

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.050

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



煤矸石制备聚合氯化铝铁钙与应用试验研究

丁舒航,周建民,张梦瑶,刘义青,付永胜

(西南交通大学 地球科学与环境工程学院,成都 611756)

摘要:以煤矸石为原料,经过高温焙烧、酸浸、聚合、熟化等过程制备了高效无机高分子絮凝剂聚合氯化铝铁钙(PAFCC),通过单因素试验研究了PAFCC制备条件对浊度、COD和UV₂₅₄去除率的影响。试验结果表明,PAFCC最佳聚合条件为pH值2、聚合温度60℃、聚合时间5h、在40℃下熟化28h。混凝结果表明:制备的PAFCC对浊度有极好的去除效果,达95.70%,同时,对COD、UV₂₅₄也有一定的去除效果,去除率分别达到47.51%、45.98%。炼化废水混凝结果表明:PAFCC对浊度和总磷有较好的去除效果,同时,对COD及氨氮也有一定的去除效果,效果明显优于传统PAC。

关键词:煤矸石;酸浸;聚合氯化铝铁钙;去浊率

中图分类号:TU703.5 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)04-0185-10

Experimental study on preparation and application of polymeric aluminum ferric calcium chloride from coal gangue

DING Shuhang, ZHOU Jianmin, ZHANG Mengyao, LIU Yiqing, FU Yongsheng

(School of Earth Science and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, P. R. China)

Abstract: Using coal gangue as raw material, high-efficiency inorganic polymer flocculant polymeric aluminum ferric calcium chloride (PAFCC) was prepared through high-temperature roasting, acid precipitation, polymerization, and maturation. The effects of PAFCC preparation conditions on turbidity, COD and UV₂₅₄ removal rate were studied by single factor experiments. The results showed that the optimum polymerization conditions of PAFCC were pH 2, polymerization temperature 60 °C, polymerization time 5 h, and curing at 40 °C for 28 h. The coagulation results showed that the prepared PAFCC had excellent removal effect on turbidity, reaching 95.70%, and had a certain removal effect on COD and UV₂₅₄, and the removal rates reached 47.51% and 45.98%, respectively. The coagulation results of the refining wastewater showed that PAFCC had a good removal effect on turbidity and total phosphorus, while it had a certain removal effect on COD and ammonia nitrogen, and the effect was significantly better than traditional PAC.

Keywords: coal gangue; acid leaching; polymeric aluminum ferric calcium chloride (PAFCC); turbidity removal rate

收稿日期:2020-03-10

作者简介:丁舒航(1996-),女,主要从事水污染控制研究,E-mail:447452334@qq.com。

周建民(通信作者),男,博士生,高级工程师,E-mail:245960737@qq.com。

Received:2020-03-10

Author brief:DING Shuhang (1996-), main research interest: water pollution control research, E-mail: 447452334@qq.com.

ZHOU Jianmin (corresponding author), PhD candidate, senior engineer, E-mail: 245960737@qq.com.

在中国,煤炭占据能源的主导地位,煤矸石已成为一种排出量和储量最大的工业废弃物^[1]。煤矸石是采煤过程和洗煤过程中排放的固体废物,是在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量较低、比煤坚硬的黑灰色岩石^[2-4]。统计数据表明,中国当前煤矸石的总积累量已达 70 多亿 t,严重占用土地资源,且煤矸石在放置过程中被风化,会产生大量有毒物质及有害气体,对人体、生态都造成极大危害^[5]。但煤矸石是废物也是资源,由于煤矸石中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量较高,从中提取氧化铝、氧化铁制备铝、铁产品是煤矸石资源化利用的一个重要途径^[2-3]。

无机混凝剂是最早使用并且适用最为广泛的一类混凝剂。19 世纪末,传统铝盐混凝剂(包括明矾、氯化铝、硫酸铝等)应用于水处理过程,因具有良好的脱色除浊效果得到了较为广泛的应用。但水体中残留的铝盐具有一定的神经毒性,对人体健康产生潜在的危害,会造成贫血、神经类等疾病^[6]。为避免残余铝潜在的生物毒性,铁盐混凝剂和无机高分子混凝剂受到越来越多的关注,铁盐混凝剂在 20 世纪 30 年代左右开始广泛应用到水处理中的,最早的铁盐混凝剂主要是硫酸铁和氯化铁。相比于传统铝盐混凝剂,铁盐混凝剂具有混凝效果较好、安全无毒、价格低廉、絮体生成速度更快、体积大、易沉降等优点,并且在低温条件下能发挥良好的混凝效果^[7]。但铁盐混凝剂存在出水色度较高、腐蚀性较强等问题,限制了其进一步的应用^[8]。20 世纪 60 年代,无机高分子混凝剂,如聚合硫酸铝(PAS)和聚合氯化铝(PAC)等陆续出现并得到了广泛应用。聚合铝盐混凝剂的混凝性能优于传统铝盐,可以取得较高的色度和浊度去除率,同时,具有投加量小,絮体产生速度快、体积大、沉降性能好、pH 适应范围广、残余铝含量低等优点^[7],但聚合铝盐价格相对昂贵,在工业应用上有一定的局限性。在此基础上,更多新型高分子混凝剂,如聚合氯化铝铁等被研究出来,聚合氯化铝铁价格便宜,在钢厂、纸厂、污水厂等废水的净化过程中,时间短、见效快,处理后的水质清澈,更容易达到排放标准^[9]。

随着混凝剂需求逐年高速增加,其生产原料铝矾土等矿物日趋减少甚至枯竭,这不仅提高了混凝剂的成本,也限制了混凝剂的生产,因此,寻求混凝剂的新的廉价原料成为目前的热点问题^[10]。笔者综合考虑了经济及处理效果,制备了聚合氯化铝铁

钙(PAFCC),PAFCC 主要是由铝盐、铁盐和钙盐制备而成的一种无机高分子混凝剂,这种混凝剂集铝盐、铁盐和钙盐各自的优点,比单独一种金属盐混凝剂效果好。笔者研究了利用煤矸石制备新型复合絮凝剂 PAFCC 的工艺方法及其在水处理中的应用,这对于有效减少煤矸石的堆存量及实现絮凝剂的低成本工业化生产具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 原料、试剂及仪器

煤矸石取自宜宾市鲁班山北矿矸石山,主要化学成分: 43.97% SiO_2 、18.43% Al_2O_3 、14.75% Fe_2O_3 、12.11% CaO 、4.45% TiO_2 ,含有的矿相主要为石英、高岭土、方解石和高蒙混层(见图 1)。前期研究了宜宾市鲁班山北矿煤矸石酸浸的最佳条件,即研磨后在马弗炉中 800 °C 焙烧 2 h,自然冷却后,在 8 mol/L 的盐酸中酸浸(液固比为 7 mL/g),酸浸温度 100 °C,时间 3 h,酸浸液主要化学成分 8.69% Al_2O_3 、10.58% Fe_2O_3 。所用主要试剂为 37% 盐酸、氧化钙、98% H_2SO_4 、高岭土、四氯化钛等,均为分析纯。

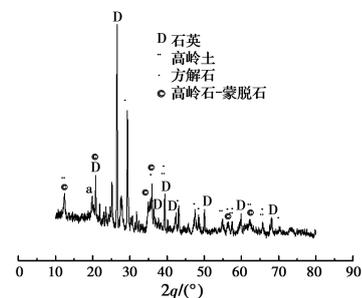


图 1 煤矸石 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of coal gangue

所用仪器设备主要有 SHJ-A4 磁力搅拌水浴锅、101-3AB 型电热鼓风干燥箱、FA224 电子天平、UpHW-IV-90T 优普系列超纯水器、XA-2 固体样品粉碎机、TD-420 台式低速离心机、JC-101W 微波消解仪、WFZ UV-4802H 型紫外可见分光光度计、SGZ-1A 数显浊度仪、JJ-4 六联数显电动搅拌器。

试剂: 37% 盐酸、氧化钙、98% H_2SO_4 、高岭土、邻苯二甲酸氢钾等,试剂均为分析纯。

1.2 PAFCC 絮凝剂的制备试验方法

聚合氯化铝铁钙的制备过程主要包括煤矸石热改性、酸浸反应、聚合、熟化、干燥等,具体操作过程如下:

1)使用研磨机将煤矸石研磨,过筛粒径 <180 目,称取研磨好的煤矸石 10 g 均匀铺展在坩埚中,置于马弗炉中,调节升温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终温为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间 2 h ,取出自然冷却收集样品,标记为L-800,置于干燥皿中,待下一步使用。

2)设置盐酸与L-800液固比为 $7\text{ mL}/\text{g}$,酸浓度为 $8\text{ mol}/\text{L}$,将其置于 250 mL 锥形瓶中,放入磁力转子,用保鲜膜封紧后置于水浴锅中,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 3 h 后,取出混合液倒入离心管中,在 $4\text{ }000\text{ r}/\text{min}$ 下离心 5 min ,取上清液,此上清液为酸浸液。

3)取制得的酸浸液 10 mL 于烧杯中,根据预先设定的初始pH值($0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$),用氧化钙对酸浸液进行pH值调节,加入磁力转子,使用保鲜膜密闭,将其置于适宜反应温度($30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,持续搅拌聚合一定时间($1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\text{ h}$)取出,在一定温度($20, 40, 60, 80, 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)下熟化一定时间($4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32\text{ h}$),得到褐色液体即制备出PAFCC。

1.3 混凝试验

采用去离子水、高岭土、邻苯二甲酸氢钾配制成 $\text{COD } 500\text{ mg}/\text{L}$ 、 $\text{UV}_{254} 2.738\text{ Abs}$ 、浊度 100 NTU 的原水。取 150 mL 原水,加入一定量混凝剂,使用低浓度氢氧化钠和盐酸溶液调节初始pH值,使用六联数显电动搅拌器快搅($300\text{ r}/\text{min}$) 1 min ,中搅($150\text{ r}/\text{min}$) 3 min ,慢搅($40\text{ r}/\text{min}$) 8 min ,取出搅拌浆。静置 15 min ,使用虹吸法取上清液(在液面下 $1\sim 2\text{ cm}$ 处),测其浊度、COD、 UV_{254} 。

1.4 分析方法

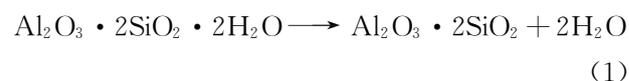
酸浸液中各金属离子的检测方法参考《高岭土及其试验方法》(GB/T 14563~14565-93)。 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO 的测定采用络合滴定法, TiO_2 通过分光光度法测定;碱化度测定采用氟盐遮蔽中和法^[11]。浊度、 UV_{254} 、COD、氨氮和总磷等水质指标检测方法参考《水和废水监测分析方法》(第4版)^[12]。浊度测定通过SGZ-1A数显浊度仪进行; UV_{254} 的测定是使用WFZ UV-4802H型紫外可见分光光度计,将混凝出水经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后,测定其在 254 nm 处的吸光度;COD使用重铬酸钾法测定;氨氮使用纳氏试剂分光光度法分析,总磷采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法分析,物相分析采用SmartLab 9kW X射线衍射仪分析,煤矸石化学成分分析采用PANalytical Epsilon 3XLE能量

色散射线荧光光谱仪分析。

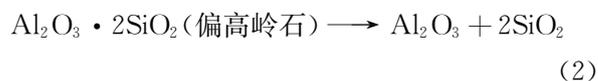
1.5 反应原理

由于煤矸石中的活性较低,酸浸取试验之前,一般先进行煤矸石的焙烧活化试验。热活化过程中,煤矸石中的含铝矿物发生活化,使活性较低的晶体结构变化为活性较高的半晶态甚至非晶态,以此提高其反应活性,进而提高 Al_2O_3 的浸取率。反应原理如下^[13]:

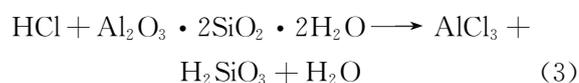
1)在 $450\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,温度较低,煤矸石中的高岭石等晶体类矿物发生相变,转变成偏高岭石类半晶态或者非晶态类。



2)在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,温度较高,此时,在上一步的反应后,发生



煤矸石中的粘土矿物高岭石,其化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于在通常条件下难以直接将 Al_2O_3 浸取出来,因而目前多采用提高浸取温度,采用合适浓度的酸溶液来实现 Al_2O_3 的有效浸取,反应原理可以概括为^[14]



在盐酸浸取煤矸石中 Fe_2O_3 的过程中,主要化学反应为



在盐酸浸取煤矸石中 CaCO_3 的过程中,主要化学反应为



整个混凝过程分为混合和反应两个阶段:混合阶段,通过较短时间的剧烈搅拌使药剂在水体中均匀分散,形成较小的絮体;反应阶段,通过缓慢地搅拌使在混合阶段生成的细小絮体逐渐增大^[15]。混凝剂对水体污染物进行去除的主要机理包括压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和网捕卷扫作用^[16]。在实际水处理过程中,通常是上述4种混凝机理中一种或多种同时发挥作用。

2 试验结果与讨论

2.1 PAFCC 絮凝剂制备条件的确定

2.1.1 最佳pH值的确定 由酸析条件制备而成

的煤矸石酸浸液中酸度较强,为了探究 pH 值对碱化度的影响,进而探究制备材料的效果,选用氧化钙及铝酸钙粉对 pH 值进行调节,经过预试验,结果表明,铝酸钙粉调节 pH 值效果不明显,投加量过大容易形成糊状,氧化钙可以快速有效地调节 pH 值至指定值,因此选择氧化钙。

为了研究 pH 值对合成聚合氯化铝铁钙絮凝剂的影响,其他条件不变,改变 pH 值,对 PAFCC 的碱化度进行测定,并进行混凝试验分析,结果如图 2 所示。

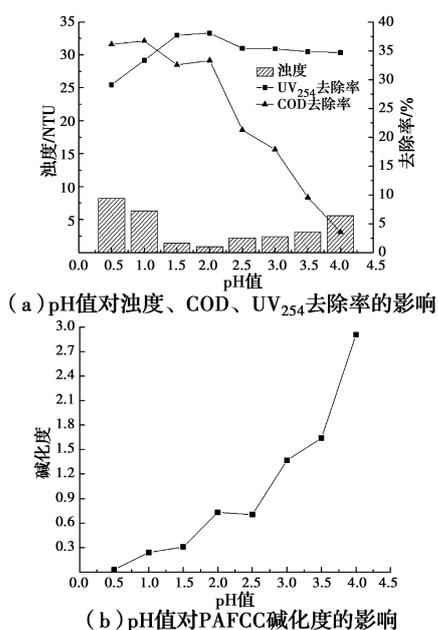


图 2 pH 值对浊度、UV₂₅₄、COD 去除率及 PAFCC 碱化度的影响

Fig. 2 Effect of pH on turbidity, UV₂₅₄, COD removal rate and the basicity of PAFCC

由图 2(b)可知,随着 pH 值的升高,PAFCC 样品的碱化度也随之升高,由图 2(a)可知,PAFCC 对浊度、COD、UV₂₅₄ 的去除率随着 pH 值的增高先升高后下降,在 pH 值为 2 时效果最佳,当 pH 值为 2 时,样品的盐基度可达 73.13%,去浊率达到 95.1%,UV₂₅₄ 去除率 33.29%,COD 去除率 33.31%。这可能是由于金属离子化合物在溶液中水解聚合的羟基聚合物相对稳定性发生变化所致。样品中主要存在 3 种金属离子:Al(III)、Fe(III)、Ca(II),它们的化合物在溶液中水解聚合的 3 种形态即 Al-Fe-Ca_a(快速络合的自由离子、单体及初聚物)、Al-Fe-Ca_b(慢速络合的低聚及中等聚合物)、Al-Fe-Ca_c(高聚物和溶胶态)。随着碱化度增加,Al-Fe-Ca_a 含量逐渐减少而 Al-Fe-Ca_c 含量逐渐增

加,Al-Fe-Ca_a 代表低聚合铝铁水解产物,单位正电荷高,电中和能力强,但架桥能力弱;Al-Fe-Ca_b 代表中等聚合铝铁水解产物,具有良好的吸附电中和与架桥能力,相对稳定性好,保证了混凝作用的有效发挥;Al-Fe-Ca_c 代表高聚合铝铁水解产物,正电性较弱,粒度大,易于沉淀,具有良好的架桥和吸附共沉淀能力^[17]。有研究表明,中、高聚物对浊度的去除效果优于单体及初聚物^[18]。再继续增加 pH 值,样品的碱化度也增大,但去浊率开始降低,试验过程中发现,pH 值达到 3 后,如果再继续增加氧化钙的投加量,反应体系不稳定,且酸浸液容易变成糊状,这是因为当碱化度过大时,金属离子水解化合物形成的高聚合度羟基聚合物稳定性降低,容易分解,Al(III)、Fe(III)、Ca(II)随着碱化度升高而形成的不能聚合的氢氧化物使 PAFCC 混凝性能降低。因此,确定反应体系 pH 值为 2。

2.1.2 最佳聚合时间确定 为了研究聚合时间对合成聚合氯化铝铁钙絮凝剂的影响,其他影响条件不变,改变聚合反应时间,对 PAFCC 的碱化度进行测定,并进行混凝试验,结果如图 3 的所示。

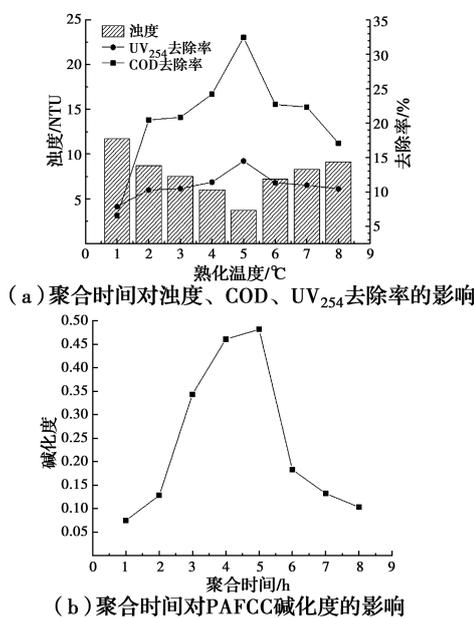


图 3 聚合时间对浊度、UV₂₅₄、COD 去除率及 PAFCC 碱化度的影响

Fig. 3 Effect of Polymerization time on turbidity, UV₂₅₄, COD removal rate and the basicity of PAFCC

由图 3(a)可知,随着反应时间的增长,PAFCC 的去浊率、COD 去除率、UV₂₅₄ 去除率逐渐增大,当反应时间到达 5 h 时,达到最高,此时,去浊率 95.3%,UV₂₅₄ 去除率 29.16%,COD 去除率

32.46%。这是因为水解吸热,反应刚开始时,反应体系中Al(III)、Fe(III)及Ca(II)不能从外界吸收足够的热量水解,此时,样品的聚合度不高。随着时间的增长,外界提供的热量有利于聚合反应进行,样品的碱化度增大,去浊率上升。继续增加反应时间,去浊率开始逐渐降低,从图3(b)可以看出,反应时间过长,样品碱化度降低,这可能是因为随着反应时间的增长,Al(III)、Fe(III)及Ca(II)形成高聚合度羟基配合物,反应体系中OH⁻减少,羟基配合物上羟基数量减少,水解反应逐渐向逆反应方向进行,聚合度降低,已经聚合的产物甚至可能发生解聚。因此,确定最佳反应时间为5h。

2.1.3 最佳聚合温度确定 为了研究聚合温度对合成聚合氯化铝铁钙絮凝剂的影响,其他影响条件不变,改变聚合反应温度,对PAFCC的碱化度进行测定,并进行混凝试验,结果如图4所示。

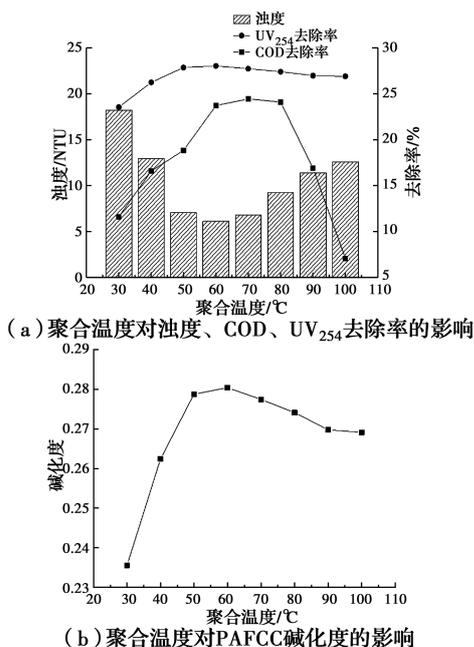


图 4 聚合温度对浊度、UV₂₅₄、COD 去除率及 PAFCC 碱化度的影响

Fig. 4 Effect of Polymerization temperature on turbidity, UV₂₅₄, COD removal rate and the basicity of PAFCC

由图4(a)可知,随着反应温度的升高,PAFCC的去浊率逐渐增大,当反应温度为60℃时,达到最高,此时,去浊率93.90%,UV₂₅₄去除率28.04%,COD去除率23.72%。这是由于金属离子水解为吸热反应,适当升高反应温度可加速水解过程,促进Al(III)、Fe(III)和Ca(II)的水解,同时,促进反应体系朝着深层水解方向进行,聚合单体生成速率变大,

样品的碱化度增大,使金属离子配合物中羟基增多,形成高聚合度羟基配合物(Al-Fe-Ca_a向Al-Fe-Ca_b、Al-Fe-Ca_c转化),样品的碱化度增大(图4(b)),而中聚及高聚物的形成,有利于污染物的去除。继续升高反应温度,去浊率开始逐渐降低,聚合温度对COD和UV₂₅₄的去除率趋势一致。当温度高于60℃时,由于反应温度过高,Al(III)、Fe(III)及Ca(II)形成的高聚合度羟基配合物相对稳定性降低,分解速率加快,羟基配合物上羟基数量减少,在一定程度上又抑制了水解生成的单体羟基铝络离子发生聚合反应生成二聚体、低聚体及高聚体等多种羟基聚合形态,聚合度降低,从而使样品盐基度增幅不大或有降低的趋势^[19-20],不利于去除污染物。因此,根据试验结果,确定最佳反应温度为60℃。

2.1.4 最佳熟化时间确定 聚合氯化铝铁钙溶液制备好后,便开始进行水解-聚合-沉淀过程,这个错综复杂的动力学反应进行时间称为熟化时间^[21]。熟化时间可能会对混凝剂性能有较大影响。为了研究熟化时间对合成聚合氯化铝铁钙絮凝剂的影响,其他影响条件不变,改变熟化时间,对PAFCC的碱化度进行测定,并进行混凝试验,结果如图5所示。

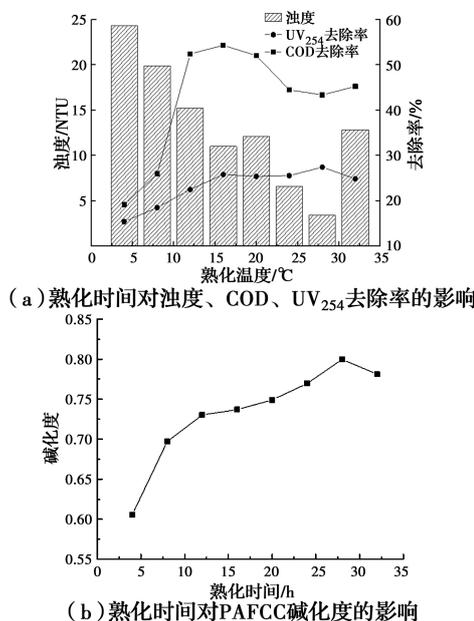


图 5 熟化时间对浊度、UV₂₅₄、COD 去除率及 PAFCC 碱化度的影响

Fig. 5 Effect of curing time on turbidity, UV₂₅₄, COD removal rate and the basicity of PAFCC

由图5(a)可知,随着熟化时间的增长,PAFCC的去浊率增大,当反应时间到达28h时,达到最高,

此时,去浊率 95.70%,UV₂₅₄去除率 27.40%,COD去除率 32.46%。继续增加反应时间,去浊率开始趋于平稳甚至降低,这是因为,铁在体系中存在的形态主要有三价铁、单羟基铁离子 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 以及开始形成的二聚体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ [17],铝、钙同理。根据图 5(b),随着熟化时间增长,PAFCC 碱化度升高,表示聚合度升高,说明体系里的 OH^- 离子逐渐增多,单核羟基络合物逐渐生成多核羟基络合物[22],随着时间的推移,Al-Fe-Ca_a、Al-Fe-Ca_b 逐渐转化成 Al-Fe-Ca_c。选取 28 h 为最佳熟化时间。

2.1.5 最佳熟化温度确定 为了研究熟化温度对合成聚合氯化铝铁钙絮凝剂的影响,其他影响条件不变,改变熟化温度,对 PAFCC 的碱化度进行测定,并进行混凝试验,结果如图 6 所示。

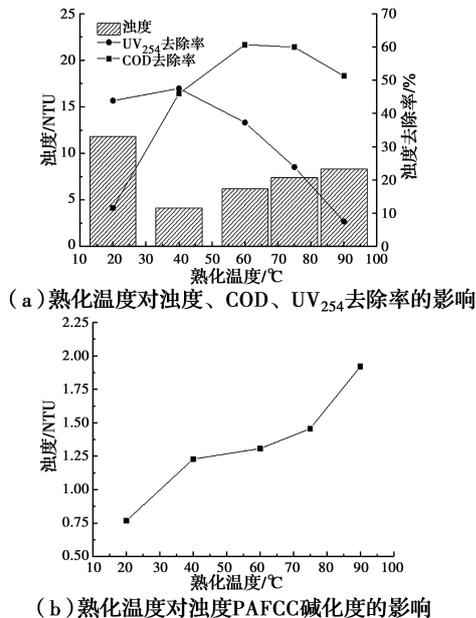


图 6 熟化温度对浊度、UV₂₅₄、COD 去除率及 PAFCC 碱化度的影响

Fig. 6 Effect of curing temperature on turbidity, UV₂₅₄, COD removal rate and the basicity of PAFCC

由图 6 可知,熟化温度为 20 °C 时,浊度去除率很低,随着熟化温度的升高,去浊率升高,40 °C 时去浊率最高,此时,去浊率 95.36%,UV₂₅₄去除率 47.51%,COD 去除率 45.98%,这是因为随着温度的升高,碱化度升高(图 6(b)),反应体系中 OH^- 的增加加速了多核羟基络合物的形成,促进了 Al-Fe-Ca_b、Al-Fe-Ca_c 的生成,金属离子由单体转化为高聚物,样品聚合度升高,去除污染物能力增强。但随着

温度进一步升高,反应体系无法在一个相对稳定的体系内发生聚合,由图 6(b)可以看出,随着温度的升高,碱化度逐渐升高, OH^- 增加过多,对多核羟基络合物 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 等的形成具有一定抑制作用。所以,选用 40 °C 为最佳熟化温度。

综上所述,煤矸石制备 PAFCC 的最佳工况为:pH=2,反应温度 60 °C、聚合时间 5 h,熟化时间 28 h,熟化温度 40 °C。

2.2 PAFCC 混凝试验条件的确定

影响混凝剂混凝效果的因素除混凝剂本身的性质外,还有操作条件等的影响。为了考察环境因子和操作条件对 PAFCC 混凝效果的影响,采用最佳制备工况下制备的 PAFCC,选择对混凝过程影响较大的投加量、初始 pH 值、沉淀时间和搅拌速度等因素,分别研究其对絮凝效果的影响。

2.2.1 投加量对絮凝效果的影响 为了研究混凝剂投加量对絮凝结果的影响,其他反应条件不变,改变 PAFCC 的投加量,结果如图 7 所示。

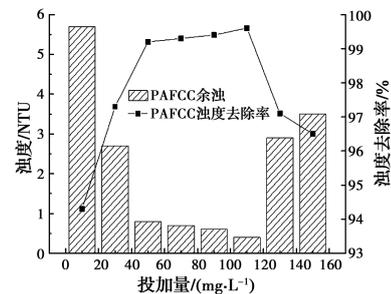


图 7 PAFCC 投加量对混凝效果的影响

Fig. 7 Effect of PAFCC dosage on coagulation effect

由图 7 可知,开始时 PAFCC 的去浊率随着投加量的增加而迅速升高,投加量达到 50 mg/L 时,去浊率增长速度开始变缓,110 mg/L 时除浊效果最好(99.6%),余浊 0.4 NTU;随着投加量的继续增加,除浊率开始下降。这是由于在水体中加入 PAFCC 后,Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)迅速水解生成带正电的水解产物及多核羟基配离子,吸附在带负电荷的高岭土颗粒表面[19],发挥吸附电中和作用及架桥连结作用。若投加量过少,PAFCC 中 Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)水解产生的正电荷离子无法满足负电荷粒子的需求,同时,多核羟基配离子不足,无法满足颗粒物进行充分的架桥连结作用,絮体相应产生较少,混凝效果不佳;当混凝剂投加过量时,一

方面原水中带负电的高岭土颗粒表面电性反转而带正电^[23],另一方面 Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)生成的多核羟基配离子过多,将水体中胶体微粒包裹,使胶体微粒之间无法产生架桥连结作用,混凝效果变差^[20]。因此,PAFCC 投加量 110 mg/L 为试验条件下的最佳投加量。

2.2.2 搅拌速度对絮凝效果的影响 为研究慢速搅拌速度对絮凝结果的影响,其他反应条件不变,改变搅拌速度,结果如图 8 所示。

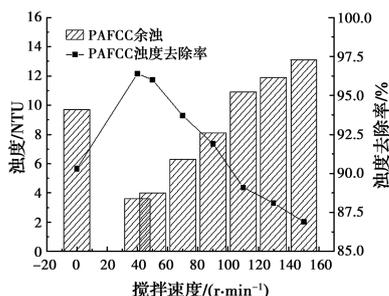


图 8 搅拌速度对 PAFCC 混凝效果的影响

Fig. 8 Effect of stirring speed on the coagulation effect of PAFCC

由图 8 可知,搅拌速度为 0 r/min 时,混凝效果不佳,40 r/min 时去浊率最高,达到 96.4%,增加搅拌速度,去浊率下降。这是因为搅拌速度增大,对絮体施加的剪切力增加,在较强的剪切力作用下,絮体无法稳定生长,剪切力过高会导致新生成的絮体破碎,因此,搅拌速度是影响混凝效果的一个很重要的因素,选取 40 r/min 为最佳搅拌速度。

2.2.3 pH 值对絮凝效果的影响 为了研究水样初始 pH 值对混凝剂混凝效果的影响,其他反应条件不变,改变水样初始 pH 值,结果如图 9 所示。

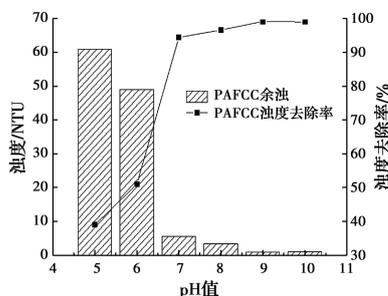


图 9 初始 pH 值对 PAFCC 混凝效果的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on the coagulation effect of PAFCC

由图 9 可见,浊度去除率随着 pH 值升高而升高,在 pH 值 < 7 时,除浊效果随着 pH 值升高而迅速升高,pH 值 ≥ 7 时,除浊率增长速率开始减缓,在

pH 值达到 9 时,去浊率达到 99%,余浊小于 1 NTU。初始 pH 值对 PAFCC 的去浊率有较大影响,但总体趋势显示,初始 pH 值达到 7 以后,PAFCC 去浊率较高。这是因为混凝剂加入水体后,Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)会迅速水解,水解产物带有大量正电荷,水中带有负电荷的胶体粒子会在吸附电中和和压缩双电层的作用下脱稳^[24]。当 pH 值较低时,OH⁻ 浓度低,Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)主要与 OH⁻ 络合生成单核羟基配离子,PAFCC 中金属离子主要以 Al(H₂O)³⁺ 及其他单核羟基配离子形态存在,混凝效果较差;随着初始 pH 值升高,OH⁻ 浓度升高,部分单核羟基配离子进一步与羟基聚合生成多核羟基配离子,聚合铝基本形态结构单元相应增大,从低聚合体向高聚合体转化,并从线型结构向环状面型结构转化,絮凝效果变好。根据试验结果可以看出,PAFCC 初始 pH 值在 7~10 之间时,对浊度都有优良的去除效果,其中 pH 值为 9 时最佳,因此,确定 9 为最佳 pH 值。

综上所述,PAFCC 在混凝过程中最佳反应条件为:投加量 110 mg/L, pH 值 9,快速(300 r/min) 1 min、中速(150 r/min) 3 min、慢速(40 r/min) 8 min,此时,进水浊度 100 NTU,出水低至 1 NTU。

2.3 实际炼化废水应用试验研究

进行炼化废水处理效果验证前,在试验室进行了烧杯试验,探究出本试验制得的 PAFCC 和传统 PAC 的最佳混凝条件如表 1 所示。

表 1 PAFCC 及 PAC 的最佳混凝条件

Table 1 Optimal coagulation conditions for PAFCC and PAC

样品	投加量/(mg·L ⁻¹)	初始 pH 值	静置时间/min
PAFCC	110	7~9	10
PAC	150	8~9	15

搅拌条件均为快速(300 r/min) 1 min、中速(150 r/min) 3 min、慢速(40 r/min) 8 min,静置 10 min 后,PAFCC 可使浊度去除率达到 95% 以上;PAC 在静置 15 min 后达到稳定,浊度去除率 70%~85%。从试验过程及表 1 可以得出,PAFCC 投药量少,处理成本低;矾花形成速度快且密实,絮体沉降迅速;pH 值适用范围广,处理效果好。

典型炼厂难降解废水主要包括反渗透浓水、电脱盐废水、循环水厂排污水等。炼化废水有如下特点:1)废水中含油。炼油厂废水可以在水面形成一

层薄油膜,阻止空气中的氧进入水体,使水体缺氧,引起水中生物的死亡。2)废水中污染物的成分复杂,污染物浓度高。除含油、氰化物、COD 外,还含有多种有机化学产品。3)废水中某些污染物,例如酚、氰等的毒性较大,污水中含有大量的烃类、硫化物、挥发酚、氰化物、酸碱等各种高危污染物,若不加处理就排出厂外,会使环境遭到严重污染,危害人类的身体健康、影响水体复氧等。炼厂各类难降解废水都具有悬浮物、有机物含量高、含盐量大等特点^[25]。

试验所取水样来自威远某炼化厂的电脱盐废水,电脱盐废水中悬浮物、有机物(如挥发酚、石油类)含量高,含盐量大,并含有少量的原油、硫化物及破乳剂等^[26]。取回水样后,立即对原水进行水样分析,并进行混凝处理,原水有轻微黄色,水面有油状物质,刺激性气味,pH 值为 8.46,浊度为 20.6 NTU,氨氮为 3 759.16 mg/L,COD 为 4 701.31 mg/L,TP 为 10.56 mg/L,分别在 PAFCC、PAC 最佳混凝条件下进行效果对比,试验结果如表 2 所示。

表 2 PAFCC 及 PAC 对炼化废水的处理效果对比表

Table 2 Comparison of treatment effect of PAFCC and PAC on effluent from refinery wastewater

样品	余浊/NTU	剩余 COD/ (mg · L ⁻¹)	COD 去 除率/%	剩余氨氮/ (mg · L ⁻¹)	氨氮去 除率/%	剩余 TP/ (mg · L ⁻¹)	TP 去 除率/%
PAFCC	0.8	2 487.65	47.09	3 524.11	6.67	2.55	75.85
PAC	3.4	2 772.99	41.02	3 559.66	5.67	3.91	62.97

由表 2 可知,PAFCC 对炼化废水浊度、COD、氨氮和 TP 的去除效果均优于 PAC,尤其是在浊度及 COD 去除方面,PAFCC 相比 PAC 有了很大的提升。在浊度去除方面,PAFCC 矾花大且密实、生成与沉降速度快、处理效果较 PAC 更好。在去除 COD 方面,混凝剂发生的化学原理主要是吸附电中和,COD 包含了带负电的有机物与中性以及带正电的有机物等,PAC 中存在的金属离子主要为 Al(III),PAFCC 是一类多核阳离子复合絮凝剂,Al(III)、Fe(III)及 Ca(II)在处理原水时发生协同增效作用,可以更好地发挥吸附电中和和压缩双电层作用。PAFCC 及 PAC 对炼化废水中氨氮的去除效果不佳,氨氮是小分子化合物,混凝剂在小分子化合物处理过程中无法发挥出较强的作用。在总磷去除方面,PAFCC 略强于 PAC,但 TP 在炼化废水中不作为一个重点指标,不对其进行探讨。由试验结果可知,PAFCC 在炼化废水的净化过程中时间短、见效快,在浊度、有机物处理方面达到了较好的去除效果,同时,PAFCC 处理成本低,具有较高的经济性,为炼化废水的预处理提供了新方法。

3 结论

1)酸浸液制备聚合氯化铝铁钙的试验条件为:使用氧化钙调节酸浸液 pH 值为 2,在温度为 60 °C 的条件下,搅拌反应 5 h,在 40 °C 下熟化 28 h。

2)制备成的聚合氯化铝铁钙对浊度有较好的去除效果,去除率最高可达 95.70%,同时对 COD 和 UV₂₅₄也有一定的去除率。

3)以煤矸石制备聚合氯化铝铁钙絮凝剂,是煤矸石低碳绿色利用的一种新途径,同时,极为价廉易得的煤矸石也为聚合氯化铝铁钙絮凝剂找到了新原料,进一步降低了絮凝剂的生产成本。

4)对比 PAFCC 及 PAC 对炼化废水的混凝效果,PAFCC 在处理浊度、TP、氨氮、COD 方面都具有较 PAC 更好的效果,PAFCC 成本低廉且投药量少,降低了处理成本,也为炼化废水的处理提供了新思路。

5)煤矸石是一种含有多种金属元素和微量元素的复合型矿物,其开发价值还有很多,例如,加入高价态的金属元素使絮凝剂的性能进一步提升等。对 PAFCC 制备过程中的功能研究以及在混凝过程中絮体生长动力学方面研究还不够,而这些对提高絮凝效果和掌握其混凝机理是非常重要的,需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 王世林,牛文静,张攀,等.煤矸石的研究现状与应用[J].江西化工,2019(5):69-71.
WANG S L, NIU W J, ZHANG P, et al. Research status and application of coal gangue [J]. Jiangxi

- Chemical Industry, 2019(5): 69-71. (in Chinese)
- [2] 李树志, 白国良, 田迎斌. 煤矸石回填地基的环境效应研究[J]. 地球科学与环境学报, 2011, 33(4): 412-415, 420.
LI S Z, BAI G L, TIAN Y B. Study on environmental effect of foundation backfilled with coal gangue [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2011, 33(4): 412-415, 420. (in Chinese)
- [3] 黄文章. 煤矸石山自然发火机理及防治技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
HUANG W Z. Study on spontaneous combustion mechanism and prevention technology of coal gangue [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004. (in Chinese)
- [4] 潘志刚, 姚艳斌, 黄文辉. 煤矸石的污染危害与综合利用途径分析[J]. 资源·产业, 2005, 7(1): 50-53.
PAN Z G, YAO Y B, HUANG W H. Analysis of pollution harm and comprehensive utilization of coal gangues [J]. Resources & Industries, 2005, 7(1): 50-53. (in Chinese)
- [5] CHENG F, CUI L, MILLER J D, et al. Aluminum leaching from calcined coal waste using hydrochloric acid solution [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2012, 33(6): 391-403.
- [6] 彭勃, 孙开太, 葛玉杰, 等. 混凝剂的种类与研究进展[J]. 科技创新导报, 2015, 12(36): 139-140.
PENG B, SUN K T, GE Y J, et al. Types and research progress of coagulant [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2015, 12(36): 139-140. (in Chinese)
- [7] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 63-70.
- [8] 齐心, 黄文龙. 无机高分子聚合铁盐混凝剂的新研究进展[J]. 化学工程与装备, 2011(9): 188-189.
QI X, HUANG W L. New research progress of inorganic polymer polymeric iron salt coagulant [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(9): 188-189. (in Chinese)
- [9] 岳峥, 马东兵. 水处理混凝剂研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(9): 33-35.
YUE Z, MA D B. Development of research on coagulants in watertreatment [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2008, 26(9): 33-35. (in Chinese)
- [10] YANG P, LI D D, ZHANG W J, et al. Flocculation-dewatering behavior of waste activated sludge particles under chemical conditioning with inorganic polymer flocculant; Effects of typical sludge properties [J]. Chemosphere, 2019, 218: 930-940.
- [11] 章兴华, 黄大志. 氟盐掩蔽中和法测定聚合氯化铝铁碱化度[J]. 贵州化工, 1999, 24(2): 31-33.
ZHANG X H, HUANG D Z. Comparison of analytical methods for sodium tripolyphosphate [J]. Guizhou Chemical Industry, 1999, 24(2): 31-33. (in Chinese)
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 2-4.
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2002: 2-4. (in Chinese)
- [13] 曹丽琼, 张丽宏, 郭彦霞, 等. 碳含量对煤矸石活化及酸浸提铝的影响[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 203-208.
CAO L Q, ZHANG L H, GUO Y X, et al. Effect of carbon content on coal gangue activation and aluminum extraction by acid leaching [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 203-208. (in Chinese)
- [14] 董玲. 煤矸石酸浸取提取 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 技术研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
DONG L. Research on aluminum and iron oxide recovery from coal gangue through acid leaching [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2018. (in Chinese)
- [15] 马琦. 高性能聚氯化铁混凝剂的制备及应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
MA Q. Study on preparation and application of high performance polyferric chloride coagulant [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2019. (in Chinese)
- [16] CHEN F M, LIU W, PAN Z B, et al. Characteristics and mechanism of chitosan in flocculation for water coagulation in the Yellow River diversion reservoir [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 34: 101-107
- [17] 柯水洲, 涂家勇, 朱佳, 等. 聚合铝水解形态对混凝效果及絮体特性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 733-738.
KE S Z, TU J Y, ZHU J, et al. Effect of PAC hydrolysis species on coagulation efficiency and flocculation

- characteristics [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 733-738. (in Chinese)
- [18] 甄强, 郑锋. 煤的伴生资源煤矸石的综合利用[J]. 自然杂志, 2015, 37(2): 121-128.
ZHEN Q, ZHENG F. Comprehensive utilization of coal gangue as an associated resource with coal [J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(2): 121-128. (in Chinese)
- [19] 司玉成. 利用煤泥制备聚合氯化铝铁絮凝剂的试验研究[J]. 化学工程师, 2017, 31(4): 67-70.
SI Y C. Experimental study on preparation of polyaluminum ferric chloride flocculant by coal slime [J]. Chemical Engineer, 2017, 31(4): 67-70. (in Chinese)
- [20] 尹杰, 肖娟宜, 丁德才. 酸洗废液制备聚合氯化铁形态及稳定性研究[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 16-18.
YIN J, XIAO J Y, DING D C. Study on the stability and species distribution of polyferric chloride by chlorhydric acid pickling waste [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(8): 16-18. (in Chinese)
- [21] LI L X, ZHANG Y M, ZHANG Y F, et al. The thermal activation process of coal gangue selected from Zhungeer in China [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(3): 1559-1566.
- [22] 黄林长. 钢材酸洗废液制备聚合氯化铁及应用基础研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2018.
HUANG L C. Preparation of polyferric chloride from steel pickling waste liquid and its applied basic research [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2018. (in Chinese)
- [23] AUVRAY F, VAN HULLEBUSCH E D, DELUCHAT V, et al. Laboratory investigation of the phosphorus removal (SRP and TP) from eutrophic lake water treated with aluminium [J]. Water Research, 2006, 40(14): 2713-2719.
- [24] LICSKÓ I. On the types of bond developing between the aluminium and iron (III) hydroxides and organic substances [J]. Water Science and Technology, 1993, 27(11): 249-252.
- [25] 化娜丽, 赵东风, 张钦辉, 等. 炼厂难降解废水的处理现状及资源化利用[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(11): 22-24.
HUA N L, ZHAO D F, ZHANG Q H, et al. Treatment status and resource utilization of refinery refractory wastewater [J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(11): 22-24. (in Chinese)
- [26] 夏瑜, 何绪文, 徐恒, 等. 典型电脱盐废水预处理技术及其应用[J]. 化工环保, 2020, 40(1): 1-6.
XIA Y, HE X W, XU H, et al. Typical pretreatment technologies of electric desalination effluents and their application [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(1): 1-6. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)