

利用废铝箔、废铁鳞制备铝铁复合絮凝剂

李 英, 周 婷, 商 平
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以废铝箔、废铁鳞为原料, 利用酸溶、聚合、复合的反应原理制备出有效的铝铁复合型絮凝剂 (PAF), 制备实验通过正交实验方案讨论了适宜的反应条件; 以城市污水处理厂污水为原水, 通过絮凝实验考察了絮凝剂投加量、沉降时间、原水 pH 等因素对污水处理效果的影响, 结果表明: 聚合硫酸铝铁 (PAFS) 产品的废水处理效率高于聚合氯化铝铁产品, 沉淀反应平衡时间短 (1 h), 适宜的原水 pH 范围广 (6~9), 最佳条件下水样浊度去除率达 98% 以上。

关键词: 废铝箔; 废铁鳞; 絮凝剂; 聚合氯化铝铁; 聚合硫酸铝铁

中图分类号: TQ314.253 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)04-0039-05

Preparation of Poly Aluminium Ferric Coagulation Agent by Waste Aluminium Foil and Mill Scale

LI Ying, ZHOU Ting, SHANG Ping

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Used waste aluminium foil and mill scale as the raw material, Fe-Al composite flocculants were prepared through the acid dissolution, polymerization, and complex reaction, at the same time the orthogonal experiment was designed to determine the best combination of the synthesis. The effect of the dosage, deposition time and pH on the coagulation of this composite flocculants was studied. The result shows that the water treatment efficiency of the product PAFS is much higher than the product PAFC, and its equilibrium time of flocculation reaction is only 1 h, the appropriate reaction conditions of pH is from 6 to 9, the removal ration of turbidity can reach more than 98% under the best conditions.

Keywords: waste aluminium foil; waste mill scale; flocculant; PAFC; PAFS

铝箔纸、铝箔塑料是近几十年发展起来的新型包装材料, 因其具有华美的外观, 优良的防潮性能和适印性能, 广泛应用于烟草、食品、医药、装饰、电子等行业. 我国铝箔生产呈迅猛发展态势, 上世纪末年产量仅在 8 万吨左右^[1], 而 2008—2010 年期间, 铝箔年产量分别达到了 128、135、150 万吨, 短短 10 年间其年产量增加了近 18 倍; 同时我国对铝箔制品的年消费量在 2008—2010 年期间分别达到了 94、105、118 万吨^[2], 也呈现了逐年递增的趋势; 这些铝箔制品在使用之后, 当前多作为生活垃圾被丢弃和堆放, 既浪费资源又带来一系列环境问题. 废铝箔是纯度较高的优质铝材, 从环保的角度, 力求寻找其合理的综合利用方法意义重大.

铁鳞俗称氧化铁皮, 是钢坯在加热轧制和锻造过程中, 因暴露在空气中, 钢件表面被氧化而脱落下来的铁锈. 由于形状较薄, 很像鱼类身上的鳞片, 因此得名^[3-4]. 废铁鳞作为钢铁工业的主要副产品之一, 数量约为钢产量的 15%~20%. 对于这些大量产生的废铁渣, 大多数企业采取露天堆放的方法. 常年堆积如山的废铁渣, 占用大量土地而影响景观, 同时还会造成次生环境污染问题, 成为了钢铁行业的严重负担.

国内相关企业对废铝箔的回收再利用主要有两类方法: 一是灼烧后铸成铝锭; 二是用于制备净水剂碱式氯化铝^[5]. 后者因其显著的优势得到了相关学者的重视. 杨之瑜^[1]、张红萍^[6]利用废铝箔纸为原料, 采

收稿日期: 2010-12-18; 修回日期: 2011-02-25

基金项目: 天津科技大学实验室开放基金资助项目 (0905A207)

作者简介: 李 英 (1975—), 女, 山西人, 讲师, haiyangliying@tust.edu.cn.

用改进中和法制得了具净水功能的聚合氧化铝产品;甘孟瑜、马利^[7]就铝箔制取聚合铝产品过程中的影响因素进行了分析讨论,为确定适宜的制备工艺提供参考。

铁磷的主要的利用途径有:在铁合金生产中作氧化剂,在电炉炼钢中脱 P、C、Si、Mn;制备铁系颜料;制取氯化铁和硫酸亚铁等化工产品^[3];后来还发展了从铁磷中回收 W、Mo、Cr、V 等合金元素^[8];制取还原铁粉^[9];生产永磁铁氧体^[4]等各种新型的综合利用途径。其中,用于制取氯化铁和硫酸亚铁产品的利用途径与前述废铝箔制取碱式氯化铝产品有着非常明显的相似之处,即这两类产品均可作为净水剂。

综合以上,同时考虑到复合型铝铁絮凝剂兼具有铝盐净水效果优良,铁盐沉降速度快、水处理成本低的优点,本论文拟利用废铝箔、废铁磷这两类废弃物为原材料,通过酸溶、聚合、复合等环节的操作研制复合型铝、铁絮凝剂产品;并以城市生活污水为处理对象,综合分析复合絮凝剂产品的絮凝性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

废铝箔,取自河北省河间市李庄废弃铝箔包装材料加工点;废铁磷,取自北京首都钢铁公司轧钢厂(大兴县)。

S/N43209 型浊度仪,美国 Thermo 公司;SHB-III 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;BS210S 型电子分析天平,北京赛多利斯天平有限公司;WP700 型机械微波炉,顺德格兰仕电器有限公司;KQ2200DB 型数字超声波清洗器,江苏省昆山市超声仪器有限公司;数显电子恒温水浴锅,山东甄城威瑞科教仪器有限公司。

1.2 聚合铝铁絮凝剂(PAF)的制备

1.2.1 聚合氯化铝铁(PAFC)

取一定质量的废铝箔和废铁磷,分别与 20 mL 一定浓度的盐酸溶液在 80 °C 水浴下反应 30 ~ 60 min,使之充分溶解,反应完全后冷却至室温;向废铝箔酸溶反应后溶液中加入泡花碱溶液调节 pH 为 8 ~ 9;将两种溶液充分混匀,用质量分数 40% 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 3.5 ~ 4^[6];所得混合溶液静置反应 1 h,以进行两类金属废弃物经酸溶反应后产物之间的复合反应过程;冷却至室温后将溶液抽滤弃去滤渣,所得溶液即为聚合氯化铝铁絮凝剂。考虑到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 OH^- 结合能力强于 Al^{3+} ^[10],先让废铝箔酸

溶后溶液与 OH^- 充分结合形成聚铝后,再向其中加入废铁磷充分酸溶后的溶液,以避免由于两种金属离子对酸的竞争而导致反应不完全。

选取铁磷/铝箔质量、浓盐酸(12 mol/L)与水体积比、复合反应条件 3 个因素,以单位质量(g)原材料制得复合铁铝絮凝剂产品的体积(mL)即产品产量比以及浊度去除率为指标,设计正交实验,确定 PAFC 絮凝剂的最佳制备条件。因素水平表见表 1。

表 1 正交实验因素水平表

Tab.1 Factors and levels for orthogonal test

水平	(A) 铁磷/铝箔质量/g	(B) $V_{\text{盐酸}} : V_{\text{水}}$	(C) 复合反应条件
1	2.8/1.3	1 : 1	常温
2	2.8/2.7	1 : 2	超声波
3	1.4/2.7	1 : 3	微波

复合反应条件针对两类金属废弃物经酸溶反应后产物之间,即聚铝和聚铁之间的复合过程。

1.2.2 聚合硫酸铝铁(PAFS)

运用 1.2.1 制备方法,使用硫酸进行酸溶反应,在确定铁磷/铝箔质量、硫酸浓度两条件的基础上,进行聚合硫酸铝铁产品的制备实验。制备过程在两个环节上做了调整:对铁磷酸溶后溶液中缓慢加入一定量的双氧水以实现其中的部分 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化;铝铁聚合物复合反应在超声波条件下反应 1 h。

1.3 絮凝反应实验

取城市生活污水处理厂进水为实验水样,通过分析水样絮凝沉淀前后水质指标值的变化考察絮凝效果。取一定体积废水于烧杯中,用硫酸及氢氧化钠溶液调节 pH 为 7 ~ 8,投加一定体积的铝铁复合絮凝剂,快速搅拌后转入慢速搅拌,静置沉降 2 h,于液面下约 2 cm 处取上清液^[11],测定其浊度。

2 结果与讨论

2.1 PAFC 絮凝剂制备实验结果分析

2.1.1 产品制备效率分析

按照表 1 中确定的正交实验方案分别制备不同的聚合氯化铝铁产品,所得产品均以透明液态呈现,以产量比为目标的正交实验结果见表 2,相应的方差分析结果见表 3。通过查 F 表分别得两种显著性水平值 $F_{0.01}(2, 2) = 99$, $F_{0.05}(2, 2) = 19$,由表 2 数据可以看出: F_A 、 F_B 均大于 99,即 A 因素和 B 因素对复合絮凝剂产量的影响是特别显著的; $19 < F_C < 99$,即 C 因素对产量的影响是显著的。分析产量比数据,由极

差分析得出影响聚合氯化铝铁絮凝剂生产效率的主要因素依次为:盐酸与水体积比>铁鳞/铝箔质量>复合反应条件.单就产量比这一指标,复合絮凝剂制备的最优水平组合方案为:A₃B₁C₁.

表2 正交实验产量比结果

Tab.2 Results of production rate for orthogonal test

实验号	A	B	C	产量比/(mL·g ⁻¹)
1	1	1	1	16.83
2	1	2	2	13.17
3	1	3	3	10.00
4	2	1	2	13.27
5	2	2	3	10.91
6	2	3	1	8.55
7	3	1	3	16.10
8	3	2	1	14.15
9	3	3	2	10.24
K ₁	40.00	46.20	39.53	
K ₂	32.70	38.23	36.68	
K ₃	40.49	28.79	37.01	
极差	7.76	17.41	2.52	

表3 正交实验方差分析表

Tab.3 Analysis of variance for orthogonal test

因素	平方和	自由度	均方差	F	显著性
A	12.589 7	2	6.294 9	217.063 8	**
B	50.637 7	2	25.318 9	873.065 5	**
C	1.619 4	2	0.809 7	27.920 7	*
误差	0.058	2	0.029		
总和	1 489.212	8			

注:**表示影响特别显著,*表示影响显著.

2.1.2 产品絮凝性能分析

测定絮凝沉淀后各水样上清液的浊度,分别计算

其去除率,结果见表4.

表4 正交实验各组产品处理水样的浊度去除率

Tab.4 Turbidity removal ratio of water treatment performances for orthogonal test

实验号	A	B	C	浊度去除率/%
1	1	1	1	85.20
2	1	2	2	90.58
3	1	3	3	89.20
4	2	1	2	98.88
5	2	2	3	90.68
6	2	3	1	93.69
7	3	1	3	93.50
8	3	2	1	93.00
9	3	3	2	87.67
K ₁	2.649 8	2.775 8	2.718 9	
K ₂	2.832 5	2.742 6	2.771 3	
K ₃	2.741 7	2.705 6	2.733 8	
极差	0.182 7	0.070 2	0.052 4	

由极差值得出影响聚合氯化铝铁絮凝性能的主要因素依次为:铁鳞/铝箔质量>盐酸与水体积比>复合反应条件;最优组合为A₂B₁C₂,浊度去除率为98.88%,是表4中所列全部方案中浊度去除率最高的.同时可以看出,超声波复合反应条件的应用也为提高产品性能起到了显著作用.

比较表2、表4中数据,可以看出,以产量比和浊度去除率为考察指标时,最佳条件组合情况不同.考虑不同絮凝剂在沉降性能分析实验中所表现出的沉降特征差异,发现超声波复合反应条件下的产品,在针对实际污水的处理过程中均表现出沉降性能明显优于其他复合反应条件下产品,详见表5.

表5 不同聚合条件下絮凝剂沉降性能对比情况

Tab.5 Comparison on settlement performance of PAFC under different polymerization conditions

实验号	(A) 铁鳞/铝箔质量/g	(B) V _{盐酸} :V _水	(C) 复合反应条件	产量比/(mL·g ⁻¹)	浊度 去除率/%	絮体下沉所需 时间/min	上清液情况
2#	2.8/1.3	1:2	超声波	13.17	90.58	<20	清亮
4#	2.8/2.7	1:1	超声波	13.27	98.88	<20	清亮
9#	1.4/2.7	1:3	超声波	10.24	87.67	<20	少量絮体漂浮
1#	2.8/1.3	1:1	常温	16.83	85.20	<20	极少絮体漂浮
6#	2.8/2.7	1:3	常温	8.55	93.69	35	絮体漂浮
8#	1.4/2.7	1:2	常温	14.15	93.00	<20	较多絮体漂浮
3#	2.8/1.3	1:3	微波	10.00	89.20	<20	清亮
5#	2.8/2.7	1:2	微波	10.91	90.68	25	清亮
7#	1.4/2.7	1:1	微波	16.10	93.50	<20	残留少量絮体

注:絮体下沉所需时间是指从加入絮凝剂开始到肉眼观察絮体基本沉至底部所需时间.

由表5可以看出:在絮凝性能方面,经过超声波条件下聚合的絮凝剂形成絮体较大、量多,沉降速度较快,通过对表中数据计算可知,上清液浊度去除率

的平均值可达到92.4%,而常规及微波反应条件下聚合的絮凝剂浊度去除率的平均值分别为90.6%、91.1%.由此从综合角度来看,超声波复合条件下,絮

凝剂的絮凝性能优于其他复合反应条件下产品. 因此, 后续絮凝实验所用絮凝剂采用 $A_2B_1C_2$ 组合条件下所得产品(即 4#产品)进行.

此外, 按照 1.2.2 所述方法, 经酸溶、聚合反应后制得的聚合硫酸铝铁产品, 外观为红棕色液体, 产量比为 15.12 mL/g. 对照表 1 数据所列聚合氯化铝铁的产量比, 两者水平相当.

2.2 絮凝沉淀反应实验分析

分别以 $A_2B_1C_2$ 组合条件下制得的聚合氯化铝铁产品, 按照 1.2.2 所述方法制得聚合硫酸铝铁产品为絮凝剂, 以浊度去除率为指标, 分析投加量、沉淀时间、原水 pH 等因素对净水效果的影响^[12].

2.2.1 絮凝剂投加量

在原水 pH 为 7、沉淀时间 2 h 的分析条件下, 对 120 mL 污水水样, 分别投加聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝铁絮凝剂产品, 根据浊度变化, 在改变絮凝剂投加量的情况下的相关数据绘制曲线图, 分别见图 1、图 2.

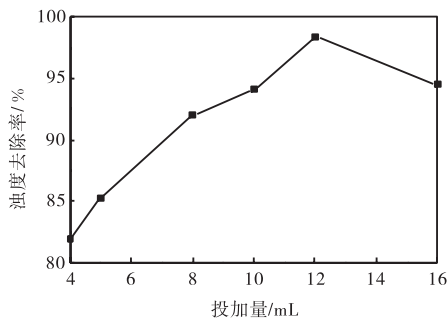


图 1 聚合氯化铝铁投加量对浊度去除率的影响

Fig.1 Effect of FAFC's dosage on turbidity removal rate

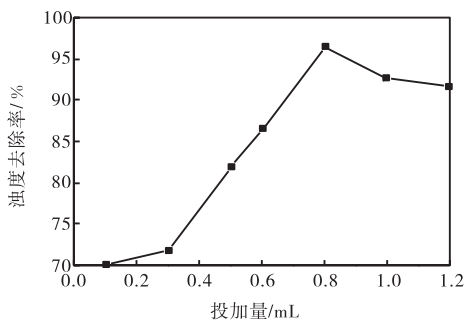


图 2 聚合硫酸铝铁投加量对浊度去除率的影响

Fig.2 Effect of PAFS's dosage on turbidity removal rate

由图 1 可知, 在聚合氯化铝铁投加量为 4 ~ 12 mL 的范围内, 随着其投加量的增加, 曲线呈稳定上升趋势; 当投加量达到 12 mL 时, 曲线出现峰值, 此时浊度去除率为 98.4%; 投入量继续增加, 在超过 12 mL 后, 浊度去除率开始下降, 投加量为 16 mL 时

的浊度去除率仅与投加量为 10 mL 时的水平相当. 由此可知, 从浊度去除率的角度来看, 对于 120 mL 此类水样, 聚合氯化铝铁絮凝剂的最佳投加量为 12 mL.

由图 2 可以看到: 在聚合硫酸铝铁絮凝剂产品的投加量为 0.1 ~ 0.3 mL 时, 曲线平缓, 浊度去除率变化不明显; 当投加量为 0.3 ~ 0.8 mL 时, 曲线呈显著上升趋势, 浊度去除率提高明显; 当絮凝剂投加量为 0.8 mL 时, 曲线达到最高点, 此时浊度去除率为 96.50%; 随着投加量继续增加, 曲线出现下降趋势, 在 1.2 mL 处的浊度去除率仅为 91.71%. 因此, 聚合硫酸铝铁产品的最适宜投加量为 0.8 mL.

综合图 1、图 2 可知, 两种铝铁复合型絮凝剂产品投加量对絮凝效果的影响具有相似的变化趋势, 但是聚合氯化铝铁絮凝剂产品的最适投加量 (12 mL/120 mL) 明显大于聚合硫酸铝铁絮凝剂的最适投加量 (0.8 mL/120 mL), 后者在较低的投加量下就能达到优异的处理效果(去浊率达 95%以上), 其处理效率远高于前者. 由此可见, 此类复合型絮凝剂在其合成过程中, 酸的类型及其浓度的选择将对其产品的絮凝性能产生显著影响, 尤其是不同类型酸对复合型絮凝剂产品聚合体结构的影响, 仍需通过实验分析进行探究.

2.2.2 絮凝沉降时间

在原水 pH 为 7 的条件下, 按照 2.2.1 分析所得的各絮凝剂的最佳投加量投加絮凝剂, 分析沉降时间对絮凝效果的影响, 结果如图 3 所示.

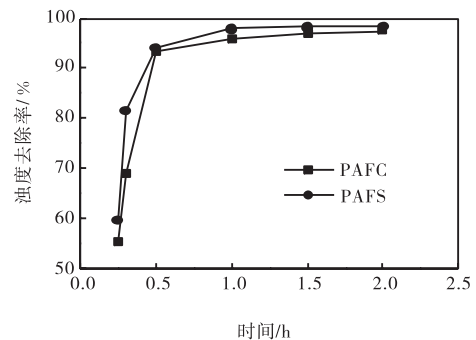


图 3 絮凝反应时间对浊度去除率的影响

Fig.3 Effect of deposition time on turbidity removal rate

由图 3 可以看出, 开始在沉降时间为 0.25 ~ 0.5 h 时, 浊度去除率表现为随时间推移显著增加的特征; 当沉降时间达 0.5 h 以后, 曲线逐渐趋于平稳, 此时浊度去除率达 95%以上; 同时经计算可知两种絮凝剂针对污水水样的沉淀反应均在沉降 1 h 后, 单位时间

内的去浊率变化值($\Delta NTU/\Delta t$)也基本稳定在 10^{-2} 的水平.因此可以认为1h以后,沉降时间对浊度变化的影响可以忽略,即1h可以看作聚合铝铁絮凝剂在处理此类废水过程中的最佳沉降时间.

由图3可知,整个沉淀反应过程中,聚合硫酸铝铁产品对污水水样的去浊率略高于聚合氯化铝铁产品,但沉淀反应均在1h内沉降完全,而且去除率能达到95%以上,因此单纯从沉淀时间来考虑,两者性能相似.

2.2.3 原水 pH

按照2.2.1分析所得的各絮凝剂的最佳投加量投加絮凝剂,沉降时间为2h,分析原水pH对其浊度去除率的影响,结果如图4所示.

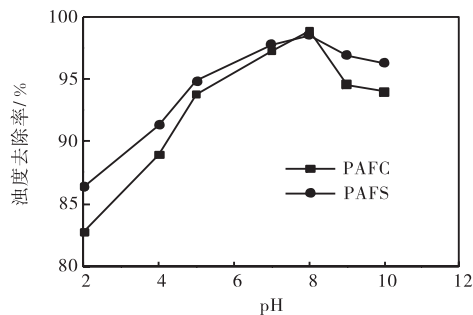


图4 原水pH对絮凝剂产品浊度去除率的影响

Fig.4 Effect of pH on turbidity removal rate

由图4可以看出:两曲线呈基本相似的变化趋势,水样pH在2~8时,浊度去除率显著增加;当pH为8时,两曲线均达到峰值,此时浊度去除率分别为98.83%、98.56%;继续增大原水pH,浊度去除率下降.由此可见,两种絮凝剂进行沉淀反应最适宜的pH范围为7~8.

在整个pH的分析范围内,全部水样浊度去除率均在80%以上,而且两曲线pH条件在6~9范围内,浊度去除率均在94%以上,表明这两种絮凝剂适用范围较广;此外,聚合硫酸铝铁对水样的沉淀反应效果略强于聚合氯化铝铁产品,而且pH变化对沉淀效果的影响程度低,因此聚合硫酸铝铁的去浊效果更为优越.

3 结 语

以废铝箔、废铁鳞为原材料,利用酸溶、聚合、

复合的方法来制备复合型絮凝剂,方法操作简单,合成速度快,具有较强的可行性;制得的复合型铝铁絮凝剂产品在对实际的废污水的处理中得到了较好的效果,弥补了单聚铝和单聚铁絮凝剂应用在净水过程中的不足.制备实验中引入超声波作为外加的复合反应条件,可以提高絮凝剂产品的制备效率和改善产品性能.

实验所制得的聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝铁两类絮凝剂产品,后者对城市生活污水浊度的去除性能显著好于前者,表现为絮凝剂投加量少,适用pH范围广,沉降时间短,属于相对高效的净水剂产品.

参考文献:

- [1] 杨之瑜. 废铝箔的回收利用[J]. 无机盐工业, 1999, 31(3): 35-36.
- [2] 安怀. 未来两年铝材市场预测[J]. 上海有色金属, 2009(1): 26.
- [3] 俞宗衡, 强小琳. 铁鳞的开发利用[J]. 金属再生, 1989(6): 26-29.
- [4] 王自敏, 蒋世强, 谢瑞兵, 等. 用铁鳞制备Y33H-2永磁铁氧体预烧料工艺稳定性的探索与实践[J]. 磁性材料及器件, 2010(5): 51-56.
- [5] 吴岳俊, 张建. 废铝箔纸的综合利用[J]. 广东化工, 1995(4): 43.
- [6] 张红萍. 废铝箔制备聚铝絮凝剂及实验[J]. 云南师范大学学报, 2003, 23(2): 43-45.
- [7] 甘孟瑜, 马利. 废铝箔制备聚合铝工艺[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2001, 24(6): 143-145.
- [8] 夏文堂. 从铁鳞及废钢屑中回收难熔金属[J]. 中国物资再生, 1995(3): 12-13.
- [9] 韩凤麟. 由轧钢铁鳞制取还原铁粉[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(1): 33-44.
- [10] 王强. 聚合铝铁复合无机高分子絮凝剂及其在水处理应用方面的探讨. 新疆职业技术教育, 2006(1): 80-83.
- [11] 胡俊虎, 刘喜元, 李晓宏, 等. 复合型絮凝剂聚合氯化铝铁(PAFC)的合成及其应用[J]. 环境化学, 2007, 26(1): 35-38.
- [12] 胡恭任, 于瑞莲. 复合絮凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ -PAM处理生活污水中 COD_{Cr} 和浊度的实验研究[J]. 环境技术, 2004, 22(4): 29-31.