

聚合氯化铝的合成

谢英惠, 何予基

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:介绍了以铝灰和盐酸为原料制备聚合氯化铝的方法, 讨论了投料比、加水量、反应时间、盐酸浓度等对产品的影响。

关键词:聚合氯化铝; 盐基度; 铝灰

引言

聚合氯化铝又称碱式氯化铝, 简称 PAC, 是介于 $AlCl_3$ 和 $Al(OH)_3$ 之间的水解产物, 其化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$, 其中 $m \leq 10, n = 1 \sim 5$ 。聚合氯化铝具有净化效率高、用药量少、易过滤、生产工艺简单等特点, 是优良的絮凝剂, 广泛用于工业废水和生活废水的净化处理。另外在铸造、医药、制革、造纸等方面也有广泛用途^[1,2]。

聚合氯化铝分为固体和液体两种产品。固体通常为黄色或无色的树脂状产品, 氧化铝含量为 40%~50%; 液体呈无色、黄褐色或黑色, 氧化铝含量为 10% 以上。

聚合氯化铝的生产方法按原料不同分为三氧化二铝法(包括铝土矿、高岭土、煤矸石等)、氢氧化铝法和铝法(包括铝渣、铝灰等)。其中以铝灰为原料生产聚合氯化铝具有成本低、原料来源广、流程简单等特点。该法又可细分为中和法和酸溶法。中和法是将烧碱和盐酸分别与铝灰反应产出铝酸钠和三氯化铝, 然后以合适的配比合成聚合氯化铝。生产的关键是铝酸钠和三氯化铝溶液之间配比^[3]。酸溶法是将铝灰和盐酸反应一次直接产出液体聚合氯化铝, 它具有反应速度快、工艺简单等特点。我们以铝灰为原料, 对酸溶法制备聚合氯化铝工艺进行了研究, 得出了制备聚合氯化铝的适宜工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器设备

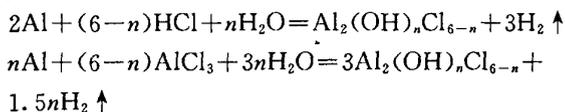
主要原料: 铝灰, 工业盐酸(31%), 水。

主要设备: 水浴锅、搅拌器、真空泵、电炉、分析天平、酸度计和实验室常用仪器。

1.2 实验方法

首先对铝灰进行预处理。用水洗的方法除去水溶性的盐类, 以降低盐酸耗量, 处理后的铝灰含氧化铝为 30% 左右。然后将工业盐酸与一定量的水放入反应器内, 搅拌, 并用水浴加热。称取 100 g 铝灰, 逐步加入盐酸溶液中, 由于反应剧烈, 放热量大, 应不断搅拌并随时加水, 反应时间控制在 6 h~12 h, 反应温度 96 °C, 反应结束后加入一定量的水稀释物料, 调节 pH 值为 3.5~4.5, 陈化 15 h~24 h 得液体产品。

盐酸与铝灰的反应为:



反应中铝的溶出、产物的水解和水解产物的聚合是交叉进行的。液体聚合氯化铝制备流程见图 1。



图 1 液体聚合氯化铝制备流程图

收稿日期: 2001-07-06

作者简介: 谢英惠, 男, 1958 年出生, 1982 年毕业于河北工学院无机化工专业, 副教授, 现主要从事教学和无机材料的研究工作, 已在学术刊物上发表论文 20 余篇。

2 实验结果与讨论

2.1 投料比[铝灰量(g)/HCl(mL)]的影响

投料比对产品质量有很大影响。判断聚合氯化铝质量的一个指标是盐基度, 盐基度为聚合氯化铝中氢氧根与铝的当量百分比, 即, 盐基度 = $[\text{OH}]/[\text{Al}] \times 100\%$ 。当盐基度为 50~80 时, 产品的絮凝效果最佳。在盛有 100 g 铝灰的容器内分别加入不同体积的盐酸, 在 95 ℃ 左右, 反应 6 h~12 h。对产品的测定表明, 随着投料比增加, 液体成品中氧化铝的量增加, 盐基度也增加。通过对比实验, 选择投料比为 3:1。实验数据见表 1。

表 1 投料比与氧化铝含量和盐基度的关系

投料比	Al ₂ O ₃ /%	盐基度/%
1:1	9.2	35
2:1	10.5	49
3:1	13	55

2.2 加水量的影响

反应过程中, 特别是反应前期, 由于反应剧烈, 水分挥发损失较大, 应及时加水补充。加水量过少会造成铝灰结块, 反应不完全, 加水过多, 则会使盐酸浓度变低, 反应不宜进行, 造成盐基度减小, 因此加水量要适当。经实验, 选用 100 mL~150 mL 水/100 g 铝灰。

2.3 反应时间的影响

按铝灰:HCl:水为 3:1:3 的比例改变反应时间进行实验, 盐基度和氧化铝含量随反应时间的增加而增加, 但当反应时间超过 7 h 后, 盐基度的变化趋于稳定, 因此取 6 h~8 h 为宜。实验结果见表 2。

表 2 反应时间与盐基度的关系

反应时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8
盐基度/%	25	34	40	46	49	51	53	54

2.4 盐酸浓度的影响

在其它因素不变的情况下, 改变盐酸浓度进行实验, 发现随着盐酸浓度的增加, 盐基度增加, 但酸的挥发量也增加, 反应过于激烈, 造成环境污染, 操作困难。综合考虑, 选用 20% 的盐酸(将 31% 左右

的工业盐酸稀释至 20%)。

2.5 溶液盐基度的调整

聚合氯化铝产品中氧化铝及盐基度都要达到标准, 为此常加入少量碱性物质对以上指标进行调整, 使液体聚合氯化铝中氧化铝含量大于 10%, 盐基度为 45~70。碱用量用下式确定^[4]:

$$G = k_1 k_0 \frac{A}{100} P(B-b) / 100\eta$$

式中, G —碱用量, kg;

k_0 —实际耗碱量与理论耗碱量之比, 一般为 1.05;

k_1 —碱与氧化铝的当量之比;

A —被调整溶液中氧化铝含量, %;

B —成品溶液的盐基度, %;

P —被调整溶液的重量, kg;

b —被调整溶液的盐基度, %;

η —碱的有效含量系数。

加入 30% Na₂CO₃ 调整盐基度, 得液体产品的氧化铝含量为 10% 以上, pH 值为 3.5~5.0, 盐基度为 50%~65%。

3 结论

a) 通过实验, 确定了以铝灰为原料, 采用酸溶一步法制备聚合氯化铝的工艺条件。

b) 本工艺具有流程短、生产设备简单、成本低等特点, 用工业废渣铝灰为原料生产聚合氯化铝对于治理环境具有重要意义。

参考文献

- 肖 锦. 我国絮凝剂发展的现状与对策. 现代化工, 1997 (12): 6~9.
- 张如意. 高分子铝盐絮凝剂的应用. 工业水处理, 2000, 20 (4): 14~17.
- 天津化工研究院. 无机盐工业手册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社. 1996.
- 李润生. 水处理药剂碱式氯化铝. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981.

Synthesis of Polyaluminum Chloride

Xie Yinghui He Yuji

(The School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract: This paper described the methods of making polyaluminum chloride with aluminum ash and hydrochloric acid. It stated the effects of ratio of aluminum ash to hydrochloric acid, make-up water, reaction time and hydrochloric acid on the polyaluminum chloride.

Key words: polyaluminum chloride; basicity; aluminum ash

聚合氯化铝的合成

作者: [谢英惠, 何予基](#)
 作者单位: [河北工业大学化工学院, 天津, 300130](#)
 刊名: [山西化工](#)
 英文刊名: [SHANXI CHEMICAL INDUSTRY](#)
 年, 卷(期): 2001, 21(4)
 被引用次数: 7次

参考文献(4条)

1. 肖锦 [我国絮凝剂发展的现状与对策](#) 1997(12)
2. 张如意 [高分子铝盐絮凝剂的应用](#)[期刊论文]-[工业水处理](#) 2000(04)
3. 天津化工研究院 [无机盐工业手册](#) 1996
4. 李润生 [水处理药剂碱式氯化铝](#) 1981

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [董申伟, 李明玉, 陈伟红, 曹刚, Dong Shenwei, Li Mingyu, Chen Weihong, Cao Gang](#) [聚合氯化铝的盐基度与混凝性能关系研究](#) -[工业水处理](#)2007, 27(2)
 用三氯化铝滴碱法和铝酸钙酸溶一步法, 分别制备了纯聚合氯化铝(PAC)和含钙的聚合氯化铝(CaPAC), 对两种聚合铝的盐基度、铝的形态分布、混凝性能等进行了对比研究。采用Ferron逐时络合比色法对具有不同盐基度的PAC、CaPAC中的Al_{1a}、Al_{1b}和Al_{1c}形态分布进行了分析检测, 并用烧杯试验方法考察了PAC、CaPAC对模拟水样和实际水样的混凝除浊性能。结果表明, PAC、CaPAC在对不同水样进行混凝处理后, 水中余浊随两种聚合铝盐基度的增加而降低, 余浊与盐基度表现出较好的相关性; 在相同加药量条件下, CaPAC混凝除浊效果略好于PAC。另外, 研究表明, Al_{1b}或Al_{1c}的形态分布与混凝除浊性能之间, 未表现出明显的相关性。
2. 会议论文 [李明玉, 董申伟, 谭铭卓, 潘江俊](#) [聚合氯化铝盐基度与絮凝性能的关系研究](#)
 本文采用铝酸钙粉酸溶一步法制备了一系列不同盐基度的含钙聚合氯化铝(CaPAC)混凝药剂; 利用微量滴碱法制备了不同盐基度的纯聚合氯化铝(PAC)混凝剂; 分析了铝盐形态分布与盐基度之间的关系; 通过实验室烧杯试验考察了含钙聚合氯化铝(CaPAC)和纯聚合氯化铝(PAC)处理模拟浊度废水和实际浊水混凝除浊效果。结果表明, 含钙聚合氯化铝和纯聚合氯化铝在处理不同水样后余浊同混凝剂样品盐基度指标有较好的正相关性。
3. 期刊论文 [宁寻安, 李润生, 温琰茂, NING Xun-an, LI Run-sheng, WEN Yan-mao](#) [聚合氯化铝中Al_{1b}和Al₁₃的形态分布规律](#) -[环境化学](#)2007, 26(3)
 按三类典型工业聚合氯化铝的生产条件制得铝浓度为2.50mol·l⁻¹, 盐基度为0%-92%的A、C、D系列样品, 同时采用微量滴碱法制得铝浓度为0.150mol·l⁻¹-0.336mol·l⁻¹, 盐基度为0%-92%的B系列聚合氯化铝。Ferron试验结果表明: 相同盐基度不同系列样品的Al_{1b}值大小变化规律为: 盐基度等于20%时, C>D>A>B; 盐基度等于30%时, A>D>B>C; 盐基度大于30%时, B>A>D>C; 四个系列样品的Al_{1a}均随盐基度的升高而减小, Al_{1c}则随盐基度的升高而增加。27Al-NMR测试结果表明: 四个系列所有样品的Al₁均随盐基度的升高而减小; 相同盐基度的不同系列样品Al₁₃值大小顺序为B>A>C>D; A、C、D系列样品的Al₁其他均随盐基度的升高而增加, B系列样品的Al₁其他则先随盐基度的升高而增加, 达到最大值后开始降低, 然后再开始上升, 最大值为B4样品的44.40%。A、C、D三个工业系列样品中的Al_{1b}和Al₁₃的绝对值均不大, 在所研究的盐基度范围内Al_{1b}和Al₁₃均不是其中的优势形态。B系列样品在盐基度大于60%时, Al_{1b}和Al₁₃成为其中的优势形态。
4. 学位论文 [魏旭东](#) [无机高分子与PDADMAC复配在造纸废水混凝深度处理初步研究](#) 2006
 针对制浆造纸废水经过生化处理后, 仍然存在较高悬浮物和有机物的问题。通过试验, 利用无机高分子絮凝剂与PDADMAC复配絮凝剂对其进行了混凝深度处理的研究。同时通过对比试验研究了在实际废水处理中盐基度对药剂絮凝性的影响以及混凝过程中搅拌速率参数对高分子絮凝剂絮凝性的影响。试验表明, 无机高分子絮凝剂与PDADMAC复配絮凝剂可以有效的处理低浊度制浆造纸废水, PDADMAC对去除制浆造纸废水中悬浮物和有机物有很好的助凝效果, 复配絮凝剂与无机高分子絮凝剂相比, 在达到相同效果时, 使用复配絮凝剂可以降低成本。试验中, 经复配药剂处理后, 广西某厂制浆造纸废水出水达到国家一级排放标准, 山东某纸厂制浆造纸废水出水达到国家二级排放标准。
 试验表明, 在混凝处理过程中, 高盐基度聚合氯化铝的絮凝性优于低盐基度聚合氯化铝的絮凝性。其中盐基度48%的聚合氯化铝与PDADMAC复配絮凝剂效果最好。
 试验表明, 在混凝处理过程中, 快速搅拌速率参数的影响较慢速搅拌速率参数的影响大。无机高分子絮凝剂要求较高的搅拌速率参数, 有机高分子絮凝剂要求较低搅拌速率参数。
5. 期刊论文 [林丽芬](#) [聚合氯化铝的盐基度及氧化铝含量分析](#) -[福建化工](#)2005, ""(5)
 参照聚合氯化铝国标GB15892-2003的分析步骤, 对聚合氯化铝的氧化铝及盐基度进行检测时, 发现盐基度及氧化铝含量与实际有偏差, 本文从理论分析与实际试验进行探讨。
6. 期刊论文 [阮复昌, 郑冀鲁, 范娟, RUAN Fu-chang, ZHENG Ji-lu, FAN Juan](#) [一种超纯聚合氯化铝的制备及其pH值与盐基度的相关性研究](#) -[化学反应工程与工艺](#)2000, 16(1)
 介绍了一种超纯聚合氯化铝的制备方法, 对其pH值、铝含量和盐基度进行了定量分析和检测。结果表明, 超纯聚合氯化铝的pH值和盐基度具有良好的相关性。实验结果与理论计算结果完全吻合。
7. 期刊论文 [黄冬根, 廖世军](#) [聚合氯化铝盐基度分析探讨](#) -[工业水处理](#)2004, 24(8)
 根据不同原料生产的聚合氯化铝的外观, 质量分数为0.6%水不溶物的状况, 参照聚合氯化铝国家标准GB 15892-1995的分析步骤, 结合对样品的实际检测情况, 提出用“室温放置法”, 分析聚合氯化铝的盐基度, 以便使分析结果更符合实际。
8. 学位论文 [王莉娜](#) [含油废水处理剂的合成与应用研究](#) 2006
 本课题结合玉门老君庙油田污水厂的实际情况, 在实验室中通过正交试验与Al-Ferron络合比色法确定最佳合成工艺参数。研究反应条件对产品质量的影响, 包括: 反应温度的选择, 物料配比的选择, 熟化条件的选择等等。测定聚合氯化铝产品的指标, 包括: 氧化铝含量, 盐基度, pH值。同时研究

聚合氯化铝及改性聚合氯化铝的水解聚合形态及合成工艺条件对铝形态分布的影响。将聚合氯化铝、改性聚合氯化铝与聚丙烯酰胺(PAM)、壳聚糖进行复配,通过烧杯实验研究物料配比、絮凝剂投加量、含油废水pH值对絮凝效果的影响,从而确定絮凝过程的最佳控制指标。

经研究得出以下结论:在低物料比情况下,铝离子初始浓度为2mol/L时,A1b含量(PAC在1min后到120min之间与Ferron试剂反应的部分)占主导地位;在高物料比条件下,铝离子初始浓度为1mol/L时,A1b含量占主导地位,但物料比过高会产生沉淀。反应温度与熟化温度对聚合氯化铝中铝的形态分布有较大影响。合成过程中选择反应温度为60℃,熟化温度为60℃-65℃,所合成的聚合氯化铝中A1b含量较高。当盐基度超过70%时随着盐基度值增大,聚合氯化铝中A1b含量明显增加;在此阶段,铝水解聚合形态分布的变化主要是由A1a(PAC在1min内与Ferron试剂反应的部分)向A1b的转变。改性聚合氯化铝随着水玻璃的模数逐渐增大A1a含量时高时低,但变化范围小,A1b含量呈下降趋势,A1c(PAC在120min后与Ferron试剂反应的部分)含量呈升高趋势。另外Al/Si和聚硅酸聚合时间对改性聚合氯化铝中铝形态分布都有较大的影响。

综合试验结果,聚合氯化铝合成条件为铝离子初始浓度为1mol/L,物料比1:1,反应温度为60℃-70℃,熟化温度为60℃-65℃。合成改性聚合氯化铝适宜条件是:Al/Si在0.7-1之间,聚硅酸聚合时间为90min,模数为2的水玻璃。单独使用聚合氯化铝处理含油废水后,浊度去除率可达到91.44%,COD的去除率达到47.46%,BOD5的去除率为54.99%;单独使用改性聚合氯化铝后浊度去除率可达到94.47%,COD的去除率达到47.97%,BOD5的去除率为55.03%。合成的絮凝剂与其他絮凝剂复配后有着优良的絮凝处理效果。聚合氯化铝与PAM复配处理含油废水后,浊度去除率94.41%,COD的去除率达到51.63%,BOD5的去除率达到26.00%;改性聚合氯化铝与PAM复配后,浊度去除率达94.17%,COD的去除率达到53.66%,BOD5的去除率达到52.05%。聚合氯化铝、改性聚合氯化铝与壳聚糖复配处理含油废水后,浊度去除率分别达到97.27%和97.51%,COD的去除率分别达到56.91%和60.98%,BOD5的去除率分别达到52.05%和39.90%。

9. 期刊论文 赵艳. 张冰如. 李霞. 李风亭 聚合氯化铝的盐基度与水解形态 -应用化学2004, 21(2)

聚合氯化铝(PAC)是国际上近年来发展较快的高效水处理剂之一。与传统药剂相比,具有用量少、成本低、净化水质优、使用方便等一系列特点,目前正迅速取代传统水处理药剂。随着聚合氯化铝的广泛应用,其形态结构成为人们日益关注的焦点。已有研究表明,絮凝剂的凝聚效率很大程度上取决于混凝过程中絮凝剂的水解形态分布特征。

10. 会议论文 黄冬根 聚合氯化铝盐基度分析探讨 2001

本文根据不同原料生产的聚合氯化铝的外观状况,参照聚合氯化铝GB15892-95分析步骤,结合对样品的实际检测情况,提出“室温放置法”,以使分析结果更符合实际。

引证文献(7条)

1. 刘晓红. 刘守信. 邹美琪. 许春晓. 柯春兰 浸取铝灰制取纳米氧化铝新工艺[期刊论文]-无机盐工业 2009(8)
2. 唐新光. 李飞雪. 唐永明. 孙洪涛 聚合氯化铝的制备和性能[期刊论文]-科技信息(学术版) 2008(21)
3. 刘守信. 刘晓红. 王华. 程淑莲 铝灰综合利用的技术进展[期刊论文]-云南化工 2008(4)
4. 罗资琴. 陈世前. 周锦 聚合氯化铝的制备和性能[期刊论文]-内蒙古石油化工 2006(9)
5. 张连来 含油污泥无害化处理与综合利用技术[学位论文]硕士 2005
6. 张红萍. 唐爱东 用高岭土制备施胶沉淀剂聚合氯化铝的研究[期刊论文]-金属矿山 2004(12)
7. 刘海涛 铝灰综合利用技术现状[期刊论文]-云南冶金 2003(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_shanxhg200104003.aspx

授权使用: 中南大学(zndx), 授权号: e347814d-ba54-4d17-a721-9e2000fb1497

下载时间: 2010年10月31日