

废酸及铝灰制备聚合氯化铝净水剂工艺研究

冯楠

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 铝灰是电解铝生产过程中产生的副产品,氧化铝含量较高。我国电解铝行业每年会产生大量的铝灰,传统的填埋方式不仅对环境造成不良影响,也造成资源浪费。废酸属于危险废物,传统中和工艺存在产渣量大,后续处理成本高等问题。本文回顾了铝灰和废酸的资源化工艺,介绍利用废盐酸和废硫酸与铝灰发生反应制备聚合氯化铝净水剂的详细工艺流程。该工艺制备的净水剂各项指标达到国家标准,达到以废制废、变废为宝的目的,实现废物的循环再利用,具有良好的经济效益及环境效益。

[关键词] 铝灰; 氧化铝; 废酸; 资源化; 聚合氯化铝; 净水剂

[中图分类号] TF821; X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2022)05-0027-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.005

0 前言

我国电解铝行业每年会产生大量的铝灰,2019年中国产生的铝灰近350万t,然而我国铝灰的综合资源化利用率仍处于较低水平,大量直接填埋或堆积在生产厂区附近,破坏土壤,污染空气,对环境形成了极大的压力^[1]。

酸是一种重要的化工品,广泛应用于金属表面处理、基础化学品制造、石油、制药等各种工业。我国工业每年会消耗大量酸,部分酸经过使用后变质成为废酸。废酸属于危险废物,传统处理工艺是中和工艺。该工艺技术成熟,应用广泛,但产渣量大,后续处理成本高,存在一定的环境风险,且废酸无法再生,其剩余价值无法有效利用,造成了巨大的浪费^[2]。

本文拟利用废酸、废铝灰两种废物,采用酸浸工艺,利用铝灰与酸之间的反应,制备聚合氯化铝净水剂,从而有效利用电解铝行业产生的铝灰以及工业生产过程中的大量废酸,实现资源的二次循环利用,提升资源的综合利用效率。

1 铝灰资源化工艺

目前,铝灰的处理以直接回收、填埋、资源化利用三种方式为主。对于铝含量较高的铝灰可采用直接回收铝的方法,最大限度利用铝灰;而对于铝含量相对较低的铝灰,由于循环利用难度加大,目前部分地区仍以填埋方式为主。铝灰含有大量氧化铝以及少量硅、钠、镁、钙等金属的氧化物,经过筛分等预处理去除杂质后,得到氧化铝含量相对较高的铝灰,其主要成分见表1。若直接填埋处理,会造成极大浪费,同时对环境带来不利影响。

表1 铝灰主要成分

| 成分 | Al ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ | F | K ₂ O | Na ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | N | 其他 |
|----|--------------------------------|-------|------------------|------|------------------|-------------------|-----|--------------------------------|------|------|
| 含量 | 75.67 | 12.30 | 2.52 | 1.84 | 1.84 | 1.66 | 1.3 | 0.73 | 0.13 | 2.01 |

我国铝灰产量巨大,处置成本较高,随着循环经济、低碳经济的不断推进,铝灰资源化处理技术日益

成为铝行业的重要研究方向。目前,市场上的铝灰资源化工艺主要包括制备耐火材料、建筑材料、絮凝剂等^[3]。

1.1 制备耐火材料

铝灰含有大量氧化铝、氧化镁等成分,结合紧密,熔点较高,是生产耐火材料的理想原料。李帅等^[4]通过无害化处理得到预处理铝灰,然后通过添加氧化镁试剂烧结得到耐火材料。当前,使用铝灰

[收稿日期] 2022-06-05

[作者简介] 冯楠(1988—),男,黑龙江人,硕士,工程师,主要从事固体废物、危险废物处置工艺设计、开发工作。

[引用格式] 冯楠.废酸及铝灰制备聚合氯化铝净水剂工艺研究[J].有色冶金节能,2022,38(5):27-30.

制备的耐火材料已在多个领域得到应用。

1.2 制备建筑材料

铝灰中的氧化铝、氧化镁等化合物具有耐高温、质地硬、抗压能力强等性质,经过适当加工处理可作为建筑材料的原料。钟文^[5]以铝灰部分替代(最大替代量为5.5%)高铝矾土,配制铝酸盐水泥生料。在温度1420℃下煅烧得到的铝酸盐水泥熟料经球磨机磨细至比表面积为 $(410 \pm 10) \text{ m}^2/\text{kg}$,便可以用于制备性能优良的建材原料。

1.3 制备絮凝剂

通过酸液或者碱液溶解铝灰,利用铝灰中的铝、硅等元素在水中可形成大量带电胶团的性质,制备聚合氯化铝絮凝剂^[6]。聚合氯化铝是目前国内外广泛使用的高效絮凝剂,具有用量少、产生污泥少、除浊效果好、对出水pH值影响小等优点。

2 废酸资源化工艺

铝制品酸洗、盐酸生产等工业生产过程均会产生大量的废盐酸。废盐酸具有强腐蚀性,若处理不当会严重危害周边环境。国内氯碱行业的氯气干燥装置多采用硫酸干燥法,氯气干燥后产生浓度75%左右的稀硫酸^[7]。这两类废酸品质较高,具有一定的再利用价值。

目前,废酸资源化利用方法主要包括蒸发法、萃取法等,以及采用化学转化法将废酸制备成其他化学产品,例如絮凝剂、三氯化铁、氧化铁、铁磁流体等。上述方法不仅可实现废酸再利用,减少环境污染,还可同时提高企业的经济效益。

2.1 蒸发法

蒸发法是通过加热废酸使其蒸发为酸性气体,再经冷凝实现酸回收的方法,主要用来处理盐酸、氢氟酸等易挥发性废酸。

该方法操作简便,回收率较高,但当废酸液浓缩到一定程度后可能会造成设备的结晶堵塞,同时对设备材质及生产工艺要求较高。

2.2 膜处理法

膜处理法是利用阴离子交换膜的选择透过作用实现废酸液中的酸盐分离,含金属离子、氢离子和酸根离子的废酸液在交换膜的左右两室逆向流动,在浓度差的推动下,达到酸与盐分离的目的^[8]。

该方法生产过程不耗电,运行费用低,操作简单,药剂使用量少,与蒸发法相比,能获得杂质含量更低的再生酸,但是处理量较小,设备庞大,回收酸的浓度受平衡浓度限制,且膜组件容易受到污染,应

用范围受限。

2.3 化学转化法

化学转化法主要利用废酸与其他物质发生化学反应的原理,将废酸制备成其他化学产品,例如絮凝剂、三氯化铁、铁磁流体等,一方面有效利用废物,另一方面减少环境污染,并创造经济效益。目前,该方法得到广泛采用。

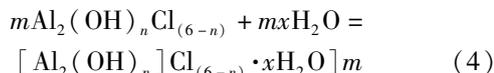
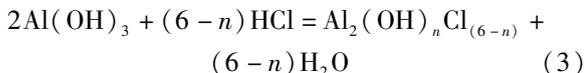
2.4 萃取法

萃取法利用溶质在两种互不混溶的溶剂中溶解度不同的原理来实现物质的提纯分离,选用废酸溶解度大的有机溶剂与酸液充分混合接触,从而使酸从水相转移到有机溶剂中。因此,选用合适的有机溶剂(萃取剂)是采用萃取法实现从废酸液中回收酸的关键。

3 废酸、铝灰制备净水剂工艺

3.1 工艺原理

由于铝灰中含大量氧化铝,首先利用碱溶法将铝灰溶解,使氧化铝和30%的氢氧化钠溶液反应,制得偏铝酸钠溶液(NaAlO_2),随后偏铝酸钠溶液与废硫酸反应生成氢氧化铝沉淀,最后将废盐酸与氧化铝、氢氧化铝一起反应制备聚合氯化铝(PAC),反应完成后对其进行熟化,并用碱液调整盐基度。其主要反应如下:



聚合氯化铝是一种水溶性无机高分子聚合物,具有分子结构大、吸附力和凝集力强、形成的絮体大、投加量少的特点。此外,聚合氯化铝絮凝沉淀速度快,适用pH范围宽,对管道设备无腐蚀性,净水效果明显,能有效去除水中色质SS、COD、BOD及砷、汞等重金属离子,广泛用于工业用水和污水处理领域,是一种十分优良的净水剂^[9]。

3.2 工艺流程

采用铝灰、废酸制备净水剂的工艺流程如图1所示。

3.2.1 碱液制备

碱液储存于碱液罐内,外来废硫酸储存于硫酸罐内,外来废盐酸储存在盐酸罐内。

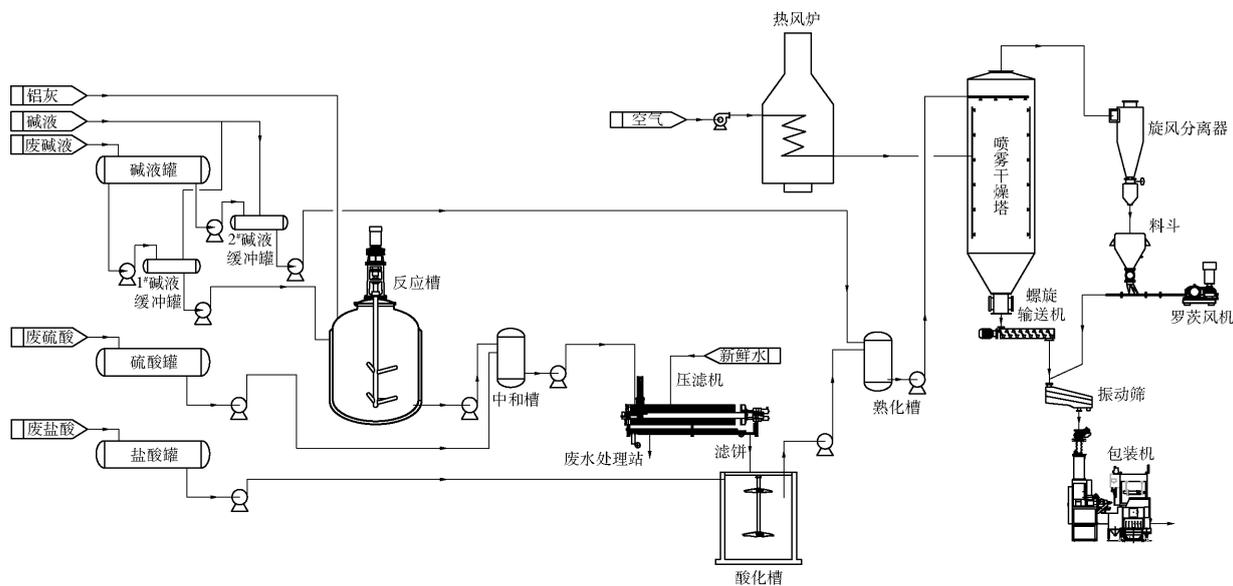


图 1 工艺流程图

碱液输送至 1[#]、2[#]碱液缓冲罐内,浓度分别调配至 30%、10%。

3.2.2 偏铝酸钠溶液制备

将 1[#]碱液缓冲罐内调配好的氢氧化钠输送至反应槽内,同时向反应槽内加入铝灰并搅拌,二者反应时间控制在 3 h 左右,pH 值不小于 12,反应温度维持在 90 ℃。此时,铝灰同氢氧化钠溶液充分反应,制得偏铝酸钠溶液(NaAlO_2)。

3.2.3 中和反应

反应槽内物料完成反应后输送至中和槽,同时向中和槽内添加废硫酸调节 pH 至 7 左右,进行中和反应 3 h。此时,偏铝酸钠溶液与废硫酸反应生成氢氧化铝沉淀。中和槽为密闭设备,设有顶盖,废气通过槽顶的负压排气管道收集后处理。

3.2.4 固液分离

中和反应完成后,溶液通过输送泵送入板框压滤机进行固液分离,氢氧化铝形成滤饼,滤液从压滤机下方排出。滤液组成以硫酸钠为主,含有少量杂质,首先进入调节池内暂存,均质均量,随后进行混凝沉淀,通过向滤液中加入混凝剂 PAC、絮凝剂 PAM 促使滤液中的废水、泥水分离,上清液直接进入 pH 回调池内,回调废水 pH 呈中性。

滤液回调完 pH 后,进入多介质过滤罐进一步去除其中的细小悬浮物,随后进入蒸发系统蒸发处理,产生的结晶盐为较纯净的硫酸钠,蒸发系统的冷凝液回用于生产线作为生产用水。

氢氧化铝滤饼采用新鲜水清洗,去除滤饼内杂质,随后通过螺旋输送机送入酸化槽。

3.2.5 酸化

向酸化槽内加入废盐酸,使其与氢氧化铝反应 5 h,生成聚合氯化铝(PAC)。酸化罐为密闭设备,设有顶盖,废气通过槽顶的负压排气管道收集后处理。

酸化槽内反应完成后,物料输送至熟化槽内,同时向熟化槽内添加 2[#]碱液缓冲罐内制备好的 10% 浓度的碱液调整盐基度,熟化 8 h,盐基度控制在 40%~85%。

3.2.6 干燥

物料经过充分熟化后输送至喷雾干燥塔内,通过干燥塔的离心雾化装置,呈雾状进入塔内。

空气经过热风炉加热至 300 ℃,输送至喷雾干燥塔内的热空气分布器,随后均匀分散进入喷雾干燥塔。PAC 溶液和热空气在塔内接触,雾珠内水分迅速蒸发、烘干,大部分物料落至塔底出料口,经过下方螺旋输送机输送至振动筛。

不超过产品总质量 5% 的干物料由塔顶排出,经过旋风分离器分离,落入旋风分离器下方料斗。料斗设有料位计,当物料储存至一定量后,启动料斗下方罗茨风机,将物料输送至振动筛。物料经过振动筛筛分,减少结团,随后输送至包装机打包。

4 应用

目前,利用铝灰制备净水剂的方法已经在部分地区得到了应用,取得了良好的效果。晁曦等^[10]利用铝灰酸浸液制备聚合氯化铝,制得的 PAC 产品中 Al_2O_3 含量为 11.75%~16.30%,盐基度最高可达到 55.29%,密度 1.24~1.42 g/cm³,1% 水溶液 pH 值

为 4.18 ~ 4.45。根据《生活饮用水用聚合氯化铝》(GB 15892—2020)的要求,PAC 中 Al_2O_3 含量 $\geq 10.0\%$,盐基度 45.0% ~ 90.0%,密度 $\geq 1.12 \text{ g/}$

cm^3 ,pH 为 3.5 ~ 5.0。刘君君等^[9]利用废盐酸、铝灰制备 PAC 净水剂,各项产品指标均优于国标。自制 PAC 同市面上的 PAC 混凝效果对比见表 2。

表 2 自制 PAC 与市售 PAC 的混凝效果对比^[9]

| 混凝剂 | COD | | | SS | | | pH | |
|--------|---|---|-------|---|---|-------|-----|------|
| | 处理前/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 处理后/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 去除率/% | 处理前/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 处理后/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 去除率/% | 处理前 | 处理后 |
| 自制 PAC | 659 | 531 | 19.4 | 82 | 12.3 | 85 | 8.4 | 7.71 |
| 市售 PAC | 659 | 552 | 16.2 | 82 | 19.8 | 75.8 | 8.4 | 8.32 |

通过表 2 可以看出,自制 PAC 应用到污水站二沉池出水的混凝处理中,对 COD 和 SS 的去除率甚至优于市售 PAC,因此采用本方法制得的 PAC 净水剂可应用于各类工业污水处理厂。

5 结束语

利用废酸和铝灰制备 PAC 可以有效利用工业生产过程产生的铝灰、废酸等危险废物。该方法只需添加少量辅助材料,便可制备工业用 PAC 净水剂,同时副产硫酸钠晶体。制备的 PAC 净水剂可外售,同时可直接回用于本工艺的混凝沉淀生产过程中;硫酸钠晶体可作为产品外售,一方面达到以废制废的目的,减少了废物的排放,另一方面生成新产品,产生了较好的经济效益,符合低碳经济、循环经济的要求。

[参考文献]

[1] 邢修君,吴跃东.国内外铝灰资源化利用技术发展现状[J].环境工程,2021,39(3):148-152.

- [2] 马小乐,周翠芳,董四禄.废硫酸资源化利用现状及对有色冶炼行业的启示[J].有色设备,2019,33(1):1-5.
- [3] 黄形中,李占兵,李少鹏,等.二次铝灰水解渣分质利用研究[J].轻金属,2022(1):40-46.
- [4] 李帅,康泽双,闫琨,等.预处理铝灰制备镁铝尖晶石研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(9):75-79.
- [5] 钟文.铝灰替代部分高铝矾土生产铝酸盐水泥 CA50 的研究[D].绵阳:西南科技大学,2018.
- [6] 李远兵,孙莉,赵雷,等.铝灰的综合利用[J].中国有色冶金,2008(6):63-67.
- [7] 付山强.干燥氯气后的稀硫酸的回收利用[J].氯碱工业,2020,56(7):25-27.
- [8] 陈文松,宁寻安,白晓燕.废酸液的资源化处理技术[J].工业水处理,2008,28(3):20-22,80.
- [9] 刘君君,赵选英,杨峰,等.利用含铝废盐酸制备聚合氯化铝[J].化工环保,2019,39(4):458-462.
- [10] 晁曦,张廷安,张宇斌,等.二次铝灰酸浸制备聚合氯化铝的研究[J].有色金属科学与工程,2021,12(5):1-9.

Study on Preparation of Polyaluminum Chloride Water Purifying Agent by Waste Acid and Aluminum Ash

FENG Nan

Abstract: Aluminum ash is a by-product produced in the process of electrolytic aluminum production, which contains high content of alumina. China's electrolytic aluminum industry produces a large amount of aluminum ash every year. The traditional landfill method not only has a bad impact on the environment, but also causes a waste of resources. Waste acid is a kind of hazardous waste, the traditional neutralization process has the problems of large slag production and high cost of subsequent treatment. This paper reviewed the recycling process of aluminum ash and waste acid, and introduced the detailed process flow of preparing polyaluminum chloride by using waste HCl and waste H_2SO_4 with aluminum ash. The indexes of the water purifying agent prepared by this process can meet those of the national standard. This method realizes the recycling of waste, and has good economic and environmental benefits.

Key words: aluminum ash; alumina; waste acid; recycling; PAC; water purifying agent