

盐酸酸浸二次铝灰制备聚合氯化铝及其性能研究

陈中楠¹, 卢琦², 朱思源¹

¹武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

²湖北省黄石市生态环境局大冶分局, 湖北 黄石

收稿日期: 2024年3月21日; 录用日期: 2024年4月19日; 发布日期: 2024年4月28日

摘要

铝灰是一种危险废物, 其主要成分包括铝、氧化铝、氮化铝、氯盐、氟盐等, 具有一定的回收价值。本文选取了三种组分不同的铝灰, 通过盐酸酸浸的方法回收铝灰中的铝元素, 研究了温度、浓度、时间以及液固比对铝浸出率的影响。综合成本考虑, 最佳的铝浸出条件为: 在10 mL 6 mol/L的盐酸中80°C温度下酸浸3 h, 液固比为10 mL/g, 铝元素最佳浸出率为59.6%。浸出的铝盐溶液经过调节pH、熟化, 制备成聚合氯化铝。最后考察了制备出聚合氯化铝的指标以及对含磷、氟废水的絮凝性能, 并对其机理进行了讨论。

关键词

铝灰, 聚合氯化铝, 除磷, 除氟

Preparation of Polyaluminum Chloride by Acid Leaching of Secondary Aluminum Ash with Hydrochloric Acid and Its Properties

Zhongnan Chen¹, Qi Lu², Siyuan Zhu¹

¹School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²Daye Branch, Huangshi Ecological Environment Bureau, Huangshi Hubei

Received: Mar. 21st, 2024; accepted: Apr. 19th, 2024; published: Apr. 28th, 2024

文章引用: 陈中楠, 卢琦, 朱思源. 盐酸酸浸二次铝灰制备聚合氯化铝及其性能研究[J]. 材料科学, 2024, 14(4): 443-451. DOI: 10.12677/ms.2024.144051

Abstract

Aluminum ash is a kind of hazardous waste, and its main components include aluminum, alumina, aluminum nitrification, chloride salt, fluoride salt, etc., which has certain recovery value. In this paper, three kinds of aluminum ash with different components were selected, and the aluminum element in the aluminum ash was recovered by hydrochloric acid leaching method. The effects of temperature, concentration, time and liquid-solid ratio on the aluminum leaching rate were studied. Considering the overall cost, the optimal leaching conditions for aluminum were as follows: acid leaching in 10 mL 6 mol/L hydrochloric acid at 80°C for 3 h, liquid-to-solid ratio of 10 mL/g, and the optimal leaching rate of aluminum element was 59.6%. The leaching aluminum salt solution was prepared to polymerize aluminum chloride by adjusting pH and aging. Finally, the indexes of the prepared polymeric aluminum chloride and its flocculation performance to wastewater containing phosphorus and fluorine were investigated, and its mechanism was discussed.

Keywords

Aluminum Ash, Polymeric Aluminum Chloride, Phosphorus Removal, Fluoride Removal

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铝灰中的主要成分包括金属铝、氧化铝、氮化铝以及氯盐、氟盐等[1] [2] [3] [4]。且根据不同原料以及不同的工艺流程,来源不同的铝灰的组分往往差异较大[5]-[10]。由于铝灰的成分复杂,长期大量堆积易造成水体和土壤重金属污染、土壤盐碱化,受潮解会产生有刺激性气味的氨气,造成极大的环境污染并严重危害人体健康。鉴于铝灰的危害性,2016年铝灰正式被列入《国家危险废物名录》。目前,国内外有关铝灰的处理利用途径有很多。针对一次铝灰、二次铝灰的成分和理化特性的差异,一次铝灰多用于回收金属铝,主要工艺有火法冶金、电选法、机械筛分法等;二次铝灰多用于再造新产品,主要工艺有火法工艺、湿法工艺等。

投加进水体中进行净水混凝过程的药剂称为絮凝剂。传统的絮凝剂按照其分子形态和结构可分为无机高分子絮凝剂[11] [12]、有机高分子絮凝剂[13] [14]、生物絮凝剂。无机高分子絮凝剂具有较强的电中和能力和吸附聚集作用,在常见的水厂净水工艺中得到了广泛的应用。

聚合氯化铝(PAC)是一种优良的无机高分子絮凝剂,它首先在日本研制成功并于20世纪60年代投入工业化生产,是目前技术最为成熟、市场销量最大的絮凝剂[15] [16]。PAC使用时具有絮凝体形成快、沉淀性能好,特别是具有对水温、pH值、浊度和有机物含量变化适应性强的优点[14] [17]。

我国大部分水厂的污水处理采用的方法通常是先进行物理沉降去除悬浮固体状物质,再用微生物处理法去除水中的COD和氨氮等溶解性物质。但是对磷和氟的去除效果不好,稳定性差。水体中磷和氟的来源大致相同,主要是城市中的生活污水和农村的化肥残留,并且随着城市的发展和农田种植面积的逐年增加,污水中磷和氟的含量也在逐渐增加。因此,探索和寻找污水除磷除氟新技术和新工艺具有广阔的应用前景。

本文以二次铝灰为原料通过盐酸酸浸得到铝灰中的可回收铝，通过熟化制备得到了符合国标的聚合氯化铝，并进行了水体除磷除氟实验对其絮凝性能进行了探究。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

铝灰来源于武汉瑞景环境修复工程有限公司，盐酸、氢氧化钠、聚合氯化铝等试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 酸浸铝灰制备聚合氯化铝

2.2.1. 盐酸酸浸二次铝灰

称取 100 g 二次铝灰进行球磨、筛分后，将筛下物按照 50 g/100 mL 的固液比投入到 0.02 mol/L 的氢氧化钠溶液中进行水洗除氮，于室温下搅拌 3 h 后烘干备用。称取 1 g 水洗后的铝灰加入到 10 mL 6 mol/L 的盐酸中进行酸浸，在 80℃ 的油浴回流装置中反应 3 h 后，抽滤得到含铝溶液。

2.2.2. 铝盐溶液熟化制备聚合氯化铝

量取 10 mL 酸浸液，用 0.1 mol/L 的氢氧化钠调节 pH 至 3.0 后，将溶液置于 80℃ 的油浴锅中加热熟化制备聚合氯化铝。完整制备工艺流程如图 1 所示。

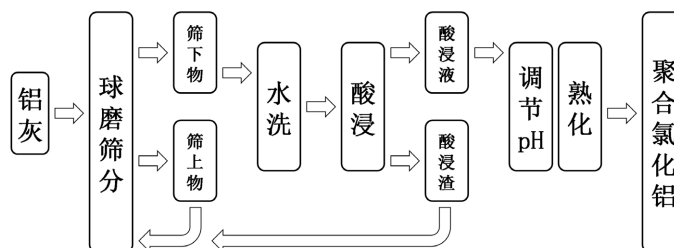


Figure 1. Preparation process flow chart

图 1. 制备工艺流程图

2.3. 性能探究

絮凝实验均在室温(25℃)条件下在磁力搅拌器上进行。配制 100 mL 10 mg/L 模拟废水置于烧杯中，加入絮凝剂后先进行快速搅拌 1 min，再慢速搅拌 10 min，最后停止搅拌静置 2 h。待絮凝沉淀完成后，取 10 mL 上清液进行测定。

2.3.1. 除氟性能探究

称取 50 mg 絮凝剂于浓度为 10 mg/L 的 NaF 溶液中，分别在 pH 为 4、5、6、7、8、9、10 的条件下进行絮凝除氟实验，探究酸度对絮凝剂除氟性能的影响；在 pH = 3，10 mg/L 的 NaF 溶液中分别加入 10 mg、20 mg、100 mg、150 mg、200 mg 以及 300 mg 絮凝剂进行絮凝除氟实验，探究絮凝剂投加量对除氟性能的影响。

絮凝结束后上清液中的 F 浓度用上海雷磁台式离子计(PXSJ-216F)测定，参考 GB/T 7484-1987 氟化物的测定离子选择电极法，当氟离子电极与含氟溶液接触时，电池的电动势 E 随溶液中氟离子浓度变化而改变。溶液中总离子强度为定值且服从能斯特方程：

$$E = E^{\theta} - \frac{2.303RT}{F} \log c_{F^{-}}$$

在该溶液中, E^0 为氟离子电对的标准电极电势, 测量电动势 E 与氟离子浓度 $\log c_F$ 呈正比例关系。

2.3.2. 除磷性能探究

称取 50 mg 絮凝剂于浓度为 10 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中, 分别在 pH 为 4、5、6、7、8、9、10 的条件下进行絮凝除磷实验, 探究酸度对絮凝剂除磷性能的影响; 在 pH = 5, 10 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液中分别加入 10 mg、20 mg、100 mg、150 mg、200 mg 以及 300 mg 絮凝剂进行絮凝除磷实验, 探究絮凝剂投加量对除磷性能的影响。

絮凝结束后上清液中的 PO_4^{3-} 浓度采用络合分光光度法来测定, 参考 GB/T 11893-1989 钼酸铵分光光度法, 在中性条件下使用过硫酸钾将溶液中的所有磷元素转化为正磷酸盐。在酸性介质与铈盐的存在下, 正磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸后, 立即被抗坏血酸还原, 生成蓝色的络合物。在 700 nm 波长下, 以去离子水作参比, 测定吸光度。

2.3.3. 实际废水除磷探究

从武汉某水厂的调节池和混酸池中各取一部分样品用作实际废水絮凝实验研究。实际废水处理过程中水体成分复杂, 水样中含有的钙、镁以及其他离子会影响到絮凝剂的絮凝过程, 造成絮凝效果下降。实际废水磷含量分别为 105.4 ppm 和 301.3 ppm, 絮凝剂实际废水性能探究实验步骤参考前文除磷性能探究。

3. 结果与讨论

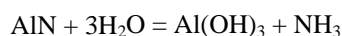
3.1. 酸浸铝灰制备聚合氯化铝

Table 1. Result of XRF characterization of aluminum ash
表 1. 铝灰 XRF 表征结果

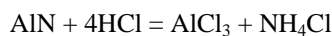
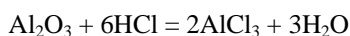
样品编号	氟化物(mg/kg)	镁(以 MgO 计)	钙(以 CaO 计)	铝(以 Al_2O_3 计)	铅(mg/kg)
铝灰样品 1	130	1.39%	3.04%	91.8%	263
铝灰样品 2	640	3.87%	3.27%	50.1%	66
铝灰样品 3	2840	1.89%	4.07%	78.4%	217

为了准确探究铝灰的酸浸效率, 将三种铝灰的化学成分经由 XRF 测定, 其部分结果如表 1 所示, 结合 XRD 表征中展示的球磨后铝灰的晶体结构, 分析可得二次铝灰样品的主要成分为刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)、氮化铝(AlN)以及普通氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)。铝灰中含有大量的氮化铝及金属氟化物, 过量的氮化铝在酸浸过程中会与酸液迅速反应产生大量氮气, 导致整个反应体系暴沸升温, 因此需要进行预处理降低氮化铝含量。除此之外, 铝灰中的氟元素也会随着酸浸液进入到絮凝剂中, 导致制备出的絮凝剂指标不能达到国家标准。在本文研究中, 铝灰在酸浸前会先经过水洗处理, 不仅能降低铝灰中氮化铝的含量, 使铝灰中的氮元素变成氨气排除, 减少酸浸过程中暴沸的隐患, 还能将金属氟化物随着滤液从铝灰中去除。由于铝灰成分复杂, 颗粒大小不一, 在酸浸时不均匀的颗粒会导致酸浸效率偏差。故在酸浸前将铝灰进行球磨, 再用筛网筛选出 100 目的筛下物进行酸浸。

水洗过程中, 铝灰中的氮化铝与水发生如下反应:



酸浸过程中, 铝灰中各物质与盐酸反应方程式如下:





酸浸液熟化制备聚合氯化铝的过程中, 溶液中的反应如下:

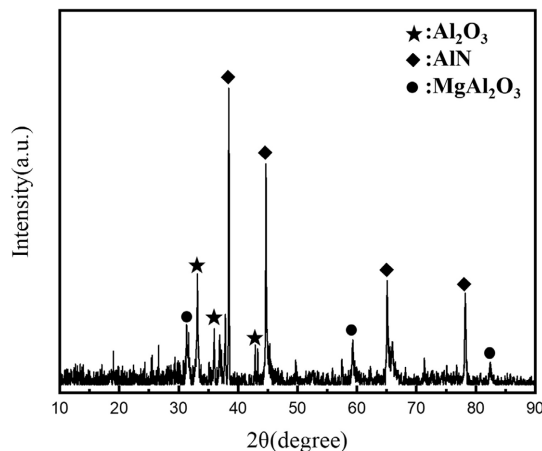
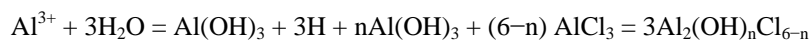


Figure 2. Result of XRD characterization of aluminum ash
图 2. 铝灰 XRD 表征结果

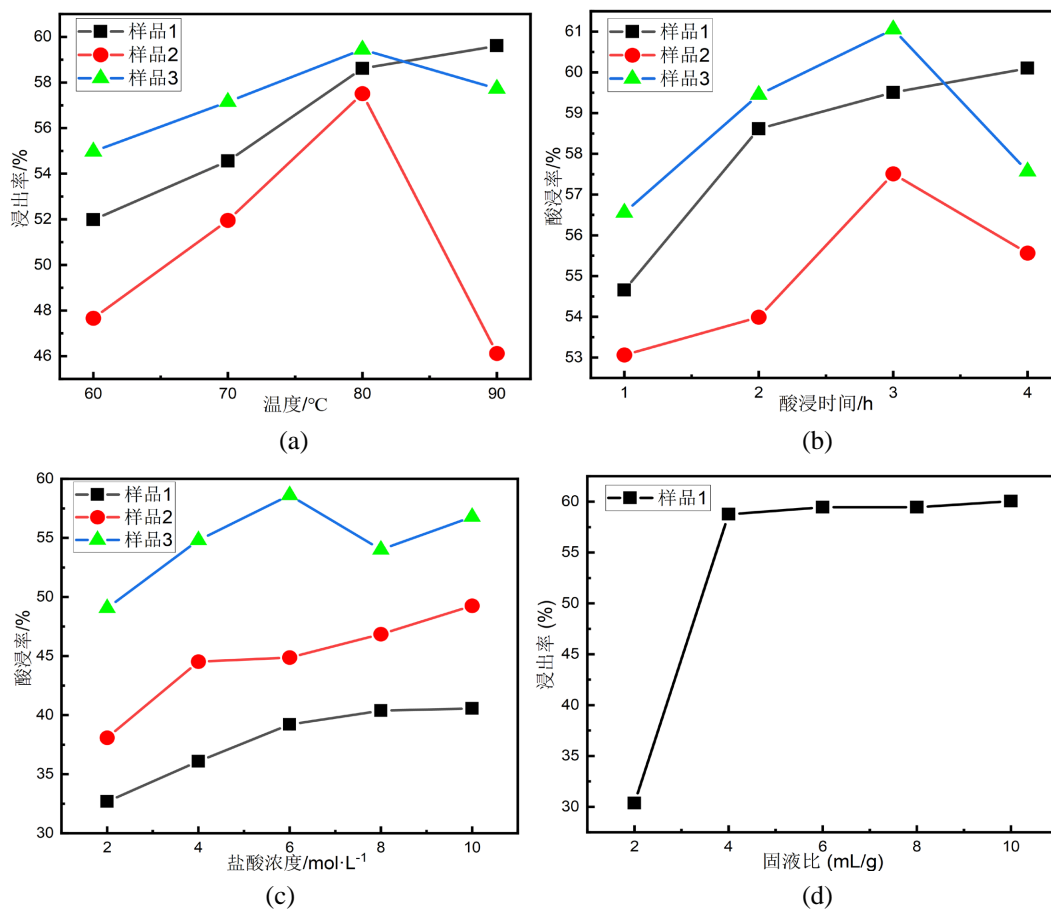


Figure 3. Leaching rate of aluminum ash under different conditions
图 3. 不同条件下铝灰浸出率

3.1.1. 酸浸温度对浸出率的影响

根据图 2 XRD 和表 1 XRF 表征可以判断出, 三种铝灰样品中均含有一定量的镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)和刚玉($\alpha-Al_2O_3$), 铝灰中这部分铝元素难以浸出, 增加温度可以使得这两种组分与盐酸少量反应, 从而达到增加铝浸出率的目的。但是随着反应温度的增加, 反应体系中的盐酸会因为温度升高而挥发, 进入冷凝管后再回流至反应体系中, 影响反应效率, 使得铝浸出率提升不明显。综合三种铝灰的酸浸温度探究, 最佳酸浸温度确定为 $80^\circ C$ 。

3.1.2. 酸浸时间对浸出率的影响

从图 3(b)可知, 增加酸浸时间, 盐酸会继续与铝灰中的镁铝尖晶石和刚玉反应, 相应的铝浸出率也会增加。但是过长的反应时间会使得酸浸液中其他金属离子浓度增加, 特别是镁离子和铁离子, 导致最后制备出来的絮凝剂不能满足国标文件中要求的指标。综合三种铝灰的酸浸时间与铝浸出效率探究, 最佳酸浸时间确定为 3 h。

3.1.3. 盐酸浓度对浸出率的影响

从图 3(c)可知, 随着盐酸浓度增加, 铝的浸出率先上升后平稳。盐酸浓度越高, 反而越不利于溶液中氢离子的电离。高浓度的盐酸在反应过程中会挥发进入回流管, 冷却后再回到溶液中, 使得酸浸效率提升不明显。综合上述三种铝灰的酸浸浓度与铝浸出率效率探究, 最佳酸浸浓度为 6 mol/L。

3.1.4. 液固比对浸出率的影响

由图 3(d)可得, 随着液固比的增加, 铝浸出率明显提升。这是因为随着盐酸溶液的增加, 参与反应的 HCl 增加, 提高了固液接触面积。但是随着液固比到了 10 mL/g 后, 反应速率达到了上限。综合成本考虑, 反应的液固比确定为 10 mL/g。

3.2. 自制 PAC 指标

利用铝灰生产水处理剂的工艺已经 40 多年, 并且得到了广泛的应用。最近十几年水处理剂聚合氯化铝的行业标准, 对于生产产品中重金属的含量有了更严格的限定, 同时补充了对于氨氮指标的要求。用铝灰制备絮凝剂的工艺过程中, 如果没有特殊处理的步骤, 往往会造成絮凝剂重金属严重超标, 氨氮达到 4000~5000 mg/kg。这种条件下制备出的絮凝剂不仅不能达到净化水体的目的, 反而会严重影响处理水质的指标。本文在制备絮凝剂前将二次铝灰进行了预处理, 去除了大部分氨氮。制备的聚合氯化铝均满足国标中的各项指标, 并且在最大程度保留铝元素的前提下, 二次铝灰中的大部分重金属离子被去除(表 2)。

Table 2. Prepared PAC index and national standard requirements

表 2. 自制 PAC 指标与国标要求

指标项目	氧化铝质量分数 (Al_2O_3)/%	密度 ($20^\circ C$)/(g/cm ³)	盐基度 (碱化度)/%	铁(Fe)的质量分数/%	砷(As)的质量分数/%	铅(Pb)的质量分数/%	镉(Cd)的质量分数/%	汞(Hg)的质量分数/%	铬(Cr)的质量分数/%
国标要求	≥ 8.0	≥ 1.12	20 ~ 98	≤ 1.5	≤ 0.0005	≤ 0.002	≤ 0.0005	≤ 0.00005	≤ 0.005
自制 PAC	9.8	1.2892	40.7	0.22	0.00003878	0.0009191	0	0	0.004681

3.3. 絮凝除氟除磷实验

在 100 mL 10 ppm 的模拟废水中进行絮凝剂的性能探究。对照组的 PAC 购自国药集团(Al_2O_3 含量

28%), 将其配制成与自制 PAC 含量相当的 PAC 溶液(Al_2O_3 含量 10%)。图 4 为两种絮凝剂在不同条件下除氟除磷的表现, 图 4(a)、4(b)为两种絮凝剂的除氟表现, 图 4(c)、4(d)为两种絮凝剂的除磷表现。结果发现, 自制的 PAC 与市售的 PAC 净水性能并无太大差距, 并且在某些条件下性能更加优异, 这是因为自制的 PAC 具有比市售 PAC 更高的碱化度。高碱化度的絮凝剂具有着更优秀的絮凝效果, 与磷和氟具有更多的成键基团。但是过高的碱化度也意味着絮凝剂的稳定性更低, 无法长时间保存。

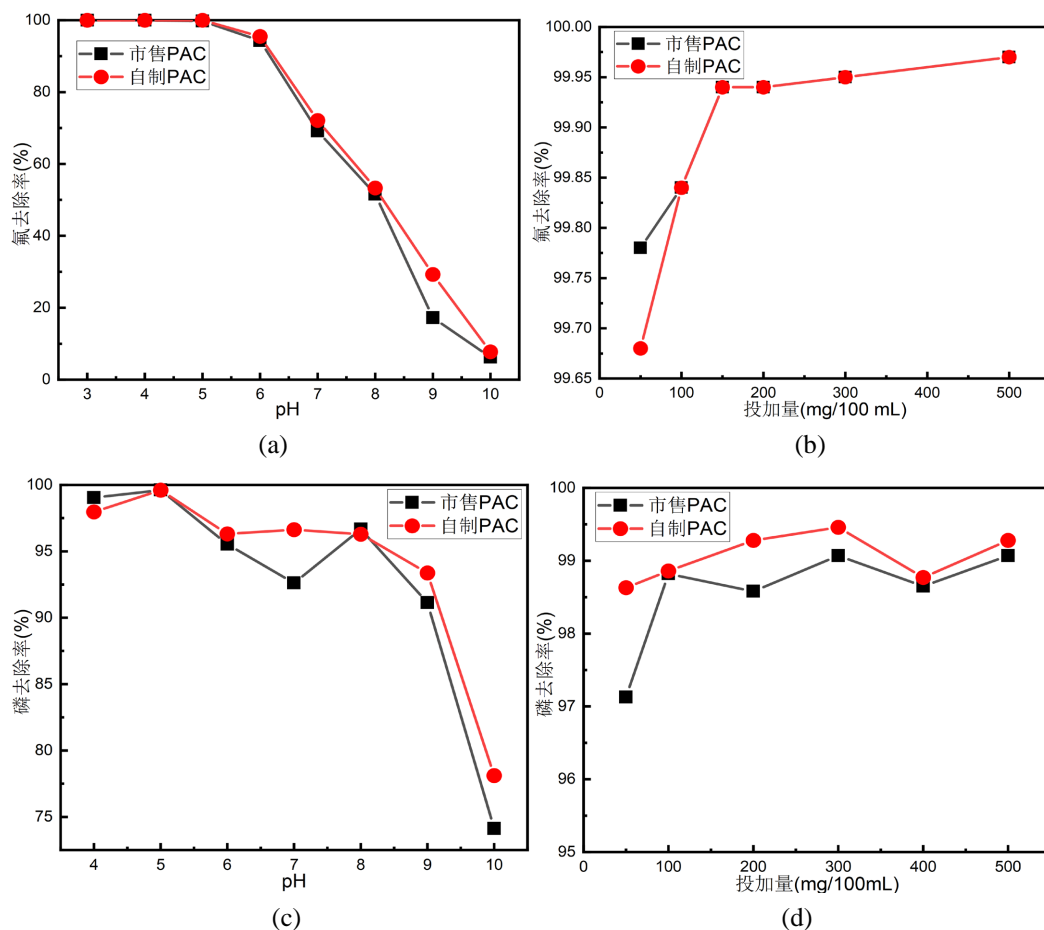


Figure 4. Water purification efficiency of flocculants under different conditions

图 4. 不同条件下絮凝剂的净水效率

在探究的过程中发现 PAC 在某些情况下除氟除磷的性能并不是很好, 下面对其原因进行了分析: 在除氟的过程中, 氟离子会与弱酸性条件下带正电的 Al_{13} 以及 $-\text{OH}$ 共同结合形成絮凝体共同沉淀。在中性和弱碱性环境下, 氟离子会与 PAC 中所含的 $-\text{OH}$ 形成氢键, 从而达到去除氟离子的效果[18]。但是 PAC 中的羟基大部分用于聚合时的架桥效应, 能与氟离子结合形成氢键的羟基较少, 因此导致了在碱性环境下除氟效果不好的现象。

在除磷的过程中, 磷酸根离子在弱酸性条件下可与 Al_{13} 结合形成沉淀。在中性和弱碱性条件下结合了过多的 $-\text{OH}$, PAC 表面的电荷由强正电荷转变为弱正电荷甚至负电荷, 这导致 PAC 与磷酸根的结合缓慢, 这也是在碱性条件下 PAC 除磷效率降低的原因。

因此, 在后续的聚合氯化铝的研究中, 可以从改善碱性环境下 PAC 的性能以及 PAC 出水铝残留量这两个方面来进行探究。

4. 结论

综上所述, 采用酸浸二次铝灰的方法制备了聚合氯化铝, 对二次铝灰的最佳浸出条件进行了探索。铝的最佳浸出条件为: 80℃、盐酸浓度 6 mol/L、液固比 10:1 mL/g、酸浸时间 3 h。絮凝剂除氟除磷实验的结果表明, 制备出的聚合氯化铝不仅指标能达到国家要求, 且净水性能也与市售聚合氯化铝基本相当。本研究为二次铝灰制备聚合氯化铝提供了更简化更低成本的方法, 实现了废物处理和绿色循环发展的新目标, 也探究了聚合氯化铝不足的地方, 为后续相关研究提供了思路。

参考文献

- [1] Unlu, N. and Drouet, M.G. (2002) Comparison of Salt-Free Aluminum Dross Treatment Processes. *Resources, Conservation and Recycling*, **36**, 61-72. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00010-1)
- [2] Shinzato, M.C. and Hypolito, R. (2005) Solid Waste from Aluminum Recycling Process: Characterization and Reuse of Its Economically Valuable Constituents. *Waste Management*, **25**, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.08.005>
- [3] Zhou, B., Yang, Y., Reuter, M.A. and Boin, U.M.J. (2006) Modelling of Aluminium Scrap Melting in a Rotary Furnace. *Minerals Engineering*, **19**, 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.017>
- [4] Verran, G.O. and Kurzawa, U. (2008) An Experimental Study of Aluminum Can Recycling Using Fusion in Induction Furnace. *Resources, Conservation and Recycling*, **52**, 731-736. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.10.001>
- [5] Amer, A.M. (2002) Extracting Aluminum from Dross Tailings. *JOM*, **54**, 72-75. <https://doi.org/10.1007/BF02709754>
- [6] Dash, B., Das, B.R., Tripathy, B.C., et al. (2008) Acid Dissolution of Alumina from Waste Aluminium Dross. *Hydrometallurgy*, **92**, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.006>
- [7] Murayama, N., Maekawa, I., Ushiro, H., et al. (2012) Synthesis of Various Layered Double Hydroxides Using Aluminium Dross Generated in Aluminum Recycling Process. *International Journal of Mineral Processing*, **110-111**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.03.011>
- [8] Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P. and Agatzini-Leonardou, S. (2013) Aluminium Recovery during Black Dross Hydrothermal Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 23-32. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.004>
- [9] Huang, X.L., Badawy, A.E., Arambewela, M., et al. (2014) Characterization of Salt Cake from Secondary Aluminum Production. *Journal of Hazardous Materials*, **273**, 192-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.035>
- [10] Mahinroosta, M. and Allahverdi, A. (2018) A Promising Green Process for Synthesis of High Purity Activated-Alumina Nanopowder from Secondary Aluminum Dross. *Journal of Cleaner Production*, **179**, 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.079>
- [11] Yan, M., Wang, D., Ni, J., et al. (2009) Natural Organic Matter (NOM) Removal in a Typical North-China Water Plant by Enhanced Coagulation: Targets and Techniques. *Separation and Purification Technology*, **68**, 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.021>
- [12] Li, F., Jiang, J.-Q., Wu, S. and Zhang, B. (2010) Preparation and Performance of a High Purity Poly-Aluminum Chloride. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.034>
- [13] Ng, M., Liana, A.E., Liu, S., et al. (2012) Preparation and Characterisation of New-Polyaluminum Chloride-Chitosan Composite Coagulant. *Water Research*, **46**, 4614-4620. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.021>
- [14] Ng, M., Liu, S., Chow, C.W.K., et al. (2013) Understanding Effects of Water Characteristics on Natural Organic Matter Treatability by PACl and a Novel PACl-Chitosan Coagulants. *Journal of Hazardous Materials*, **263**, 718-725. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.036>
- [15] Zakaria, Z.A. and Ahmad, W.A. (2020) Organic and Inorganic Matter Removal Using High Polymeric Al13 Containing Polyaluminium Chloride. *Water, Air, & Soil Pollution*, **231**, 310-320. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04706-8>
- [16] El Foulani, A-A., Jamal-Eddine, J. and Lekhlif, B. (2022) Study of Aluminium Speciation in the Coagulant Composite of Polyaluminium Chloride-Chitosan for the Optimization of Drinking Water Treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, **158**, 400-408. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.028>
- [17] Cho, D.-W., Han, Y.-S., Lee, J., et al. (2020) Water Defluorination Using Granular Composite Synthesized via Hydrothermal Treatment of Polyaluminum Chloride (PAC) Sludge. *Chemosphere*, **247**, Article ID: 125899. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125899>

-
- [18] Daifullah, A.A., Yakout, S.M. and Elreefy, S.A. (2007) Adsorption of Fluoride in Aqueous Solutions Using KMnO_4 -Modified Activated Carbon Derived from Steam Pyrolysis of Rice Straw. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 633-643. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.062>