

利用粘土矿制碱式氯化铝

张 力 林 微

(化工与生化工程系) (应用化学系)

摘 要

本文提出以蕴藏量较丰富的粘土矿为原料,采取酸解、氨中和制得活性较大的凝胶状氢氧化铝,然后经氨调制成碱式氯化铝,副产工业或农用氯化铵,综合开发、利用粘土矿具有一定现实意义。

一、前 言

碱式氯化铝是一种新型高效无机高分子的混凝剂,具有吸附活性高、成团沉降速度快、澄清处理时间短、适应pH范围宽(pH在5—9内使用)、不需助凝剂和受水温影响小等优点,广泛应用在净水处理和炼油厂、印染废水以及含有各种金属废水处理方面。目前国内外都积极投入试验、研究、扩大原料来源,简化生产工艺流程,降低原材料消耗,降低成本,提高产品质量,并不断扩大和完善碱式氯化铝在各个行业上的应用研究。

福建省粘土矿蕴藏丰富,存量居东南亚之冠。本文根据笔者曾进行过以粘土为原料制取碱式氯化铝小试和中试^[1]的实践体会,在探明粘土矿贮量和成分分析基础上,提出对氧化铝含量>30%、含铁量低的粘土矿可用来制取碱式氯化铝,而氧化铝含量较低的可作为陶瓷的原料或作为纸张的填充剂等。鉴于自然界中存在的粘土矿一般含铁量低的不多,为了扩大原料来源,对于含铁量稍高的粘土矿也可用作制取碱式氯化铝的原料。其产品虽含铁量随之增加,但铁盐也有净水作用,故对于净化水和废水处理不会产生不良影响。

生产碱式氯化铝需要另一种主要原料为盐酸。本省已有一定的氯碱工业基础,盐酸供应不成问题。对于氯碱厂来说,氯碱平衡是个大问题,如何扩大用氯,是加快氯碱工业发展的重要步骤之一。此外,用盐酸代替原料来源缺乏的硫酸来生产混凝剂(用硫酸生产的混凝剂是硫酸铝)也是一个带方向性的问题。

二、生产方法介绍

目前国内外生产和试验生产碱式氯化铝的方法很多,早期用金属铝或机械行业加工过程

本文1987年6月12日收到。

中的废料铝屑或铝灰为原料, 由于价格昂贵或来源有限, 不能成为工业生产或影响进一步扩大生产。目前主要采用以下两种方法。

1. 以结晶氢氧化铝为原料生产碱式氯化铝 结晶氢氧化铝难溶于盐酸, 要通过各种办法才能溶解, 如凝胶法通过加碱和通入二氧化碳将结晶氢氧化铝变成无定形的凝胶状氢氧化铝, 再用盐酸溶解、聚合而得到液体产品。此法缺点是: 结晶氢氧化铝本身已是炼铝企业的中间产物, 难以得到, 流程较长。

2. 结晶三氯化铝热分解法 由铝土矿或煤矸石加酸提取得结晶三氯化铝溶液, 经蒸发得到结晶三氯化铝, 然后通过有控制的热分解, 得到具有一定碱化度的碱式氯化铝。此法缺点是因酸解过程难免有游离酸存在, 溶液呈强酸性, 蒸发器材质耐腐蚀性很成问题。如用耐酸效果较好的搪瓷锅作为蒸发器, 由于传热效果差, 蒸发效率低, 难以扩大生产规模。

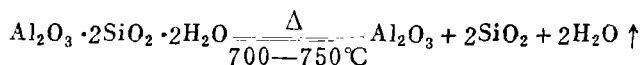
此外, 日本专利的电渗析法正处在积极研究当中。国内早先也有采用过中和法, 即用氢氧化钠或石灰来中和三氯化铝溶液生成碱式氯化铝, 但原料消耗高, 中和生成的氯化氢或氯化钙等杂质会带入产品中, 影响产品质量。

三、试 验 工 艺

本试验是以粘土为原料加盐酸反应生成三氯化铝溶液, 将此溶液全部或一部分与氨水作Hd, 生成凝胶状酸溶性较好的氢氧化铝。然后将其沉淀后通过加酸或加入三氯化铝溶液调节用至3—4, 即成为液体产品, 再经喷雾干燥, 可制得固体碱式氯化铝。

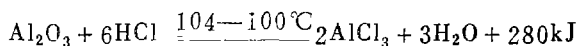
1. 化学反应机理

(1) 粘土焙烧: 所用粘土属酸溶性较好的高岭石型的矿物, 主要成分是氧化铝、二氧化硅和结合水, 一般可用化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来表示。由于这三者紧密结合在一起, 在常压下很难用酸溶出所含的氧化铝, 经高温焙烧后, 氧化铝和二氧化硅脱开成为单体, 化合水变成蒸汽逸出, 单体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 就容易被酸所浸取。同时, 粘土中的铁在焙烧过程中, 由于受高温和过量氧所氧化, 成为较难溶解于酸中的 Fe_3O_4 也有利于降低产品中的含铁量。因此, 采用酸法分解粘土, 焙烧是生产过程中不可缺少的一个重要步骤, 其反应式为

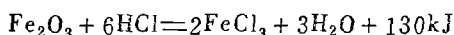


若温度过高超过 850°C , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐步转化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 酸溶性反而变差。

(2) 酸解反应: 经焙烧后的粘土, 其氧化铝与盐酸反应生成三氯化铝水溶液, 绝大部分二氧化硅不与盐酸反应成为酸泥。

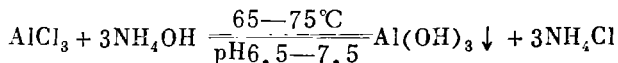


粘土中的氧化铁也与盐酸起反应生成三氯化铁水溶液:

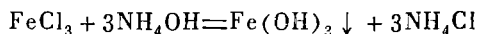


(3) 中和反应: 经酸解得到的三氯化铝很难水解, 故要一步变成碱式氯化铝是很困难的。我们先将三氯化铝溶液与氨水反应生成活性较高的氢氧化铝, 然后用盐酸或三氯化铝酸性溶液和它调制、聚合而成碱式氯化铝。同时, 在酸解过程中, 过量的盐酸以及三氯化铝中

的部分氯离子与 NH_4OH 反应生成价值较高的氯化铵, 并且利用氢氧化铝溶度积很小, 将它和氯化铵溶液分开, 得到的氢氧化铝较纯, 避免聚合过程中带入其它杂质。



三氯化铁也和氨水起反应生成非结晶氢氧化铁沉淀。

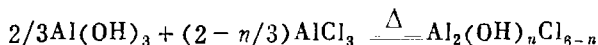


分离氢氧化铝后, 母液经蒸发、浓缩、冷却结晶, 即得到固体氯化铵, 如经精制可得到纯度较高的工业用氯化铵。

(4) 碱化度的调整及聚合: 碱式氯化铝是介于 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间的中间水解产物, 随原料不同和控制条件不同而得到不同的产物:



或



一般用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应生成碱式氯化铝用 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ 来表示。将液体碱式氯化铝经喷雾干燥即可得固体碱式氯化铝。

2. 工艺流程及主要设备选型

工艺流程如图1所示。

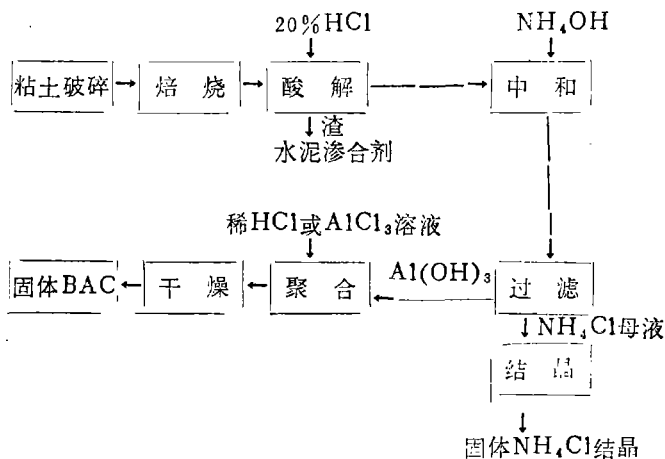


图 1

主要设备: (1) 焙烧炉: 中试用反射炉, 扩大生产时可用回转窑或沸腾炉。(2) 粉碎机: 中试用动锤式粉碎机, 扩大生产时可用雷蒙机细碎。(3) 酸解锅: 用带搅拌的搪瓷锅或搪玻璃锅。(4) 过滤: 中试用真空回转过滤机, 扩大生产时可考虑用叶滤机或全自动板框过滤机。(5) 氯化铵蒸发结晶器: 中试用搪瓷锅真空蒸发, 扩大生产时可用钛材制的蒸发结晶器。(6) 碱式氯化铝干燥: 中试用刮板式干燥机, 扩大生产可考虑用喷雾干燥塔。

3. 试验主要控制条件

(1) 原料: Al_2O_3 (粘土) 25—30%以上; Fe_2O_3 1—3%以下. 其细度要求40目(受粉碎机限制). (2) 原料焙烧温度700—750℃; 焙烧时间0.5—1h. (3) 酸解反应温度约104—110℃; 反应时间3—4h(与粘土粉碎细度有关). (4) 中和反应: 加氨温度60—65℃; 终点pH6.5—7.5; 三氯化铝溶液 Al_2O_3 含量以 0.75—0.9mol/l 为宜. (5) 过滤: 真空度39996—86658Pa; 吹风压力 9.807×10^3 — 39.228×10^3 Pa. (6) 碱化度调整及聚合: 先将氢氧化铝滤饼打成浆, 再加1:1盐酸调制或配成1:9稀盐酸煮沸后, 再慢慢加入滤饼. 或者按计量将氢氧化铝加到三氯化铝溶液中打成浆料, 加热反应而得到碱式氯化铝. (7) 干燥: 刮板式干燥机夹套蒸汽压力 294.21×10^3 — 441.315×10^3 Pa. 用间断式加料. (8) 氯化铵蒸发结晶: 用真空蒸发, 真空度73326—79992Pa; 夹套加热蒸汽 294.21×10^3 — 441.315×10^3 Pa.

四、试验结果产品质量

1. 粘土焙烧效果查定

粘土的焙烧好坏对后工序酸解影响极大. 未烧透的粘土, 氧化铝溶出率低, 并且酸泥悬浮在酸液中极难沉降, 固液难以分开. 粘土在500℃时开始脱化合水, 温度越高脱水越快. 超过800℃以上时, 单体氧化铝又与二氧化硅生成难溶于酸的化合物——硅线石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 对于不同产地的粘土, 需通过实验确定适宜的最高焙烧温度, 一般焙烧温度控制在700℃左右为宜, 不超过800℃. 为了检验试验中焙烧粘土操作好坏, 将试验车间烧过的熟泥拿到化验室马弗炉中, 在700℃下再焙烧1h求其二次烧失量. 同一批粘土直接放到化验室马弗炉里. 在700℃下焙烧1h, 其烧失量为9.03%; 将试验车间的熟泥取样拿到化验室进行二次焙烧, 可得出二次焙烧失量. 其烧失量越小则说明焙烧得越透. 对于焙烧较好的熟泥, 酸解所得的溶液中含 Al_2O_3 都在0.686—0.98mol/l. 如用回转窑代替反射炉, 粘土焙烧较为均匀, 效果一定更好.

2. 反应时间对酸解率的关系

粘土矿中氧化铝的酸解受粘土细度、焙烧效果好坏的影响. 原则上颗粒越细, 酸解所需的时间越短, 一般1h左右即可. 在粘土粒度较粗情况下(受中试粉碎机条件所限制, 粒度>40目), 试验用两次加完按反应式计量的盐酸量, 试验效果较好, 酸解后, 三氯化铝含量一般均稳定在0.686—0.98mol/l之间.

3. 终点pH和盐酸浓度对聚合的影响

中和法生成的非结晶沉淀氢氧化铝具有较高的活性, 但是它与铝屑、铝灰比较起来, 活性差得多. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在煮沸时能与盐酸起反应并溶解于酸中, 但是随着反应不断进行, 当溶液中酸度不断降低时, 氢氧化铝难以与溶液中剩余酸起反应, 故控制原液终点pH在2.5—3为宜, 此时氢氧化铝能全部溶解, 得到的产品质量较好(固体产品 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 34\%$). 盐酸浓度以1mol为好, 能较好与氢氧化铝反应, 经烘干后的产品中无夹带未经反应的胶状氢氧化铝.

4. 产品质量

现将中试所得的固体、液体碱式氯化铝产品与其它方法制得的产品进行比较, 由于当地附近所找到的粘土矿含铁较高, 故产品中含 Fe_2O_3 也较高。若产品是用来作为净化水用, 含铁高的产品无妨碍, 因 FeCl_3 或碱式氯化铁也是很好的混凝剂。熟泥成分: 经试验车间反射炉在 700°C 下焙烧 1 h 后, 取样分析 Fe_2O_3 4.6%, Al_2O_3 26.82%, SiO_2 63.10%。

五、结论和讨论

1. 实践证明, 用粘土为原料生产碱式氯化铝, 工艺流程基本上合理, 产品质量均接近或优于其它原料制成的产品质量, 重金属 As、Mn 含量远低于日本标准 (表 1)

表 1

项目	日本标准	酸溶法	碱溶法	中和法	本试验固体	本试验液体
外观	淡黄褐色透明	灰黑色	黄褐透明	黄褐透明	桔红黄色	棕红色
pH(1%溶液)	3.5—5.0	4.9			4—4.5	3—3.5
pH(原液)		4—4.5		2.42		2.5
Al_2O_3 (%)	10—11	10.5—14.7	7.69	10.0	27—34	7.83—8
氯化度(%)	45—60	68—87.6	56.5	67.3	74.25	58.10
原液比重	1.19	1.18—1.22		1.23		1.20
Cl^- (%)		6.72	15.1		34.45	16.0
Fe(%)	0.02	0.012—0.625	0.036		Fe_2O_3 10—12	Fe_2O_3 2—2.3
Mn(kg/m^3)	25×10^{-8}	0.357—1.677	9.82×10^{-8}		0.024%	0.002%
As(kg/m^3)	50×10^{-8}	微	25×10^{-8}		痕迹	痕迹
重金属等 (kg/m^3) ^a	<0.1	0.075—0.175		0.1	0.0004%	0.00013%
N_2 (kg/m^3)	<0.1	0.0083—0.67	23.5×10^{-8}			

2. 一般粘土矿含铁量都较高, 含铁、含砂量低的多用在陶瓷、造纸工业上。本试验考虑到三氯化铁或碱式氯化铁本身就是很好的混凝剂, 在粘土酸溶过程中, 铁、铝一起被酸溶出, 两者又很难分开, 故不必增加除铁工序, 这就大大简化了生产流程, 扩大了原料来源。此外, 铁盐的存在有助于净水过程中混凝作用, 对于提高产品的稳定性也会起一定的作用。

3. 本试验考虑到粘土经酸解后得到三氯化铝溶液进一步聚合成碱式氯化铝路线上, 不采用碱直接中和法或将溶液蒸发得 AlCl_3 结晶, 再经热分解的方法, 而是先用氨水中和三氯化铝溶液得到活性较高的凝胶状的氢氧化铝, 将得到的氢氧化铝再用稀酸或三氯化铝酸性溶液调制成碱式氯化铝, 这就避免了中和过程中产品夹带大量其它杂质, 或避开了带有游离酸、腐蚀性较强三氯化铝溶液的蒸发过程。在用氨水中和过程中, 副产的氯化铵经精制可以制成工业用氯化铵, 这就大大降低了产品成本。对于有副产盐酸和氨的大型化工企业, 本工艺路线可以说是联合法生产碱式氯化铝和氯化铵。

4. 产品可以是液体或固体。液体产品适合就地使用, 成本较低; 固体产品增加了蒸

发、干燥费用,但便于携带、贮运,适合于野外工作人员使用。

5. 应配合地质部门到现场取样、分析,寻找合适的含 Al_2O_3 较高的粘土,作为工业开发的依据。

6. 由于中试条件所限,应进一步试验连续管式酸解器、加压酸解及聚合、喷雾干燥、设备防腐以及酸泥的综合利用等。这些问题有待于今后不断研究解决。

由于含氧化硅较高的粘土矿只适合酸法处理不能用碱法处理,目前对低品位且贮量又较丰富的粘土矿因地制宜地开展综合开发、利用研究,用粘土矿为原料制取工业和环保急需的碱式氯化铝是一项有意义的工作。

参 考 文 献

- [1] 广西百色地区化纤厂.碱式氯化铝中试.技术总结,广西化工技术,4(1978),1.
- [2] 沈大年、李润生,新混凝剂——碱式氯化铝,化学通报,2(1974),25.
- [3] 盐基性盐化アルミニウムの製造法日本专利,(昭48—8399).

Production of Basic Aluminium Chloride from Mineral Clayey

Zhong Li Lin Wei

Abstract

This paper shows a way to produce basic aluminium chloride, a new type coagulant used widely for cleansing water and disposal of sewage, by utilizing mineral clayey as raw material which was so rich in Fujian province.

By acidification and neutralization with ammonia, from clayey a relatively active colloidal aluminium hydroxide was formed. By treating with acid, it changes into basic aluminium and side products-industrial and agricultral ammonia chloride.