

聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及其性能研究*

范剑明, 吉仁塔布, 李诚诚, 季伟

(内蒙古工业大学煤炭转化与循环经济研究所, 内蒙古 呼和浩特, 010051)

摘要:以高铝粉煤灰、硫酸烧渣、工业废酸为原料制备聚硅酸铝铁。根据所用高铝粉煤灰的化学与物相组成特点,确立了采用以天然碱为助溶剂的固相热解活化法联合酸溶提取硅铝铁的工艺路线,并利用正交试验确定了聚硅酸铝铁最佳合成工艺条件:硅铝摩尔比1:0.7,硅铁摩尔比1:0.5,pH值为2,聚合温度为60℃;然后借助XRD、IR、SEM对产品进行了表征,表明制备出了聚合度好、聚体单元大的聚硅酸铝铁;同时进行产品絮凝性能检测,显示出较传统絮凝剂具有更为突出的絮凝性能。

关键词:高铝粉煤灰;聚硅酸铝铁;酸溶;聚合条件;助溶剂;絮凝性能

中图分类号:TQ314.253 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2012)04-0037-04

Study on Preparation of Poly Aluminum - ferric Silicate Flocculants and its Performance

FAN Jian - ming, JIREN Ta - bu, LI Cheng - cheng, JI Wei

(Institute of Coal Conversion and Circular Economy, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Poly aluminum ferric silicate was prepared from high - alumina - bearing fly ash, sulfuric acid cinder and industrial waste acid. Based on the chemical and physical property of the high - alumina fly ash, the extraction process of silica, aluminium and ferrum of "solid - phase pyrolysis and acid leaching" was established by taking trona as cosolvent. The best synthesis conditions of poly aluminum - ferric silicates was reached when molar ratio of silicate and alumina is 1 : 0.7, molar ratio of silicate and alumina is 1 : 0.5, pH value is 2, polymerization temperature is 60℃. Finally, the product was characterized using XRD, IR and SEM. The result shows that the poly aluminum ferric silicate from this fabrication process was of good polymerization and big polymer size. Compared with the traditional flocculants, this new product has better flocculation performance.

Key words: high - aluminium fly ash; poly aluminum ferric silicate; acid leaching; polymerization conditions; cosolvent; flocculation performance

粉煤灰的处理技术引起了世界的高度关注,同时取得了长足的进步。高铝粉煤灰是近些年来随着我国西部煤炭资源的开发以及大型火力发电厂的建设,出现在内蒙古中西部地区的一种新的粉煤灰类

型,其 Al_2O_3 含量通常可达50%左右,相当于我国中低品位铝土矿中 Al_2O_3 的含量。为适应国家规定的水污染治理要求,本研究通过化学工艺的手段对原料粉煤灰进行物质提纯,然后以絮凝作用机理为指

* 收稿日期:2012-05-08;修回日期:2012-07-29

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金重点项目(2010ZD04)

作者简介:范剑明(1987-),男,内蒙古鄂尔多斯人,硕士,研究方向为固体废弃物高值化利用。通讯作者:吉仁塔布(1952-),男(蒙古族),内蒙古达拉特旗人,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为固体废弃物资源化利用、过程设备开发;E-mail:jirentabu@yahoo.cn。

导研制一种高效“绿色”多功能复合型高分子聚硅酸铝铁絮凝剂。

1 试验

1.1 原料及设备

试验用高铝粉煤灰来自内蒙古某电厂(煤炭来自准格尔煤田),颜色为灰黑色,干、细灰。化学成分见表1,其中SiO₂和Al₂O₃含量分别为41.23%和48.73%,相比其它普通粉煤灰铝含量明显偏高,为典型的高铝粉煤灰,SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为1.44。物相组成见图1,从XRD图谱可知,高铝粉煤灰的主要晶体相矿物为莫来石和刚玉,而这和普通粉煤灰中一般均含石英且不出现刚玉的结果不同。

表1 粉煤灰主要化学成分分析结果 /%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
含量	41.23	48.73	1.18	0.43	1.87	0.15	0.52
成分	TiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI	合计	
含量	1.62	0.013	0.18	0.15	3.79	99.85	

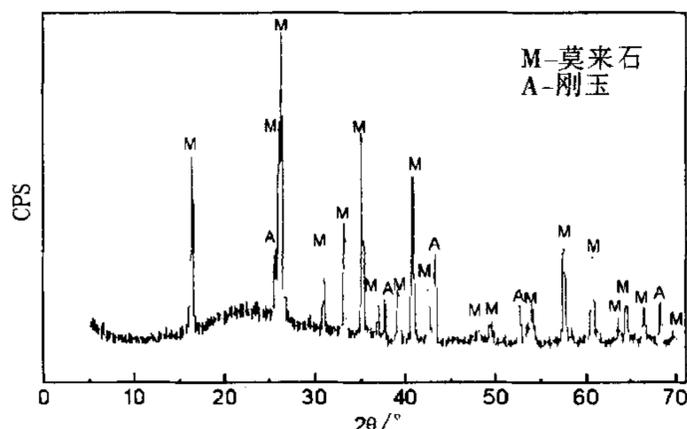


图1 高铝粉煤灰的XRD图谱

试验所用其它原料及药剂:硫酸烧渣;天然碱;工业废酸(盐酸);硫酸;NaOH(分析纯);去离子水;黄河水。

试验主要设备:500 ml 三口烧瓶及配套冷凝管;HH-4 型电热恒温水浴锅;S312-90 型数显恒速搅拌器;GZX-9030 MBE 型数显鼓风干燥箱;SHZ-III B 型循环水真空泵;KSY 型马弗炉;DL-1 型万用电炉;PHS-25 型 pH 计。

1.2 试验方法

本试验采用以天然碱为助溶剂的固相热解活性激活法联合酸溶提取硅铝铁的工艺路线,针对粉煤灰本身铁含量较低的现状,试验中采用酸溶硫酸烧渣补充铁组分含量,聚合过程采用共聚法。试验具体操作步骤如下:(1)将待处理粉煤灰和硫酸烧渣

磨细烘干称重,配制一定浓度的盐酸、硫酸和 NaOH 溶液存放于试剂瓶中;(2)将粉煤灰与天然碱研磨混合均匀后置于马弗炉中进行固相热解反应,反应结束后进行自然冷却、破碎,将反应产物进行酸溶脱出有效组分,反应结束后进行固液分离,滤液为 AlCl₃ 溶液,滤渣经洗涤后与 NaOH 溶液进行苛化反应;(3)苛化反应结束后再次进行固液分离除去杂质,滤液为 Na₂SiO₃ 溶液,硫酸作酸化剂进行熟化聚合,得到聚硅酸;(4)硫酸烧渣与盐酸进行酸溶反应,反应结束后进行固液分离,滤液为 FeCl₃ 溶液;(5)将上述得到的 AlCl₃ 溶液、FeCl₃ 溶液、聚硅酸按照共聚法进行聚合反应,产物干燥后得到聚合硅酸铝铁成品。

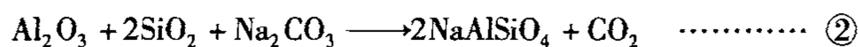
2 分析与讨论

2.1 天然碱助溶活化

粉煤灰原料的物理化学特性表明,试验所用粉煤灰主要物相由莫来石构成,莫来石是一种由结构稳定的硅铝键组成的硅铝酸盐,采用一般的方法很难将其结构破坏。研究发现^[1,2],莫来石在受热的条件下,可以与碱性物质发生反应。莫来石在受热条件下,天然碱作助溶剂时反应的方程式如下:



同时,反应生成的 Al₂O₃ 和高铝粉煤灰中的铝硅酸盐玻璃相也会和 Na₂CO₃ 发生反应:



由于原料中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 1.44,反应体系中 Al₂O₃ 相对过量,Al₂O₃ 和 Na₂CO₃ 继续反应:

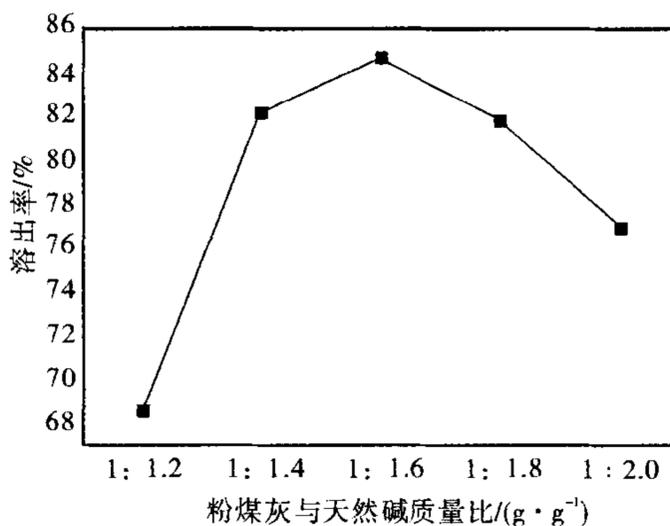
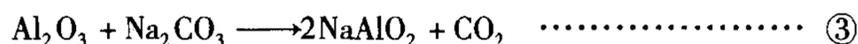


图2 粉煤灰与天然碱质量比对 Al₂O₃ 溶出率的影响

图2为热解反应温度为880℃、保温时间为2.0h条件下,粉煤灰与天然碱不同质量比时,Al₂O₃溶出率试验结果。由图3可知,随着天然碱用量的增加,Al₂O₃溶出率总体呈先上升后下降的趋势,当灰碱比为1:1.6时,Al₂O₃溶出率达到最大值84.5%,此后,随着天然碱用量的继续增加,Al₂O₃溶出率反而降低,确定Na₂CO₃与粉煤灰最佳质量比为1:1.6。

2.2 最佳聚合反应条件的确定

取一定量的黄河水,一定水力条件(一定搅拌转速和搅拌时间)下,将相同剂量的成品分别投入到相同体积的黄河水中,测定黄河水浊度去除率。试验内容为:考察硅铝摩尔比(A)、硅铁摩尔比(B)、pH值(C)和聚合温度(D)对成品絮凝性能的影响。

表2 正交试验结果

试验号	因素				浊度去除率/%
	A	B	C	D	
	(mol : mol)	(mol : mol)		(℃)	
1	1	1	1	1	55.6
2	1	2	2	2	75.2
3	1	3	3	3	69.5
4	1	4	4	4	53.9
5	2	1	2	3	87.4
6	2	2	1	4	75.9
7	2	3	4	1	74.1
8	2	4	3	2	64.7
9	3	1	3	4	81.3
10	3	2	4	3	76.8
11	3	3	1	2	89.6
12	3	4	2	1	58.9
13	4	1	4	2	62.3
14	4	2	3	1	72.7
15	4	3	2	4	68.4
16	4	4	1	3	66.7
k1	63.6	71.7	72.0	65.3	
k2	75.5	75.2	72.5	73.0	
k3	76.7	75.4	72.1	75.1	
k4	67.5	61.1	66.8	69.9	
极差(D _j)	13.2	14.3	5.7	9.8	

采用L₁₆(4⁵)正交试验表,以黄河水浊度去除率为评价标准,结果见表2。可以看出,最佳聚合反应条件为:A₃ B₃ C₂ D₃,即硅铝摩尔比为1:0.7,硅铁

摩尔比为1:0.5,pH值为2,聚合温度为60℃。另外由表2还可以看出,各因素水平的改变对试验结果的影响程度依次为:硅铁摩尔比>硅铝摩尔比>聚合温度>pH值,硅铝铁三者比例对试验结果的影响更为明显。

2.3 产品表征

2.3.1 X-射线衍射分析

为了探究聚合硅酸铝铁内部结构特征,对最佳条件下制得的固体成品聚合硅酸铝铁进行了X-射线衍射分析,结果见图3(A)。与此同时进行了一组对比试验,将硅酸钠(Na₂SiO₃)、氯化铝(AlCl₃)和氯化铁(FeCl₃)三者以同样的比例简单机械性地混合在一起,并对经干燥后的固体颗粒同样进行X-射线衍射分析,结果见图3(B)。

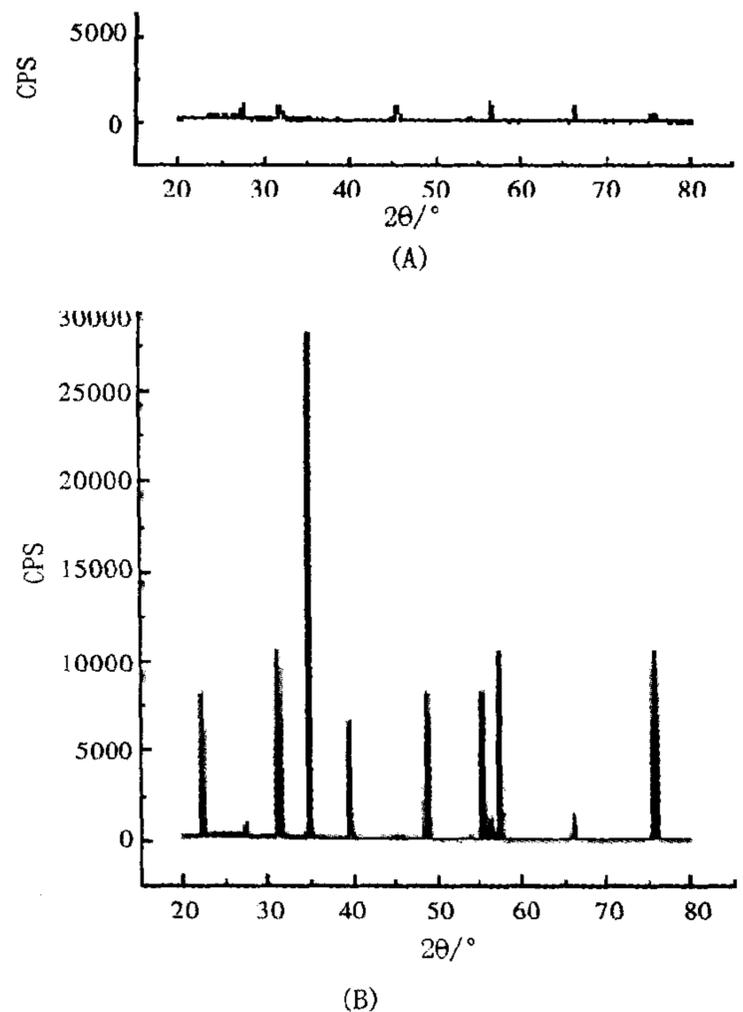


图3 成品对比XRD图谱

由图3(A)可以看出,整条曲线趋于平整,并没有明显的特征峰,表明成品聚合硅酸铝铁内部没有形成特定的晶体结构,为无定型结构的聚合物;图3(B)分析可得,经简单机械混合的样品X-射线衍射图却和前者有着明显的不同,从明显的特征峰我们可以看出,三者只是简单地各自以离子形式叠加在一起。

2.3.2 红外光谱分析

对最佳条件下制得的固体成品聚合硅酸铝铁 (PAFS) 进行 KBr 压片, 利用傅立叶变换红外光谱仪进行测定, 结果见图 4。由图中可以看出, 在 $2\ 750 \sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 500 \sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 之间都存在一个振动吸收峰, 且 $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰范围很大, 表明 PAFS 在这两处都有羟基吸收峰, $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 附近更为强烈, 说明 PAFS 是由铝、铁离子通过羟基键与硅酸分子相结合的, 并相互叠加形成了较宽的频率范围。在 $2\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 附近还存在有一个小的吸收峰, 为空气中 CO_2 的吸收峰^[6]。在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 附近存在一个较窄的吸收峰, 此处是 PAFS 中铝铁连接的羟基 ($\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 和 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$) 伸缩振动形成的, 其透光度很低且非常明显, 是由于 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 和 $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ 所在的位置比 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 或 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 振动的波数稍高一些导致。在 $454\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰表明, 此处的铝、铁离子与羟基结合共聚的作用加强, 将聚铝、聚铁和聚硅基团用羟基键连接反应, 从而形成 PAFS。

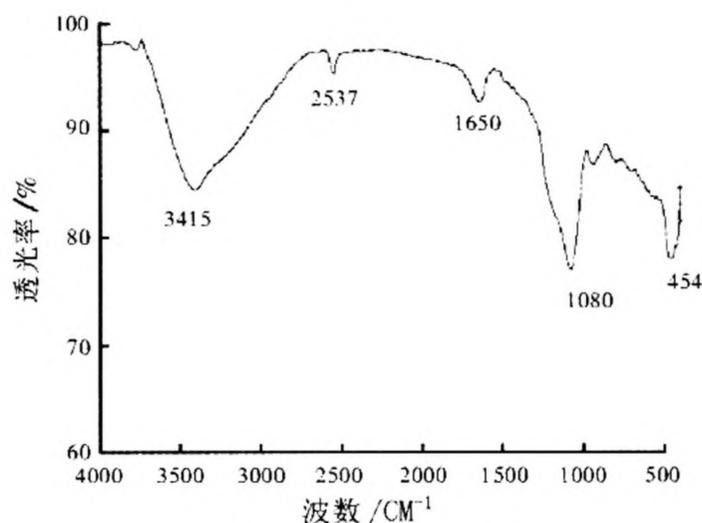


图 4 成品红外光谱图



图 5 成品 SEM 图

2.3.3 扫描电镜分析

图 5 为扫描电镜下观察的固体成品聚合硅酸铝铁表面结构。由图可以看出, 聚合硅酸铝铁呈现矾花状, 并以片状层叠分布, 有的聚集单元稍大, 有的则呈小片聚集。

2.4 产品絮凝性能测试

最佳条件下制备的聚合硅酸铝铁 (PAFS) 与市面上出售的聚合氯化铝 (PAC)、聚合氯化铝铁 (PAFC) 进行性能指标对比试验, 试验结果见表 3。结果显示, 自制产品较常用絮凝剂表现出更为突出的絮凝性能。

表 3 絮凝剂性能对比试验

样品	絮凝剂	投放量 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	沉降时间 /min	浊度去 除率/%
1	PAC	15	10	68
2	PAFC	15	10	75
3	PAFS	15	10	89

3 结论

(1) 根据试验所用的高铝粉煤灰的物理化学特性, 采用以天然碱为助溶剂的固相热解活性激活法联合酸溶提取硅铝铁的工艺路线。确定了最佳热解反应条件为热解温度 $880\ \text{C}$, 保温时间 $2.0\ \text{h}$, 灰碱质量比为 $1 : 1.6$ 。

(2) 采用共聚法制备聚合硅酸铝铁, 正交试验法确定了最佳聚合反应条件为硅铝摩尔比为 $1 : 0.7$, 硅铁摩尔比为 $1 : 0.5$, pH 值为 2, 聚合温度为 $60\ \text{C}$; 同时絮凝试验显示, 自制产品较常用絮凝剂表现出更为突出的絮凝性能。

(3) 借助 XRD、IR、SEM 表征手段, 表明制备的产品为无定型结构的聚合物, 聚合过程为聚铝、聚铁和聚硅基团羟基键连接反应, 产品形貌呈现矾花状, 并以片状层叠分布。

参考文献:

- [1] 王蕾, 马鸿文, 聂铁苗. 利用粉煤灰制备高比表面积二氧化硅的实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(2): 3-7.
- [2] 伍钧, 薛永亮, 杨刚. PSAF-CTS 复合絮凝剂形貌结构特征研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1331-1335.