

利用坡缕石酸活化废液制备聚合氯化铝铁

马步春, 彭书传, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:坡缕石粘土生产活性白土的过程中产生的酸化废液会对环境造成严重污染,利用此废液,通过加入浓碱在一定条件下聚合制备了聚合氯化铝铁,最佳聚合 pH 值为 4.0,所得产品基本符合 GB15892-2003 水处理剂国家标准。混凝实验结果显示,在 480 mg/L 的投药量下聚合氯化铝铁对自配水的浊度去除率最高可达 98.3%,且适应的 pH 值范围较宽,处理效果优于其他常用絮凝剂。

关键词:坡缕石;废酸液;聚合氯化铝铁(PAFC);絮凝

中图分类号:P579.X75

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2008)01-0072-05

The preparation of polymerized aluminum-ferrum chloride with wastewater of palygorskite clay acid activation

MA Bu-chun, PENG Shu-chuan and CHEN Tian-hu

(College of Resources and Environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The wastewater of palygorskite clay acid activation causes serious environmental pollution during the production of fuller's activated earth. Such waste water was used by the authors to prepare polymerized aluminum-ferrum chloride (PAFC) through the addition of high concentration of alkali under certain conditions. The optimal pH in the process of the preparation of PAFC was 4.0, and the product obtained can basically meet the State Water Treatment Agent Standard of GB15892-2003. With the addition amount of 480 mg/L of PAFC, the removal rate of turbidity reached 98.3% for the synthetic water, and the operation could be adapted to a relatively wide pH range, suggesting that the treatment effect is better than that of the other commonly-used flocculants.

Key words: palygorskite; wasted acid; polymerized aluminium-ferrum chloride(PAFC); flocculate

聚合氯化铝铁(PAFC)是氯化铝、氯化铁通过水溶液中的羟基架桥而形成的一种无机高分子絮凝剂,以长链为基本结构,具有多种聚合态,在其分子中分子长链以弯曲、扭绞部分成环,在链链之间、面面之间以某种形式的键连接,由链接重复有序排列而成高分子,构成复杂而有序的结构(吴钧等,1992)。它既具有聚合氯化铝的优良絮凝性能和强大的电荷中和作用,又具有氯化铁的吸附性强、沉淀速度快的特性,因此,主要用作絮凝剂,也可用于净

化饮用水和给水的特殊水质处理,还可以用于生活污水、工业废水的处理(田宝珍等,1998)。近年来,已有人用多种工业废渣及含铁废酸制备出聚合氯化铝铁,如铝土矿(王根礼等,2003;张占梅等,2006)、硫铁尾矿(刘建等,2001;李智等,2004)、煤矸石(高宝玉等,1996)、粉煤灰(郭海筠等,2001)、高岭土(李益善等,2001)、高碳石墨生产废酸(张思敬,2004)、盐酸酸洗液(欧阳敏等,2003)等,但用坡缕石酸化废液制备聚合氯化铝铁还未曾有报道。

收稿日期:2007-07-05;修订日期:2007-10-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40672027);安徽省自然科学基金资助项目(070415215)

作者简介:马步春(1982-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术,通讯作者:彭书传(1964-),男,教授,E-mail:scpeng@vip.

坡缕石是一种层链状富含镁铝的硅酸盐矿物,具有特殊的结构、形态、物理化学性质,应用十分广泛。目前对坡缕石进行酸化处理制备活性白土是坡缕石最主要的应用之一(陈天虎等,2004b),但由于利用坡缕石生产活性白土过程中耗水量大,生成大量的酸化废液,导致出现严重的环境问题。目前国内众多学者对坡缕石的酸活化机制做了大量的研究(Barrios *et al.*, 1995; 易发成等, 1996; 蔡元峰等, 2003; 陈天虎等, 2004a),但关于坡缕石酸化废液处理处置的报道却很少,主要是简单通过加碱中和后就直接排放,这种方法不仅浪费资源,而且会产生二次污染。陈天虎等(2003)用坡缕石酸化废液制备 LDH(双羟基氢氧化物)为解决活性白土生产过程中的废水污染提供了一条有效途径,但应用于工业生产还存在技术和经济上的问题,且 LDH 的应用也有一定的局限,所以研究新的废液处理处置途径具有重大的意义和价值。

1 材料与方法

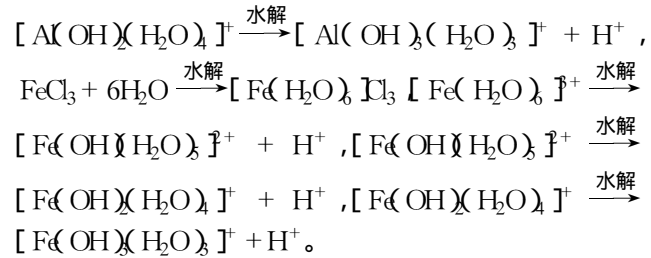
1.1 实验材料

坡缕石采自安徽嘉山县官山坡缕石粘土矿,其矿物组成为坡缕石 90%,蒙脱石 3%,石英和长石约 5%,白云石 2%,化学成分(质量分数)为 SiO₂ 55.65%, MgO 11.17%, FeO 0.24%, Fe₂O₃ 4.34%, Al₂O₃ 8.31%, CaO 0.23%, 烧失量 18.62%, 其他 1.44%(陈天虎等, 2003)。

模拟浊度液:取约 1.500 g(±0.005) 25 目膨润土用蒸馏水稀释到 500 mL,摇匀,静置 30 min 后,用浊度仪测其浊度,读数稳定在 190.0~196.0 之间。

1.2 实验原理

坡缕石的分子式可表示为(Al_{1.1}Fe_{0.4}Mg_{2.8})Si₈O₂₀(OH)₂(H₂O)₄(陈天虎等, 2003),坡缕石用酸化时所含的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 与盐酸反应后以铝盐或铁盐的形式进入溶液中,当溶液的 pH 值大于 3 时,其中的 Al³⁺、Fe³⁺ 会发生水解生成 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 的凝胶状聚合物,此聚合液体在一定条件下熟化,即得液体聚合氯化铝铁产品。这一过程主要可用以下方程表示:坡缕石 + HCl → AlCl₃ + MgCl₂ + FeCl₃ + SiO₂(s) + H₄SiO₄(L) + H₂O, AlCl₃ + 6H₂O $\xrightarrow{\text{水解}}$ [Al(H₂O)₆]³⁺, [Al(H₂O)₆]³⁺ $\xrightarrow{\text{水解}}$ [Al(OH)(H₂O)₅]²⁺ + H⁺, [Al(OH)₂(H₂O)₄]⁺ $\xrightarrow{\text{水解}}$ [Al(OH)₃]_n + H⁺, [Fe(H₂O)₆]³⁺ $\xrightarrow{\text{水解}}$ [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ + H⁺, [Fe(OH)₂(H₂O)₄]⁺ $\xrightarrow{\text{水解}}$ [Fe(OH)₃]_n + H⁺。



1.3 实验方法

1.3.1 聚合氯化铝铁的制备

取一定量的坡缕石酸化废液,缓慢加入一定浓度的 NaOH,调节 pH 值使其聚合,不断搅拌在 90℃ 的条件下反应 5~6 h 后,静置,低温熟化 24 h,得到红棕色粘稠状液体聚合氯化铝铁。实验的主要流程如图 1 所示。

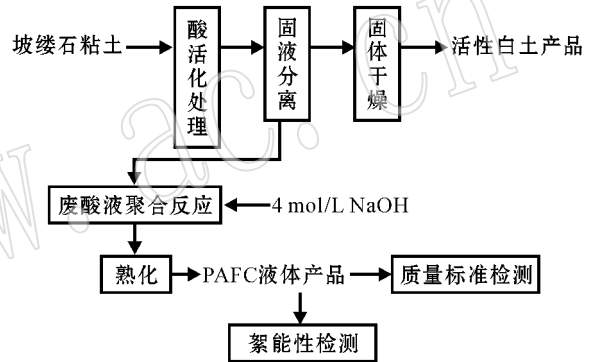


图 1 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram showing the experimental procedure

1.3.2 烧杯混凝实验

取聚合氯化铝铁液体约 2.000 g(±0.005),稀释并用 100 mL 容量瓶定容,摇匀,从中取一定量加入盛有 50 mL 浊度液的 50 mL 烧杯中,把烧杯放在六联搅拌机上,先以 200 r/min 快速搅拌 2 min,再以 30 r/min 慢速搅拌 8 min,静置 15 min 后在液面下 1 cm 处取上清液用浊度仪测其浊度。

1.3.3 测试方法

聚合氯化铝铁质量指标按 GB15892-2003 测试,浊度用 GDS-3C 散射光浊度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合 pH 值的确定

2.1.1 聚合 pH 值对产品盐基度和絮凝效果的影响
盐基度(basicity, 缩写为 B)是影响聚合氯化铝铁絮凝性能的最重要的指标,通常将盐基度定义为

聚合氯化铝铁分子中 OH 与 Al 和 Fe 的当量百分比 (李润生等,2001): $B = [OH] / ([Al] + [Fe]) \times 100\%$ 。通过调节聚合时的 pH 值可获得不同盐基度的产品,图 2 所示为不同 pH 值下聚合氯化铝铁盐基度及对应的絮凝效果的变化关系。从图 2 中可看到随着 pH 值增大,盐基度也进一步升高,这是因为随着 NaOH 的加入,溶液中 OH⁻ 逐渐增多,但当加入过多的 NaOH 后,溶液的碱度进一步增大,会生成 Al(OH)₃ 沉淀,导致聚合产品的盐基度超过 100%,而 pH 值在 2.5~5.0 范围内对应的絮凝效果先升高后降低,在 4.0 时达到最大值,因此,确定制备聚合氯化铝铁最合适的 pH 值为 4.0,此时盐基度为 80% 左右。

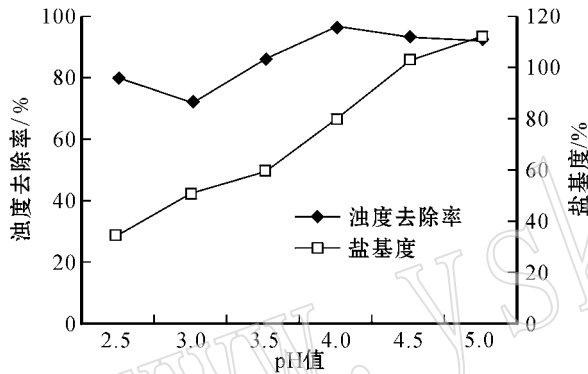


图 2 pH 值对 PAFC 盐基度及絮凝效果的影响
Fig. 2 The influence of pH value on basicity and flocculate effect of PAFC

2.1.2 PAFC 的主要质量指标

实验制备出的聚合氯化铝铁的质量指标如表 1 所示,对照 GB15892-2003 液体聚合氯化铝铁指标,可以看出除 Al₂O₃ 含量稍低之外,其他指标都符合标准。

表 1 产品的质量指标

Table 1 Quality indexes of the product

项目	GB15892-2003 指标	本实验产品指标
相对密度(20℃)	≥1.15	1.21
Al ₂ O ₃ 含量 / %	≥10	≥3.22
Fe ₂ O ₃ 含量 / %	-	≥1.10
盐基度 / %	40~85	80.1
pH 值(1%水溶液)	3.5~5.0	4.6
氨氮(N)含量 / %	≤0.01	0.005
水不溶物含量 / %	≤0.5	0.47

2.2 PAFC 投加量对絮凝效果的影响

分别取按上述方法稀释过的 pH 值为 4.0 的聚

合氯化铝铁 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 和 2.4 mL 进行混凝实验,所得结果如图 3 所示。可以看到,浊度去除率随着投加量的增加逐步增大,当 PAFC 的投加量在 1.2 mL 时,浊度的去除率达到最大值,为 98.3%,但投加量继续加大,去除率反而有降低的趋势,这主要是因为分散在水中的胶体颗粒带有一定的电荷,它们之间的电斥是胶体稳定的主要因素。胶粒表面的电荷值常用电动电位 ξ 来表示,又称为 Zeta 电位。Zeta 电位的高低决定了胶体颗粒之间的斥力的大小和影响范围。一般在天然水中胶体颗粒的 Zeta 电位在 -30 mV 以上,投加絮凝剂后,只要电位降到 -15 mV 左右即可得到较好的絮凝结果。相反,当 Zeta 电位降到零时,反而不是最佳絮凝状态。由此得到 PAFC 对模拟浊度液的最佳投药量为 50 mL 投加 1.2 mL,即 1 L 模拟浊度液需投加稀释后的聚合氯化铝铁液体 24 mL,前文所述配制稀释液的浓度为 2%,由此换算成稀释前液体产品为 0.48 g,即最佳投加量为 480 mg/L。

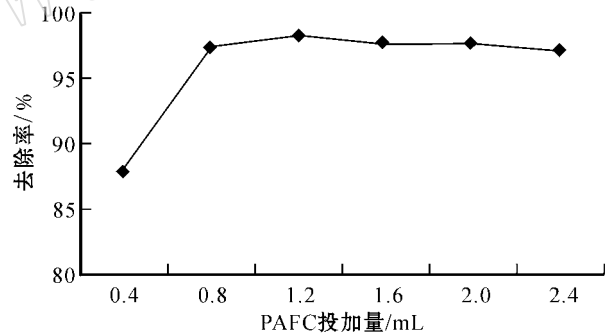


图 3 PAFC 投加量对絮凝效果的影响
Fig. 3 The influence of addition amount of PAFC on flocculate effect

2.3 原液 pH 值对絮凝效果的影响

调节上述所配浊度液的 pH 值分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0,考察原液 pH 值对 PAFC 絮凝效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在全部 pH 值范围内,对浊度都有一个较高的去除率,达到 92% 以上,但在酸性范围内表现出更高的去除率,达到 98% 左右,这表明 PAFC 所适应的 pH 值范围较宽,适合处理各种 pH 值的水质,且在酸性范围内较好一点。

2.4 和常用絮凝剂絮凝效果比较

2.4.1 PAFC 对模拟浊度水的处理

分别取 1.000 g (±0.005) 氯化铁和硫酸铝固体

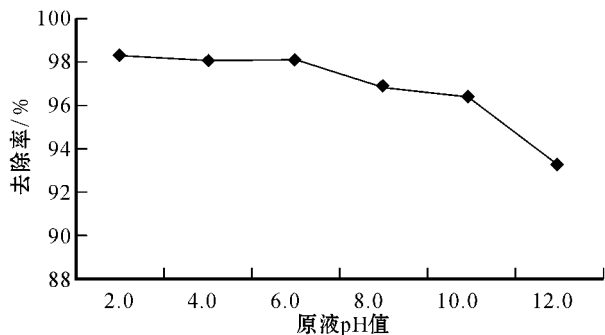


图 4 原液 pH 值对絮凝效果的影响

Fig. 4 The influence of pH values of crude liquid on flocculate effect

稀释到 100 mL 容量瓶中,按前面同样的方法确定它们各自处理模拟浊度液的最佳投药量,并在各自最佳投药量下把它们和 PAFC 相比较,结果如表 2 所示。可以看出,PAFC 比 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对去除浊度有更好的效果,这是因为 PAFC 具有较高的电荷及较大的分子量,容易发挥电中和及粘桥架桥作用且其所含异性电荷粒子的种类少,水溶液中不易形成离子对,PAFC 作絮凝剂时,兼具有 FeCl_3 形成絮体大、沉降快及 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液无颜色的优点,所以 PAFC 是一种较好的絮凝剂。

表 2 不同絮凝剂处理自配水絮凝效果比较

Table 2 A comparison between flocculate effects for dealing with synthetic water with different flocculants

絮凝剂	原液浊度	剩余浊度	实验现象
FeCl_3	192.9	7.2	絮体大,沉降快,溶液有颜色
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	192.9	5.8	絮体少,沉降慢,溶液无颜色
PAFC	192.9	3.0	絮体大,沉降快,溶液无颜色

2.4.2 PAFC 对实际水的处理

实际水取自合肥市南淝河屯溪路桥河段,水的 pH 值为 7.52,浊度为 13.6,按前面同样的方法与 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 做比较,结果(表 3)表明对实际水的处理,PAFC 也表现出较好的效果。

3 经济效益分析

据估算,用坡缕石生产每吨活性白土约产生 6 吨废酸液,每吨废酸液按本研究的方法可制备 0.77 吨液体聚合氯化铝铁,同时比直接中和到中性排放又可节约碱 0.02 吨。坡缕石生产活性白土按每年 1 万吨的规模来算,即会产生 6 万吨废酸液,如制备聚

表 3 不同絮凝剂处理实际水絮凝效果比较

Table 3 A comparison between flocculate effects for dealing with actual water with different flocculants

絮凝剂	原液浊度	剩余浊度	实验现象
FeCl_3	13.6	1.2	絮体大,沉降快,溶液有颜色
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	13.6	0.8	絮体少,沉降慢,溶液无颜色
PAFC	13.6	0.6	絮体大,沉降快,溶液无颜色

合氯化铝铁,可节约碱 200 吨,并制备聚合氯化铝铁液体产品 4.6 万吨。碱按熟石灰计算,目前市场价每吨约 300 元,聚合氯化铝铁液体产品市场价每吨约 850 元,则每年可节约 6 万元,同时获利 3 910 万元。因此,利用坡缕石酸化废液制备聚合氯化铝铁具有较好的经济效益。

4 结论

(1) 实验结果表明利用坡缕石酸化废液可制备新型高效絮凝剂聚合氯化铝铁,且聚合的 pH 值为 4.0 时效果最佳,且产品基本符合国家标准。

(2) 制备出的聚合氯化铝铁较氯化铁和硫酸铝有较好的絮凝效果,兼具有氯化铁和硫酸铝的优点,处理模拟浊度水最佳投药量为 480 mg/L,去除率可达到 98.3%,且适应的 pH 值范围较宽,可应用于实际水的处理。

(3) 利用废酸液制备聚合氯化铝铁,一方面消除了直接排放带来的环境污染,另一方面变废为宝,实现了废物的再利用,且制备聚合氯化铝铁比直接中和和排放消耗更少的碱,这对于提高企业经济效益具有重大的意义。

References

- Barrios M S, Gonzalez L V F, Rodriguez M A V, et al. 1995. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties [J]. Applied Clay Science, 10 (3): 247~258.
- Cai Yuanfeng and Xue Jiyue. 2003. Dissolving behavior and mechanism of palygorskite in HCl solution [J]. Progress in Natural Science, 13 (9): 933~938 (in Chinese).
- Chen Tianhu, Xu Hui Fang, Lu Anhuai, et al. 2003. Synthesis of Mg/Al LDH from wastewater of palygorskite clay activation: preparation and characterization [J]. Acta Mineralogica Sinica, 23(3): 199~204 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Xu Hui Fang, Peng Shuchuan, et al. 2004a. Nanometer scale study on reaction of palygorskite with acid: reaction mechanism

- and change of specific surface area[J]. Geological Journal of China Universities, 10(1):98~105(in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Xu Xiaochun and Yue Shucang. 2004b. Nanometer Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Press, 145~160(in Chinese).
- Guo Haijun, Qin Guanghe, Wu Zanzhan, et al. 2001. Preparation of polymerized aluminum ferrum chloride with fly ash flocculants[J]. Metallurgy and Environment Protect, (3):41~45(in Chinese).
- Gao Baoyu, Yu Hui, Yue Qinyan, et al. 1996. Study on preparing polymeric aluminum ferric chloride by using coal waste[J]. Environmental Science, 17(4):62~63, 66(in Chinese).
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. 2003. Water treatment chemical-poly aluminum chloride(GB 15892-2003)[S]. Beijing: Standard Press of China(in Chinese).
- Li Runsheng and Li Kai. 2001. Relation of basicity of poly aluminium chloride with coagulating effect[J]. China Water and Wastewater, 17(8):71~73(in Chinese).
- Li Zhi and Qiu Gaohui. 2004. Preparation of polymeric aluminum ferric chloride by use of pyrite tailing and its application[J]. Mining Research and Development, 24(4):34~36(in Chinese with English abstract).
- Liu Jian, Ye Qiaoming and Zhang Qichun. 2001. Study of utilizing tailing kaolin from pyrite mine to produce Fe-Al purificant[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 28(6):11~16(in Chinese).
- Li Yishan and Zhu Yemei. 2001. Development and application of the poly-aluminum-ferric clarificant[J]. Journal of Huainan Institute of Technology, 21(3):43~45(in Chinese with English abstract).
- Ouyang Min and Wang Changqing. 2003. Producing polymerizing halogenation aluminium-iron with acid wastewater of hydrochloric acid[J]. Jiangxi Metallurgy, 23(4):29~31(in Chinese with English abstract).
- Tian Baozhen and Zhang Yun. 1998. The preparation and application of Al-Fe copolymer inorganic coagulant[J]. Industrial Water Treatment, 18(1):17~19(in Chinese with English abstract).
- Wang Genli, Li Yijiu and Liu Yafei. 2003. Preparation and application of polymerized aluminum ferrum chloride with bauxite[J]. Tianjin Chemical Industry, 17(1):4~6(in Chinese with English abstract).
- Wu Jun, Zhou Zhihao and Jin Yunyun. 1992. Structure and application of poly aluminium iron chloride[J]. Journal of East China Institute of Technology, 18(1):119~123(in Chinese with English abstract).
- Yi Facheng, Liu Jian and Feng Qiming. 1996. Research on the acid activated of palygorskite clay[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (6):19~26(in Chinese).
- Zhang Sijing. 2004. Study on preparation of PAFC with waste acid recovered from purifying high carbon graphite[J]. Industry Mineral and Processing, (8):21~22, 35(in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhanmei, Zheng Huaili and Chen Chunyan. 2006. Preparation and application of polymerized aluminum ferrum chloride with bauxite[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 7(6):52~55(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡元峰, 薛纪越. 2003. 坡缕石在 HCl 溶液中的溶解行为及溶解机制[J]. 自然科学进展, 13(9):933~938.
- 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 2003. 凹凸棒石酸活化废液制备 LDH 实验研究 I: 合成方法和表征[J]. 矿物学报, 23(3):199~204.
- 陈天虎, 徐惠芳, 彭书传, 等. 2004a. 凹凸棒石与酸反应纳米尺度研究——反应机理和表面积变化[J]. 高校地质学报, 10(1):98~105.
- 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004b. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 145~160.
- 郭海筠, 覃广河, 吴赞贤, 等. 2001. 用粉煤灰制备聚合氯化铝铁絮凝剂[J]. 冶金环境保护, (3):41~45.
- 高宝玉, 于慧, 岳钦艳, 等. 1996. 用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究[J]. 环境科学, 17(4):62~63, 66.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2003. 水处理剂聚合氯化铝(GB15892-2003)[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 李润生, 李凯. 2001. 聚合氯化铝盐基度与混凝效果的关系[J]. 中国给水排水, 17(8):71~73.
- 李智, 邱高会. 2004. 硫铁矿尾矿制备聚合氯化铝铁及其应用研究[J]. 矿业研究与开发, 24(4):34~36.
- 刘建, 叶巧明, 张其春. 2001. 利用硫铁矿高岭土制备铁铝混合净水剂的研究[J]. 矿业安全与环保, 28(6):11~16.
- 李益善, 祝业梅. 2001. 聚合铁铝净水剂的开发与试用[J]. 淮南工业学院学报, 21(3):43~45.
- 欧阳敏, 王长青. 2003. 用盐酸酸洗废液生产聚合氯化铝铁[J]. 江西冶金, 23(4):29~31.
- 田宝珍, 张云. 1998. 铝铁共聚复合絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理, 18(1):17~19.
- 王根礼, 李义久, 刘亚菲. 2003. 铝土矿制备聚合氯化铝铁及其应用研究[J]. 天津化工, 17(1):4~6.
- 吴钧, 周志浩, 金云云. 1992. 聚碱式氯化铝铁的结构及其应用研究[J]. 华东化工学院学报, 18(1):119~123.
- 易发成, 刘谏, 冯启明. 1996. 坡缕石粘土的酸活化研究[J]. 矿产综合利用, (6):19~26.
- 张思敬. 2004. 高碳石墨生产中废酸制备聚合氯化铝铁的研究[J]. 化工矿物与加工, (8):21~22, 35.
- 张占梅, 郑怀礼, 陈春艳. 2006. 高铁铝矾土制备聚合氯化铝铁及其在污水处理中的应用研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 7(6):52~55.