影响

图 5 看出，煤矸粉粒度越小，反应的总表面积越大，可以提高浸出速度，但粒度过小，又会使溶液粘度增大，导致扩散阻力增大，液渣不易分离，同时破碎设备所消耗的电能大大提高，综合几方面的因素，实际生产上控制粒度在 60 目。

3 结论

以煤矸石为原料，研究了制备聚合氯化铝净水剂最佳工艺路线，在焙烧温度 750℃、焙烧时间 4h、盐酸浓度为 20%、酸浸温度 100℃、酸浸时间 2 小时、固液比 1: 10、碱化度 70% 时，制得的 PAC 具有良好的絮凝作用。

参考文献

- [1] 赵志曼等. 以市场为导向 走煤矸石深加工之路[J]. 中国资源综合利用, 2003, 10(2): 6~10
- [2] 王振成. 固体废物处理及利用[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1987: 16-18
- [3] 王东升, 韦朝海. 无机混凝剂的研究及发展趋势[J]. 中国给水排水, 1997, 21 (5): 36-38
- [4] 江洪清. 煤矸石对环境的危害及其综合治理与利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003, 18 (3): 25-27
- [5] 李凡修, 陈武. 聚合氯化铝制备技术研究现状和进展[J]. 化学工程师, 2002, 26(5): 36-37