

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2010.02.005

污泥热解残渣制备聚合氯化铝的实验研究*

何银花 张明栋 王万福 刘颖 岳勇

(中国石油集团安全环保技术研究院)

摘 要 含铝污泥热解或焚烧残渣制备聚合氯化铝的研究,有利于实现污水处理过程投加的铝盐絮凝药剂的回收与高效循环利用,减少污染物排放和资源消耗。针对辽河油田欢三联稠油污水处理污泥的热解残渣具有较高铝含量的特点,开展采用盐酸进行铝溶出及制备聚合氯化铝的实验研究。结果表明:焙烧温度为 700~750℃,焙烧时间控制在 1 h 即可。将经过焙烧活化的残渣在常温下进行酸溶,酸溶时间为 2~5 h,选用 25%~30% 盐酸,氧化铝与盐酸的摩尔比为 1:1.0~1:1.2 为宜。将溶出的铝溶液制备聚合氯化铝,在常温下采用 CaO 粉末来调节 pH 值为 3.5,聚合反应时间为 1 d,即可得聚合氯化铝溶液。

关键词 含油污泥 热解残渣 氯化铝(AlCl_3) 聚合氯化铝

0 引言

由于国内污水处理大多采用混凝沉降及气浮工艺,都加入了大量聚合氯化铝絮凝剂,以致在污泥中和污泥热解与焚烧的残渣中铝含量较高。经实验分析测试,污泥热解残渣铝含量(按 Al_2O_3 计,下同)可高达 40% 以上,具有非常好的回收利用价值。水处理剂聚合氯化铝又名碱式氯化铝或羟基氯化铝,其化学通式为 $[\text{Al}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-n}]_m$ ($1 \leq n \leq 5, m \leq 10$),它具有混凝能力强、用量少、净水效能高、适应能力强的特点^[1],能够除去水中的铁、氟、放射性污染物、重金属、泥沙、油脂、木质素等,是近几十年来发展较快的高效水处理剂之一,目前正迅速取代传统铝盐水处理药剂^[2]。开展含铝污泥热解或焚烧残渣制备聚合氯化铝的研究,有利于实现污水处理过程投加的铝盐絮凝药剂的回收与高效循环利用,减少污染物排放和资源消耗,对企业推行清洁生产、资源节约和发展循环经济具有重要的现实意义。

1 实验

1.1 样品与试剂

实验样品为辽河油田欢三联稠油污水处理污泥在 650℃ 的热解残渣,经捣碎、过 40 目筛备用^[3]。实验样品铝含量(按 Al_2O_3 计,下同)48.66%。

试剂:盐酸、CaO、NaOH 均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 制备 AlCl_3 溶液及铝溶出条件实验

将实验样品在不同温度和时间下在马弗炉中灼烧脱碳备用;再将一定体积及不同浓度的盐酸溶液加入锥形瓶中,利用多头加热电磁搅拌器,在搅拌条件下缓慢加入一定质量的脱碳残渣,在不同温度下反应不同时间后停止搅拌,并离心分离得上清液;最后对上清液进行铝含量的测定,并计算铝的溶出率。

1.2.2 制备聚合氯化铝溶液及条件筛选实验^[3-4]

在最佳铝溶出条件下制备 AlCl_3 溶液;然后加入不同的碱化剂调整 pH 值约 3.5~4,混合均匀后在不同温度下放置不同时间,得不同聚合度的聚合氯化铝液体样品;最后对聚合氯化铝液体样品进行盐含量和铝含量的测定。

1.2.3 碱化剂的制备

氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)凝胶:取在最佳铝溶出条件下制备的 AlCl_3 溶液,加入 20% NaOH 溶液调节 pH 值至 6,然后将所得悬浮液过滤,并反复洗涤,所得滤上物为氢氧化铝凝胶。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体:将 4.6730 g 纯铝片加入过量的 60% 的盐酸中,待反应结束后滴加饱和 NaOH 溶液调至 pH 为 6,然后将所得悬浮液过滤制得氢氧化铝凝胶,最后将其在 100℃ 下烘干得氢氧化铝固体。

* 国家科技支撑计划项目:“采油废水与污泥污染处理及资源化利用关键技术研究;课题(2008BAC43B03)

何银花,1994 年毕业于西南石油大学钻井工程专业,硕士,现在中国石油集团安全环保技术研究院主要从事油气田环境保护技术的研究工作,高级工程师。通信地址:北京市海淀区志新西路 8 号,100083

2 实验结果与讨论

2.1 制备 AlCl_3 溶液及铝溶出率条件筛选

2.1.1 灼烧温度对铝溶出率的影响

不同灼烧温度对铝在盐酸中溶出率的影响见图1。

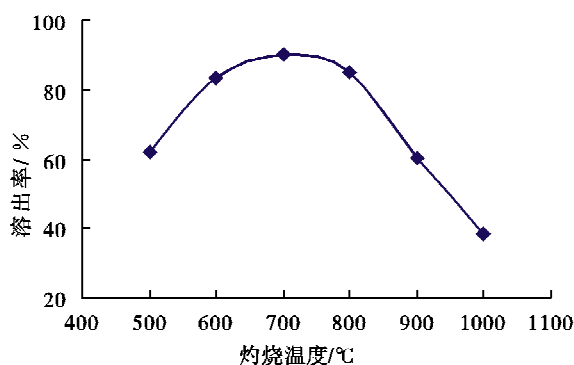


图1 不同灼烧温度下铝的溶出率

图1可以看出,当灼烧温度为700℃时,残渣中铝的溶出率达到90%左右。当灼烧温度上升到850℃以上时,铝在盐酸中的溶出率开始下降。因此,在酸溶出之前,增加灼烧工艺^[5],可使铝的溶出率大大提高,灼烧温度可控制在700~750℃。

2.1.2 灼烧时间对铝溶出率的影响

在700℃条件下保温,灼烧时间对铝溶出率的影响见图2。

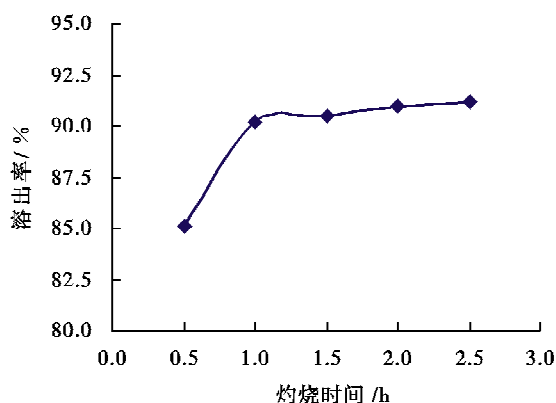


图2 灼烧时间对铝溶出率的影响

图2表明:当残渣加热到700℃后,继续灼烧1h,铝的溶出率可达到90%左右,焙烧时间控制在0.5~2h,可提高铝在盐酸中的溶出率;灼烧时间超过1h后,对铝溶出率影响不大,因此最佳灼烧时间为0.5~1h。

2.1.3 酸溶温度对铝溶出率的影响

加酸摩尔比为1:1.2,盐酸浓度为25%(质量分

数),在不同酸溶温度下进行酸溶出实验,酸溶温度对铝溶出率的影响见图3。

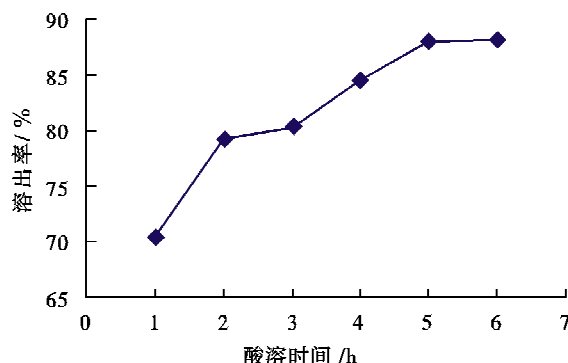


图3 酸溶温度对铝溶出率的影响

由图3可知,当加酸摩尔比、盐酸浓度一定时,酸溶加热对残渣中铝的溶出率影响不大,因此采用室温酸溶反应即可。

2.1.4 酸溶时间对铝溶出率的影响

加酸摩尔比为1:1.2,盐酸浓度为25%(质量分数),在常温下分别在不同酸溶时间条件下进行酸溶出实验,酸溶时间对铝溶出率的影响见图4。

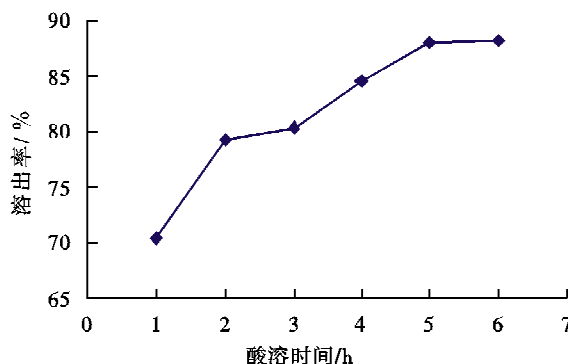


图4 酸溶时间对铝溶出率的影响

由图4可知:加酸摩尔比、盐酸浓度一定时,残渣中铝的溶出率随酸溶时间的增加而增大。酸溶时间少于5h时,增幅较大,大于5h时,增幅较小,因此,最优酸溶时间为5h。

2.1.5 加酸摩尔比、盐酸起始浓度对铝溶出率的影响^[6]

加酸摩尔比是指反应时加入的盐酸与实验样品中铝的摩尔比。酸溶时间为2~5h,加酸摩尔比、盐酸浓度对产品质量的影响见表1。

表1数据表明:当盐酸的浓度相同时,产品的铝溶出率随加酸摩尔比的增加而增加,溶液中铝含量随加酸摩尔比的增加反而变小。这是因为随着加酸摩尔比的增加,虽然残渣中的铝溶出率增大,但当增

表 1 加酸摩尔比、盐酸起始浓度对铝溶出率的影响

因素	盐酸浓度/ %	铝溶出率/ %	加酸摩尔比	溶液中铝含量/ %
实验 1	11	84.75	1 : 1.0	5.08
实验 2	11	86.48	1 : 1.2	4.34
实验 3	11	88.75	1 : 1.5	3.95
实验 4	20	87.13	1 : 1.0	6.65
实验 5	20	88.23	1 : 1.2	5.53
实验 6	20	89.34	1 : 1.5	5.02
实验 7	25	87.51	1 : 1.0	9.94
实验 8	25	90.43	1 : 1.2	9.00
实验 9	25	91.75	1 : 1.5	8.34
实验 10	30	88.84	1 : 1.0	11.48
实验 11	30	90.55	1 : 1.2	10.31
实验 12	30	91.94	1 : 1.5	9.12

注:选择在室温、反应 5h 条件下,考察酸浓度与酸加量的影响。

表 2 碱化剂的筛选

实验编号	反应温度	pH	盐基度/%			铝含量/ %
			6 d	1 d	3 d	
NaOH 饱和溶液	加热	4	31.36	35.27	45.25	10.02
Al(OH) ₃ 凝胶	加热	4	24.21	23.52	32.67	12.62
Al(OH) ₃ 固体粉末	室温	4	10.52	15.23	20.56	13.15
NaOH 饱和溶液	室温	4	17.21	32.20	37.36	10.02
NaOH 未饱和溶液	加热	4	8.85	15.89	24.28	5.68
CaO 粉末	室温	3.5	50.19	50.85	51.89	10.59
标准*		3.5~5.0	50.0~85.0			10.00

注:加热过程即为反应过程保持温度 75~80℃,并在该条件下反应 0.5 h。反应结束后,将温度调至 80~85℃,让溶液熟化 1h。

标准*:GB 15892—1995《水处理剂聚合氯化铝》。

至过大时,多余酸液使反应后液体的体积变大,反而使产品中铝含量变低。加酸摩尔比一定时,产品的铝溶出率随加酸浓度的增加而增加,但增加幅度不大;产品的铝含量,随加酸浓度的增加而大幅度增加。当盐酸的浓度达 25%后,产品中铝溶出率、铝含量增加不明显。因而,选用 25%盐酸、氧化铝与盐酸的摩尔比为 1 : 1.0~1 : 1.2 为宜。

2.2 制备聚合氯化铝的碱化剂筛选

采用不同碱化剂的实验数据见表 2。从表 2 制备聚合氯化铝样品的盐含量与铝含量可知,实验过程中

升温对提高产品的盐含量贡献不大。在实验过程中,用 NaOH 调节溶液 pH 值,容易造成局部碱过量,而生成的氢氧化铝沉淀在后续反应过程中较难溶解,制得的产品也不稳定;改用碱性较温和的 CaO 粉末调节 pH 值,且在室温下进行,制得的产品符合 GB 15892—1995《水处理剂聚合氯化铝》指标要求,产品比较稳定,且工艺流程简单。因此选择加入 CaO 粉末,聚合反应时间为 1 d,调节 pH 值为 3.5。

2.3 CaO 加入量对盐含量的影响^[7]

不同 CaO 粉末加入量,放置老化 1 d 后^[8]测定盐

含量的实验数据见表3。

表3 不同CaO加入量对盐含量的影响

试验序号	CaO/g	盐含量/%	
		1 d	6 d
1	2.23	40.35	44.34
2	2.51	45.75	47.68
3	2.80	50.19	51.89
4	3.12	54.35	58.02
5	3.52	60.10	60.55
6	4.02	64.12	74.48

从表3可看出,随着CaO粉末加入量的增加,盐含量增大,但实验过程中发现在CaO加入量大于一定量后,CaO粉末易结块,加量再增大甚至会在实验瓶底上结硬块,很难去除。综合考虑成本因素,确定CaO粉末加量为2.8~3.2 g。

3 结论

研究表明,辽河油田欢三联稠油污水处理污泥的热解残渣具有很好的铝资源回收和再生利用价值。其回收与再生工艺条件为:

◆ 将热解残渣在650~800℃焙烧,增加铝盐的反应活性,焙烧时间控制在0.5~2 h,可提高铝在盐酸中的溶出率;焙烧温度为700~750℃,焙烧时间控制在

0.5~1 h即可。

◆ 将经过焙烧活化的残渣在常温下进行酸溶,酸溶时间为2~5 h,选用25%~30%盐酸,氧化铝与盐酸的摩尔比为1:1.0~1:1.2为宜。

◆ 将溶出的铝溶液制备聚合氯化铝,在常温下采用CaO粉末来调节pH值为3.5,聚合反应时间为1 d,即可得聚合氯化铝溶液。

参考文献

- [1] 王戡涛.聚合氯化铝发展前景[J].内蒙古石油化工,2008,5:68-68.
- [2] 韩秀山.聚合氯化铝的生产及市场[J].四川化工与腐蚀控制,2002,5(4):36-40.
- [3] 常志达,任瑞晨,李志鹏.聚合铝的制备及其应用[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2009,28(A02):100-101.
- [4] 王亚芝,曹培锋,任毅斌.聚合氯化铝(PAC)混凝剂研究的进展[J].内蒙古石油化工,2009,10:13-16.
- [5] 田玉培.国内聚氯化铝生产工艺及发展趋势[J].化工时刊,1996,10(1):19-22.
- [6] 潘碌亭,束玉保.聚合氯化铝絮凝剂的制备技术研究现状与进展[J].水处理信息报导,2008,6:53-53.
- [7] 李玉芳.聚合氯化铝的生产技术及应用进展[J].化工文摘,2009,2:25-27.
- [8] 王趁义.铝屑制备聚合铝的最佳条件[J].湖州师范学院学报,2007,29(2):65-68.

(收稿日期 2010-03-28)

(编辑 李娟)

未来能源从世博起步:踩一踩地板 客流发电 自然来

在上海世博园区,随处可见绿色新能源带来的变化。这不仅是低碳环保理念的体现,更是对未来新能源的大检阅。

每天,游客可以乘坐逾1000辆新能源车在园区穿行。这些新能源车可减少二氧化碳排放1.3万t,使园区内公共交通实现“零排放”,并且让世博园区成为目前世界上规模最大的新能源汽车集中运行示范区。

在太阳能光伏发电方面,中国馆、主题馆、世博中心、演艺中心等屋顶和玻璃幕墙上安装了总装机容量超过4.68 kW的太阳能发电设施,每年能减排二氧化碳4000 t,是国内面积最大的太阳能光伏电池示范区。特别是主题馆屋面太阳能板面积达3万多m²,是目前世界单体面积最大的太阳能屋面。

在日本馆,有一种“发电地板”,可将人踩踏的能量转化为电能。据介绍,发电地板如果应用在地铁上,就可以充分利用客流的“踩踏”能量。而日本馆外墙所使用的太阳能电池,能够使外墙自主产生能源,这是世界上首次采用“发电膜”技术。

在绿色照明方面,中国馆、世博轴、演艺中心和城市最佳实践区等场馆区域使用了LED照明。这是LED照明首次在中国城市街区大规模集中使用。在世博会浦东园区,还安装了“智能电网综合示范工程”,这是国内首个智能电网综合示范。而思科馆的能源管理系统,让能源的使用效率做到了精打细算。

在世博会,新能源展示不胜枚举,许多都是目前世界上比较先进的技术。虽然有些技术尚在示范运行阶段,但世博会的尝试会使它们更为成熟,更符合实际运用要求,更快地实现产业化,进而大规模推广应用。

(摘编自中国环保网 2010-05-19)