



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107324363 A

(43)申请公布日 2017.11.07

(21)申请号 201710630460.6

(22)申请日 2017.07.28

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 曲久辉 况亮 刘会娟 李宁
威廉·艾伦·杰斐逊 马百文

(74)专利代理机构 北京瑞盛铭杰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11617

代理人 郭晓迪

(51)Int.Cl.

C01F 7/56(2006.01)

C02F 1/52(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的简易制备方法

(57)摘要

本发明提供一种简易、高效、低能耗、低成本、易控制的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝(PAC1)的制备方法。原料为含铝溶液和碱性溶液,取其中一种溶液的部分或全部、或两种溶液的部分,冷冻成固态冻品,然后将所述固态冻品与剩余的铝盐溶液和/或碱性溶液混合反应,静置陈化,即制得高 Al_{13} 含量的聚合氯化铝溶液。本发明所述方法制得的聚合氯化铝溶液中高效絮凝成分 Al_{13} 含量可以达到70%–95%。聚合氯化铝溶液中,总铝浓度为 10^{-4} – 3mol/L 。本发明方法制备的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝溶液可用于水处理药剂的生产与应用。

1. 一种高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,原料为含铝溶液和碱性溶液,取其中一种溶液的部分或全部、或两种溶液的部分,冷冻成固态冻品,然后将所述固态冻品与剩余的含铝溶液和/或碱性溶液混合反应,静置陈化,即制得高 Al_{13} 含量的聚合氯化铝溶液。

2. 如权利要求1所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述含铝溶液包括但不限于是硫酸铝、氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、硝酸铝、聚合硝酸铝、明矾溶液中的一种或两种以上混合物;或者是由含铝物质通过水溶解、酸溶解或碱溶解得到的含铝溶液,所述含铝物质包括但不限于是含铝矿石、铝单质、氧化铝、煤矸石、粉煤灰、废铝灰、铝酸钙、氢氧化铝凝胶、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硝酸铝、聚合硫酸铝中的一种或两种以上混合物。

3. 如权利要求1所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述碱性溶液包括但不限于是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠溶液中的一种或两种以上混合物;或者是碱性物质通过水溶解、酸溶解或碱溶解得到的碱性溶液,所述碱性物质包括但不限于是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、生石灰、熟石灰、或者上述物质的工业成品、化学药剂或工业半成品中一种或两种以上混合物。

4. 如权利要求1所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述碱性溶液和含铝溶液在冷冻之前的氢氧根离子与铝离子的摩尔比为 $3.5:1-1.5:1$ 。

5. 如权利要求4所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述碱性溶液和含铝溶液在冷冻之前的氢氧根离子与铝离子的摩尔比为 $2.8:1-2.2:1$ 。

6. 如权利要求1所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述混合反应包括但不限于采取如下方式混合:

(1) 将碱性溶液的固态冻品分批次或一次性加入含铝溶液混合;

或,(2) 将含铝溶液的固态冻品分批次或一次性加入碱性溶液混合;

或,(3) 将含铝溶液、碱性溶液的固态冻品分批次或一次性加入含铝溶液和/或碱性溶液中。

7. 如权利要求1所述的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝的制备方法,其特征在于,所述混合反应的过程中搅拌。

8. 由权利要求1-7所述方法制备的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝,其中 Al_{13} 含量达到70%-95%。

一种高Al₁₃含量聚合氯化铝的简易制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理药剂的生产和应用技术领域,具体涉及一种高Al₁₃含量聚合氯化铝的简易制备方法。

背景技术

[0002] 聚合氯化铝(PACl)是饮用水和污水处理中应用最广泛的无机高分子絮凝剂之一,产品中铝元素的形态往往决定了其在水处理中的效能。在聚合氯化铝中,Al₁₃形态(化学式为Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺)已被广泛认为是聚合氯化铝中最有效絮凝形态。目前聚合氯化铝的生产方法主要有酸溶法、压溶法、碱溶液微量注入法、电化学法、膜法等物理化学方法,但在实际生产过程中,酸溶法及压溶法主要参数难以控制,因而产品质量稳定性差,高效絮凝成分Al₁₃含量相对较低;碱溶液微量注入法由于耗时长而难以规模化应用。此外,电化学法和膜法存在装置复杂、原料价格高、能耗高等问题。同时,传统将碱性溶液与铝盐溶液直接混合制备Al₁₃的过程中易生成氢氧化铝絮状物质。专利申请CN 1927720A公布了一种较高Al₁₃含量的聚合氯化铝(PAC)的制备方法,其特征在于以市场易得的无机铝盐和无机碱性物质为化工原料,并添加适量的成分,采用原料的分步投加,分步溶解工艺,使得反应可以在较温和的条件下,如常压和60-100℃的温度范围内进行。专利申请CN 1673089A公布了高Al₁₃聚合氯化铝结晶及其制备方法,该方法包括使金属铝与盐酸或氯化铝溶液反应,或使氢氧化铝或氧化铝与氯化铝溶液反应,或对氯化铝溶液进行点解、电渗析、阴离子树脂交换、补水蒸馏。专利申请CN 102344176A公布了一种制备Al₁₃含量聚合氯化铝的方法,步骤如下:(1)取一定量的AlCl₃溶液加入装有搅拌塞、搅拌棒、冷凝管的三口烧瓶中,恒温水浴加热;(2)取一定量的NaOH溶液进行预加热;(3)将预加热后的NaOH溶液加入AlCl₃溶液中,加热搅拌反应,使NaOH与AlCl₃反应生成二聚体Al₂和多聚体Al₆;(4)向二聚体Al₂与多聚体Al₆的混合溶液中加入NaAlO₂溶液,进行加热搅拌反应;(5)反应一定时间后,得到聚合氯化铝成品。

发明内容

[0003] 针对上述制备方法存在的不足,本发明的目的是提供一种简易、高效、低能耗、低成本、易控制的聚合氯化铝(PACl)制备方法,具体是以含铝物质、碱性物质分别经过溶解过程、冰冻过程及化学反应过程制备高Al₁₃含量的聚合氯化铝。

[0004] 本发明的技术方案如下:一种高Al₁₃含量聚合氯化铝的制备方法,原料为含铝溶液和碱性溶液,取其中一种溶液的部分或全部、或两种溶液的部分,冷冻成固态冻品,然后将所述固态冻品与剩余的含铝溶液和/或碱性溶液混合反应,静置陈化,即制得高Al₁₃含量的聚合氯化铝溶液。

[0005] 所述含铝溶液是无机铝盐溶液。

[0006] 所述含铝溶液可以是包括但不限于硫酸铝、氯化铝、聚合硫酸铝、聚合氯化铝、硝酸铝、聚合硝酸铝、明矾等溶液中的一种或两种以上混合物;也可以是由含铝物质通过水溶解、酸溶解或碱溶解得到的含铝溶液,所述含铝物质包括但不限于是含铝矿石、铝单质、氧

化铝、煤矸石、粉煤灰、废铝灰、铝酸钙、氢氧化铝凝胶、硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、明矾、聚合氯化铝、聚合硝酸铝、聚合硫酸铝等物质中的一种或两种以上混合物。

[0007] 所述碱性溶液可以是包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠溶液中的一种或两种以上混合物；也可以是碱性物质通过水溶解、酸溶解或碱溶解得到的碱性溶液，所述碱性物质包括但不限于是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、生石灰、熟石灰等物质、或者上述物质的工业成品、化学药剂或工业半成品中一种或两种以上混合物。

[0008] 优选地，所述碱性溶液和含铝溶液在冷冻之前的氢氧根离子与总铝的摩尔比为3.5:1-1.5:1。

[0009] 更优选地，所述碱性溶液和含铝溶液在冷冻之前的氢氧根离子与总铝的摩尔比为2.8:1-2.2:1。

[0010] 所述冷冻优选为完全冷冻至固态，也可以冷冻至冰水混合态。

[0011] 所述混合反应包括但不限于采取如下方式混合：

[0012] (1) 将碱性溶液的固态冻品分批次或一次性加入含铝溶液混合；

[0013] 或，(2) 将含铝溶液的固态冻品分批次或一次性加入碱性溶液混合；

[0014] 或，(3) 将含铝溶液、碱性溶液的固态冻品分批次或一次性加入含铝溶液和/或碱性溶液中。

[0015] 所述混合反应的过程中可以搅拌，也可以不搅拌。

[0016] 本发明所述方法制得的聚合氯化铝溶液中高效絮凝成分 Al_{13} 含量可以达到70%-95%。 Al_{13} 含量指的是所得产品中 Al_{13} 形态铝元素占全部形态铝元素的摩尔百分比含量。聚合氯化铝溶液中，铝总浓度为 10^{-4} - 3mol/L 。

[0017] 本发明方法制备的高 Al_{13} 含量聚合氯化铝溶液可用于水处理药剂的生产与应用。

[0018] 本发明方法制备的聚合氯化铝液体产品还可以在本领域常规技术范围内进一步加工成浓缩产品、稀释产品或固体产品等使用。

[0019] 本发明的有益效果：

[0020] 1) 反应过程快速，冷冻品溶解耗时少。合成方法简单，反应方式灵活，所需原料种类少，来源丰富，易于操作。

[0021] 2) 能耗低，制备过程中除冷冻和搅拌(非必要)外，无须额外耗能。

[0022] 3) 产率高，所得产品中 Al_{13} 含量可高达70%-95%，远高于市售聚合氯化铝产品的含量(一般小于50%)，产品质量稳定。

[0023] 4) 具有较广阔的温度适用范围，溶液冷冻温度、冷冻品融化时外界溶液温度对 Al_{13} 含量影响较小。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体的实施方案，进一步叙述本发明。除非特别说明，实施方式中未描述的技术手段均可以用本领域技术人员所公知的方式实现。另外，实施方案应理解为说明性的，而非限制本发明的范围，本发明的实质和范围仅由权利要求书所限定。对于本领域技术人员而言，在不背离本发明实质和范围的前提下，对这些实施方案中的物料成分、用量、尺寸、形状进行的各种修改、替换、改进也属于本发明的保护范围，并且本发明所限定的具体

参数应有可允许的误差范围。

[0025] 实施例1:

[0026] 配制50mL浓度为2.75mol/L氢氧化钠溶液并将其与500mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液直接混合反应,此时氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5:1。反应后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量小于20%。

[0027] 实施例2:

[0028] 配制50mL浓度为2.75mol/L的氢氧化钠溶液并将其全部冷冻成固态冻品,取出后在搅拌条件下(400rpm)加入500mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5:1。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为95%。

[0029] 实施例3:

[0030] 配制50mL浓度为1.65mol/L的氢氧化钠溶液并将其全部冷冻成固态冻品,取出后在搅拌条件下(400rpm)加入500mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为1.5:1。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为71%。

[0031] 实施例4:

[0032] 配制50mL浓度为3.85mol/L的氢氧化钠溶液并将其全部冷冻成固态冻品,取出后在搅拌条件下(400rpm)加入500mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为3.5:1。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为70%。

[0033] 实施例5:

[0034] 配制50mL浓度为2.75mol/L的氢氧化钠溶液并将其全部冷冻成固态冻品,并取氧化铝用盐酸溶解配制500mL浓度为0.11mol/L的氯化铝溶液,此时氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5:1。在搅拌条件下(400rpm)将氢氧化钠冻品加入上述氯化铝溶液中混合反应。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为91%。

[0035] 实施例6:

[0036] 配制600mL浓度为0.01mol/L的氢氧化钙溶液(其氢氧根浓度为0.012mol/L)并将其全部冰冻成固态冻品,取出后在搅拌条件下(400rpm)加入500mL浓度0.0086mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.8:1。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为85%。

[0037] 实施例7:

[0038] 配制600mL浓度为6.25mol/L的氢氧化钠溶液并将其全部冷冻成固态冻品,取出后在搅拌条件下(400rpm)加入500mL浓度3mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝Al₁₃含量为89%。

[0039] 实施例8:

[0040] 配制250mL浓度为3.3mol/L的氢氧化钠溶液并将其分成3份分别冷冻成固态冻品,将3份含有氢氧化钠的冻品在搅拌条件下(400rpm)同时加入500mL浓度0.75mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.2。反应融化后静置陈

化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为86%。

[0041] 实施例9:

[0042] 配制250mL浓度为3.75mol/L氢氧化钠溶液并将其分为50mL、100mL、100mL三份分别冷冻成固态冻品,在不搅拌条件下先后分三次加入500mL浓度0.75mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为90%。

[0043] 实施例10:

[0044] 配制50mL浓度1.2mol/L的氯化铝溶液并将其全部冷冻成固态冻品,取出后在不搅拌条件下加入500mL浓度0.3mol/L的氢氧化钠溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为80%。

[0045] 实施例11:

[0046] 分别配制25mL浓度为2.75mol/L的氢氧化钠溶液、25mL浓度为2.75mol/L的氢氧化钾溶液,并将其分别冷冻成固态冻品。将两种冰冻品在搅拌条件下(400rpm)分两次先后加入500mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为90%。

[0047] 实施例12:

[0048] 分别配制50mL浓度1.2mol/L的氯化铝溶液、50mL浓度0.3mol/L的氢氧化钾溶液,并将其分别冷冻成固态冻品。将两种冰冻品在不搅拌条件下同时加入450mL浓度0.3mol/L的氢氧化钠溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.5。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为90%。

[0049] 实施例13:

[0050] 分别配制40mL浓度1.1mol/L的氯化铝溶液、50mL浓度0.3mol/L的氢氧化钠溶液,并将其分别冷冻成固态冻品。将两种冰冻品在不搅拌条件下加入100mL浓度0.11mol/L的氯化铝溶液与360mL浓度0.375mol/L的氢氧化钠溶液的混合溶液中混合反应。(冷冻前溶液)氢氧根离子和总铝浓度的摩尔比为2.7。反应融化后静置陈化一小时以上,制得聚合氯化铝 Al_{13} 含量为89%。