

黄陵煤泥制备聚氯化铝铁絮凝剂及絮凝性能研究

司玉成 杜美利 吴 涛 王豆豆

(西安科技大学 化学与化工学院 陕西 西安 710054)

摘要: 黄陵煤泥灰中 Al_2O_3 占 19.67% , Fe_2O_3 占 7.23% , 为了利用其较高的铝、铁含量 , 通过对煤泥灰进行煅烧活化、酸浸、聚合等过程 , 制备无机高分子絮凝剂聚氯化铝铁 (PAFC) 。正交实验表明 , 对铝铁浸出率影响最大的因素是煅烧温度 , 其次是酸浸时间 , 并得出最佳工艺条件为: 煅烧温度 800 °C , 煅烧时间 2.5 h , 盐酸浓度 6 mol/L , 液固比 6 , 酸浸时间 4.5 h 。自制 PAFC 的红外光谱和扫描电镜图分析表明 , 产品中铝铁元素得到了很好的聚合。煤泥水絮凝实验表明 , 当 PAFC 投加量为 30 mg/L , pH 为 6 ~ 8 时 , 絮凝效果最好 , 透光率达到 91.7% 。

关键词: 煤泥; 聚氯化铝铁 (PAFC); 絮凝剂; 酸浸

中图分类号: X705; TD849

文献标志码: A

文章编号: 1006 - 6772(2014)06 - 0125 - 04

Preparation and flocculation efficiency of polyaluminum ferric chloride with Huangling coal slime

SI Yucheng , DU Meili , WU Tao , WANG Doudou

(College of Chemistry and Engineering , Xi'an University of Science and Technology , Xi'an 710054 , China)

Abstract: The content of Al_2O_3 and Fe_2O_3 were 19.67% and 7.23% in Huangling coal slime ash. In order to utilize the high aluminum and iron , the polyaluminum ferric chloride (PAFC) was prepared through calcining coal slime ash , acid leaching and polymerization. The analysis of orthogonal test showed that the calcination temperature was the main influencing factor on the aluminum and iron leaching rate , followed by acid leaching time. The optimum process were that the calcination temperature was 800 °C , the calcining time was 2.5 hours , the concentration of hydrochloric acid was 6 mol/L , the ratio of liquid to solid was 6 , the leaching time was 4.5 hours. The infrared spectroscopy and scanning electron microscopy indicated that aluminum and iron in the products polymerized well. The flocculation test of coal slime water showed that , when the polyaluminum ferric chloride dosage was 30 mg/L and pH ranged from 6 to 8 , the flocculation effect was the best and the transmission rate was 91.7% .

Key words: coal slime; polyaluminum ferric chloride (PAFC); flocculant; acid leaching

0 引 言

中国是煤炭生产和消费大国 , 环保和可持续发展要求煤炭洁净利用。煤炭分选是洁净煤最重要的手段之一 , 煤泥是分选过程的一种副产品 , 约 70% 的煤泥就地排放和堆放^[1]。黄陵矿区煤泥产量随着黄陵原煤入选率不断提高与日俱增。大量煤泥堆积不仅占用矿区土地 , 污染环境 , 还危及生物及人类健康 , 且煤泥中许多有用化学成分得不到合理利用 ,

造成资源浪费^[2-3]。如何综合、高效利用煤泥成为黄陵矿区实现绿色选矿必须解决的问题。聚氯化铝铁 (PAFC) 是一种新型高效铝铁复合型无机絮凝剂 , 该絮凝剂既有聚合铝碱基度高 , 对原水适应性强的特点 , 又有聚合铁密度大、絮凝沉降快的优点^[4] , 在水处理行业应用广泛。制备 PAFC 絮凝剂的原料很多 , 常见的有高岭石、粉煤灰、煤矸石、赤泥等^[5-7]。除了郝志刚等^[8]采用煤泥为原料制备聚硅酸铝铁絮凝剂外 , 以煤泥为原料制备 PAFC 絮凝剂

收稿日期: 2014 - 08 - 01; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.033

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41172142)

作者简介: 司玉成(1987—)男,河南开封人,硕士研究生,主要从事矿产资源综合利用的研究工作。E-mail: siyucheng0828@163.com

引用格式: 司玉成,杜美利,吴涛,等.黄陵煤泥制备聚氯化铝铁絮凝剂及絮凝性能研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):125-128.

SI Yucheng, DU Meili, WU Tao *et al.* Preparation and flocculation efficiency of polyaluminum ferric chloride with Huangling coal slime [J]. Clean Coal Technology 2014, 20(6): 125 - 128.

的研究鲜有文献记录。黄陵煤泥灰中 Al_2O_3 占 19.67% , Fe_2O_3 占 7.23% , 通过酸浸反应 , 浸出液中的铝、铁可以为制备 PAFC 提供铝源和铁源 , 再经过聚合反应则可以制得 PAFC 。如何有效破坏煤泥中的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键 , 最大限度地提高铝铁的浸出率是整个实验的关键。国内外学者进行了大量的研究 , 获得了许多有效破坏 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键的方法 , 目前常采用酸溶法、碱石灰烧结法和石灰烧结法等方法^[9-11]。笔者采用简单、低成本的工艺方法 , 确立煅烧活化和酸浸反应条件为影响铝铁浸出率的主要因素 , 通过正交实验 , 研究从煤泥中用盐酸浸出铝、铁的最佳工艺条件。以黄陵煤泥为原料制备 PAFC 不仅为黄陵煤泥的综合利用提供了新思路 , 还为 PAFC 的制备开辟了新途径。

1 试验

1.1 实验原料及化学成分分析

产地为陕西黄陵 1 号矿的煤泥经干燥、细磨、混匀、煅烧后作为原料 , 按 GB/T 1574—2007 《煤灰成分分析方法》分析了煤泥灰的组成及含量 , 表 1 为煤泥灰的主要化学成分。

表 1 煤泥灰的主要化学成分

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	BaO	K_2O	MgO
质量分数/%	52.58	19.67	5.99	5.50	4.31	3.42	1.75

图 1 为经双氧水处理后煤泥的 X 射线衍射图 , 由图 1 可知 , 黄陵 1 号矿煤泥的主要矿物为高岭石、碳酸钙、石英、云母等。结合表 1 可知 , SiO_2 和 Al_2O_3 的质量分数达到 70% 以上 , 然而煤泥中大部分的 SiO_2 和 Al_2O_3 存在于高岭石、云母、石英中 , 是非活性的 , 酸溶性较差 , 需要有效破坏煤泥中 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键 , 才能提高铝的浸出率^[12-13]。

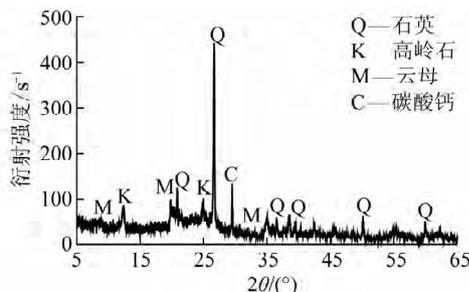


图 1 煤泥的 XRD 图

1.2 酸浸实验

为了有效破坏煤泥中的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 键 , 提高酸

浸反应中铝铁浸出率 , 采用正交实验方法对酸浸反应进行研究。影响煤泥酸浸反应的因素很多 , 选取煅烧温度 (A)、煅烧时间 (B)、盐酸浓度 (C)、液固比 (D)、酸浸时间 (E) 为 5 个主要影响因素 , 设计五因素四水平正交实验^[14] , 参数见表 2。

表 2 正交实验设计

水平	A/℃	B/h	C/(mol·L ⁻¹)	D/(mL·g ⁻¹)	E/h
1	700	1.5	5	4	1.5
2	800	2	6	5	2.5
3	900	2.5	7	6	3.5
4	1000	3	8	7	4.5

1.3 PAFC 的制备

按 1.2 中正交实验得到的最优方案进行酸浸反应 , 得到铝铁溶液 , 调节铝铁溶液中的铝铁比为 10:1 (摩尔比)^[11-13] , 缓慢滴加 4 mol/L 的 NaOH 溶液至铝铁溶液 pH 值为 3.0 , 并于 80 ℃ 水浴条件下聚合反应 2.5 h , 常温下陈化 24 h , 即制得黄褐色黏稠状的 PAFC 絮凝剂。将所得液体产品 , 在 100 ℃ 水浴下浓缩 , 可得到固体产品聚合氯化铝铁。制备工艺流程如图 2 所示。



图 2 煤泥制备 PAFC 的工艺流程

1.4 PAFC 的表征

将自制的固体 PAFC 絮凝剂置于 80 ℃ 的烘箱干燥数小时 , 研磨成粉末 , 采用 KBr 压片法进行红外光谱分析 , 并用扫描电镜观察其形貌结构。

1.5 PAFC 的絮凝实验

称取 2 g 煤泥 , 倒入装有少量水的沉降瓶中 , 振荡 , 使煤泥样充分润湿 , 然后转移至 500 mL 烧杯中 , 再加水至 500 mL 处 , 加入一定量的絮凝剂 , 在转速 600 r/min 下快速搅拌 1 min , 然后在 150 r/min 下慢速搅拌 10 min , 静置 15 min。在液面下 2~3 cm 处取上清液 , 用可见光分光光度计于 680 nm 波长下透光率。

2 结果与讨论

2.1 正交实验分析

忽略因素之间的交互作用 , 正交实验结果见表 3。由表 3 可知 , 在同一实验条件下 , Fe 的浸出率总是大于 Al 的浸出率 , 说明黄陵煤泥中 , Fe 元素比 Al 元素更易浸出 , 即印证了煤泥中大部分 Al_2O_3 是以

SiO₂-Al₂O₃ 键形式存在的, 酸溶性较差。采用极差分析法进一步处理表 3 的实验数据, 结果见表 4。

表 3 正交实验结果

实验序号	A	B	C	D	E	Al 浸出率/%	Fe 浸出率/%
1	1	1	1	1	1	60.33	59.68
2	1	2	2	2	2	67.12	71.65
3	1	3	3	3	3	69.30	81.34
4	1	4	4	4	4	71.51	81.73
5	2	1	2	3	4	76.52	82.31
6	2	2	1	4	3	71.33	61.48
7	2	3	4	1	2	68.73	80.16
8	2	4	3	2	1	61.89	65.74
9	3	1	3	4	2	26.06	49.97
10	3	2	4	3	1	28.90	50.41
11	3	3	1	2	4	37.06	49.28
12	3	4	2	1	3	30.71	54.12
13	4	1	4	2	3	16.32	44.72
14	4	2	3	1	4	15.51	41.00
15	4	3	2	4	1	17.91	34.64
16	4	4	1	3	2	20.54	35.19

由表 4 可知, Al 浸出率中各因素影响大小次序: A > E > D > C > B, 即影响 Al 浸出率的最大

因素是煅烧温度, 其次是酸浸时间, 影响最小的是煅烧时间。相应的最优组合是: 煅烧温度 800 °C, 煅烧时间 2.5 h, 盐酸浓度 6 mol/L, 液固比 6, 酸浸时间 4.5 h; 而 Fe 浸出率中各因素影响大小次序: A > C > E > D > B, 即影响最大的是煅烧温度, 其次是盐酸浓度, 最小的是煅烧时间, 相应的优组合是: 煅烧温度 800 °C, 煅烧时间 2.5 h, 盐酸浓度 8 mol/L, 液固比 6, 酸浸时间 4.5 h。

影响铝铁浸出率最大的因素都是煅烧温度, 在 800 °C 之前, 随着温度的升高, 铝、铁的浸出率大体上呈逐渐增加的趋势, 而在 800 °C 以后, 铝、铁的浸出率不增反而下降。这是因为温度太低, 煅烧反应不完全, 使其中的 Si-Al 键不能完全破坏, 在温度为 800 °C 时 Si-Al 键已基本分解完毕, 再升高温度, γ -Al₂O₃ 逐渐的转化为 α -Al₂O₃, 使一部分 Al₂O₃ 失去反应活性, 降低了铝、铁的浸出率。

对于铝铁浸出率来说, 因素 B、D、E 三个因素所取的水平相同, 即 B₃D₃E₄。A 因素, 对铝浸出率 A 取 A₁, 对于铁浸出率, A 取 A₂, 但 A 取 A₂ 与取 A₁ 时铝浸出率间的差值比 A 取 A₁ 与取 A₂ 时铁的浸出率差值要大, 故 A 取 A₂。C 因素, 考虑到盐酸易挥发等特性, C 取 C₂。

表 4 极差分析

	Al 浸出率/%					Fe 浸出率/%				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
均值 k ₁	67.07	44.82	47.32	43.82	42.26	73.60	59.17	51.41	58.74	52.62
均值 k ₂	69.62	45.72	48.07	45.59	45.62	72.42	56.14	60.68	57.85	59.24
均值 k ₃	30.69	48.25	43.19	48.82	46.92	50.95	61.36	59.51	62.31	60.42
均值 k ₄	17.57	46.16	46.37	46.71	50.15	38.89	59.19	64.26	56.96	63.58
极差 R	52.05	3.43	4.88	5.00	7.89	34.71	5.22	12.85	5.35	10.96
主次顺序	A > E > D > C > B					A > C > E > D > B				
最优组合	A ₂ E ₄ D ₃ C ₂ B ₃					A ₁ C ₄ E ₄ D ₃ B ₃				

综合以上分析, 优化方案为 A₂B₃C₂D₃E₄, 即煅烧温度为 800 °C, 煅烧时间为 2.5 h, 盐酸浓度为 6 mol/L, 液固比为 6, 酸浸时间为 4.5 h。

2.2 红外光谱及扫描电镜分析

图 3 为自制 PAFC 的红外光谱图。由图 3 可知: ①3455 cm⁻¹ 是由固体样品中与铝离子相连的 -OH 基团及样品内所吸附的水分子和配位水分子中的一 OH 基团伸缩振动产生。②1632 cm⁻¹ 是由结合水的弯曲振动引起的吸收峰, 1083 cm⁻¹ 左右的吸收峰是由 Al-OH-Al, Fe-OH-Fe 的伸缩振动产生的, 而 1400 cm⁻¹ 处的吸收峰, 可能是 Al-OH-Fe

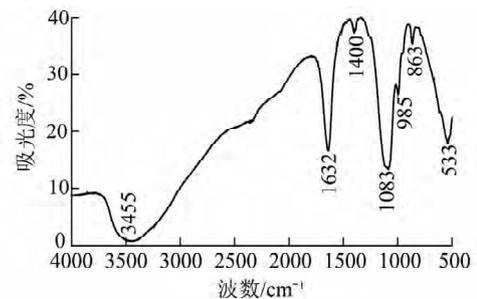


图 3 自制 PAFC 红外光谱
发生弯曲振动产生的。这说明在 PAFC 中既有以羟基架桥连接的铝聚合物, 又有以羟基架桥连接的铁聚

合物。由此可以判断,铝铁元素得到很好的聚合。

图4为自制PAFC的扫描电镜图,由图4可知,自制PAFC结构紧密,分子密度大,分子间相互结合形成较长的链,且彼此交错形成高聚合度的具有网状结构的大分子物质,因此自制PAFC絮凝剂的结构决定了其有吸附网捕能力强,沉降速度快的特性。

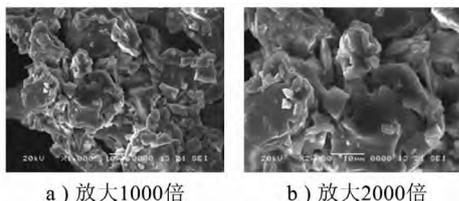


图4 自制PAFC扫描电镜图

2.3 絮凝性能研究

1) PAFC投加量对絮凝效果的影响。PAFC投加量对絮凝效果的影响如图5所示。由图5可知,随絮凝剂投加量增加,煤泥水透光率逐渐增加,当絮凝剂投加量在30 mg/L时,煤泥水透光率达91.7%,当增加到50 mg/L时,透光率变化不大,继续增加PAFC时,透光率逐渐减小,这主要是因为絮凝剂量过多,粒子表面活性降低,会发生再稳现象^[15],絮凝效果反而变差,因此最佳投加量为30 mg/L。

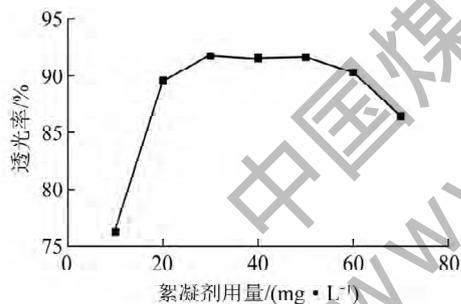


图5 PAFC投加量对絮凝效果的影响

2) 煤泥水样pH值对絮凝效果的影响。在煤泥水絮凝处理工艺中,pH是影响絮凝效果的重要因素。煤泥水样pH值对絮凝效果的影响如图6所示,PAFC絮凝剂在pH为5~9时,煤泥水透光率均

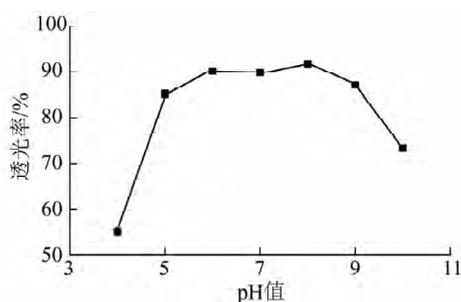


图6 煤泥水pH对絮凝效果的影响

达到85%以上;在pH为6~8时,煤泥水透光率均达到91%以上,因此PAFC的pH应用范围很广泛。

3 结论

1) 正交实验分析表明,对铝铁浸出率影响最大的因素是煅烧温度,最佳工艺条件为:煅烧温度800℃,煅烧时间2.5 h,盐酸浓度6 mol/L,液固比6,酸浸时间4.5 h。

2) 红外光谱和扫描电镜图表明,自制PAFC中铝铁元素得到了很好的聚合,并且形成了高聚合度的具有网状结构的大分子物质。

3) 自制PAFC的煤泥水絮凝实验研究表明,当聚合氯化铝铁投加量为30 mg/L,pH为6~8时,絮凝效果最好,透光率达91.7%。

参考文献

- [1] 程川,何屏.煤泥利用现状及分析[J].新技术新工艺,2012(9):66-69.
- [2] 黄光许,谏伦建,申义青.煤泥无废排放综合利用模式[J].洁净煤技术,2005,11(2):59-62.
- [3] 孙乐为.煤炭企业尾矿资源资产化困境与发展对策[J].中国人口·资源与环境,2010,20(7):170-174.
- [4] 高宝玉,于慧,岳钦艳,等.聚合氯化铝铁絮凝剂的性能及应用[J].环境工程,1995,13(6):12-16.
- [5] 李传常.高岭土制备聚合氯化铝的研究[D].长沙:中南大学,2009:13-15.
- [6] ZHU Guo-cheng,ZHENG Huai-li,CHEN Wen-yuan et al. Preparation of a composite coagulant: polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment[J]. Desalination,2012,285(1):315-323.
- [7] 孙根行,连培聪.粉煤灰制备聚合氯化铝铁混凝剂及其混凝性能研究[J].洁净煤技术,2008,14(6):92-94.
- [8] 郝志刚,严洁静,樊民强.煤泥制备聚硅酸铝铁的条件试验研究[J].煤炭科学技术,2008,36(6):110-112.
- [9] 匡敬忠,邱延省,施芳.热处理对高岭土结构转变及活性的影响[J].中国有色金属学报,2012,22(1):258-263.
- [10] 苏源,张玉苍,姜杨.微波场中高铁含量煤矸石酸浸制备氧化铁的研究[J].洁净煤技术,2011,17(6):92-95.
- [11] 唐云,陈福林.粉煤灰中氧化铝的浸出特性[J].矿业研究与开发,2009,29(1):25-27.
- [12] 魏盼中,周涛,许海曼,等.高岭土除铁增白的实验研究[J].中国粉体技术,2010,16(3):66-68.
- [13] 薛茹君,吴玉程,陈晓玲.煤系高岭土制取高纯氧化铝——萃取除铁[J].矿物学报,2009,29(2):164-168.
- [14] 吴连凤,王明华,凌江华,等.正交实验法对粉煤灰除杂质预处理的研究[J].材料与冶金学报,2013,12(1):58-61.
- [15] 路红霞.利用粉煤灰制备聚合氯化铝铁絮凝剂的实验研究[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2010:39-41.