

煤矸石制备聚硅酸氯化铝及其絮凝性能

宁 琴¹, 李彩霞¹, 刘 鑫², 王帮国³, 洪 琰¹, 王兴峰¹

(1. 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 中煤天津设计工程有限责任公司, 天津 300120;
3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘 要: 以煤矸石为原料制备聚硅酸氯化铝(PASC)絮凝剂, 实现煤矸石的资源化利用; 以 PASC 对煤泥水的去浊率为指标, 通过单因素试验探究了碱灰比、焙烧温度、酸用量、酸浸温度、液固比、酸浸时间对 PASC 性能的影响, 并在此基础上进行响应面实验, 进一步优化试验制备参数; 分析了 PASC 理化性质及微观结构, 从而探究其絮凝机理。结果表明: 在碱灰比 0.9、焙烧温度 900 ℃、酸用量 1.75 g/g、酸浸温度 49 ℃、液固比 8.9、酸浸时间 2.8 h 制备条件下, PASC 对煤泥水的去浊率可达 99.08%; PASC 是由聚硅酸、铝离子及羟基络合形成的无定型聚合物, 有丰富的空间网状结构, 其絮凝机理包含吸附架桥、网捕卷扫及吸附电中和作用。

关键词: 聚硅酸氯化铝; 煤矸石; 煤泥水; 去浊率; 响应面

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0204-11

网络出版时间: 2022-12-05



Preparation of Polysilicate Aluminum Chloride from Coal Gangue and Its Flocculating Performance Assessment

NING Qin¹, LI Caixia¹, LIU Xin², WANG Bangguo³, HONG Yan¹, WANG Xingfeng¹

(1. Institute of mining technology, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China; 2. China Coal Tianjin Design & Engineering Co. LTD, Tianjing 300120, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Polysilicate aluminum chloride (PASC) flocculant was prepared with a coal gangue for the resource utilization of coal gangue. The effects of alkali cement ratio, roasting temperature, acid dosage, acid leaching temperature, liquid to solid ratio and acid leaching time on the performance of PASC were investigated. The physicochemical properties and microstructure of PASC were analyzed and the flocculation mechanism of PASC was discussed. The results show that the turbidity removal rate of PASC to coal slime water can reach 99.08% under the optimum conditions (i.e., alkali cement ratio of 0.9, roasting temperature of 900 ℃, acid dosage of 1.75 g/g, acid leaching temperature of 49 ℃, liquid to solid ratio of 8.9, and acid leaching time of 2.8 h). Since PASC is an amorphous polymer formed by the complexation of polysilicic acid, aluminum ions and hydroxyl groups, it has a rich spatial network structure and its flocculation mechanism includes adsorption bridging, trapping and sweeping, and charge neutralization.

Keywords: polysilicate aluminum chloride; coal gangue; slime water; turbidity removal rate; response surface

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中产生的固体废弃物, 约占煤炭总产量的 10%~20%^[1-2]。煤矸石资源利用主要集中在井下充填、土地复垦、燃烧发电和生产建筑材料等方面, 但更多的是以堆积的方式

存放^[3-4]。煤矸石的堆积不仅会造成土地资源的浪费, 引发泥石流、滑坡等严重地质灾害, 还有可能导致自燃等安全事故, 长时间的煤矸石堆积甚至会向大气中释放 CO、SO₂、NO_x 等有害气体, 严重威

收稿日期: 2022-05-10。

修订日期: 2022-06-13。

基金项目: 辽宁省教育厅重点攻关项目(LJ2019ZL004); 辽宁省教育厅项目(LJKZ0328); 辽宁省自然资源厅项目(202420125)。

第一作者: 宁 琴(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李彩霞(1974—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-05-10.

Revised date: 2022-06-13.

First author: NING Qin (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 2509232920@qq.com

Correspondent author: LI Caixia (1974—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cxl6708@126.com

胁周边生态环境^[5-6]。实现煤矸石资源化利用还有很多途径,例如,煤矸石中 Al_2O_3 (15%~40%) 和 SiO_2 (30%~65%) 含量丰富,是制备絮凝剂理想的原材料^[7]。

铝盐和铁盐是目前常用的絮凝剂,金属盐水解生成的阳离子和水中胶体的电负性,能很好的发挥电中和机制^[8-9]。但因所需处理水环境的复杂多样性,对更高效的絮凝剂需求也在增加。聚硅酸絮凝剂的链状、分枝状结构,使其具有强大的吸附架桥作用;将聚硅酸与金属盐结合形成聚硅酸金属絮凝剂,既兼具金属盐的电中和能力,又结合聚硅酸的桥连捕获机制,将极大的提高絮凝剂的絮凝性能^[10-11]。聚硅酸金属絮凝剂多以硅酸和金属盐溶液聚合制备而成^[12-19],应用于处理各种工业废水,但制备成本较高,寻找新的廉价替代原料成为了一种新的研究趋势。Huang 等^[20]将富含钛铁的金属板酸洗废液与聚硅酸结合制备了聚硅酸钛铁絮凝剂;Niu 等^[21]以硅铝铁含量高的高纯石墨废水制备了聚硅酸氯化铝铁絮凝剂;Sun 等^[22]利用高硅铝铁的页岩灰制备聚硅酸硫酸铝铁絮凝剂;姜智超等^[23]以含铁丰富的钼铌冶炼铁泥与九水硅酸钠混合制备聚硅酸硫酸铁絮凝剂。所制得的絮凝剂对生活污水和工业废水等浊度去除有一定效果,因此,利用工业废弃物中有效成分制备聚硅酸金属絮凝剂具有一定的研究价值。

响应面分析是优化试验参数、减少试验次数、评价各因素水平和相互作用的有效方法之一^[24]。Design expert 12 的 Box-Behnken 模块将试验设计、数学模型、数据统计相结合,得出回归方程和响应曲面,优化预测最佳条件及其响应值,该方法具有试验次数少,周期短,回归分析精度高的特点^[25]。目前较多利用单因素试验探究絮凝剂的制备条件,而鲜有研究响应面优化制取聚硅酸金属絮凝剂。故本文利用固体废弃物煤矸石为原料制备聚硅酸氯化铝絮凝剂,在单因素试验的基础上进行响应面实验,优化试验制备参数;并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、Fourier 变换红外光谱(FTIR)、Zeta 电位理化表征探究其絮凝机理,为工业化生产提供一定的理论参考。

1 实验

1.1 原料

所用煤矸石及煤泥水均取自山西塔山某选煤厂,煤矸石主要化学成分为: SiO_2 (46.420%, 质量

分数)、 Al_2O_3 (39.750%)、 Fe_2O_3 (1.052%)、 CaO (0.809%)、 MgO (0.223%)、 Na_2O (0.035%), 烧失量 (LOI, 8.210%), 其硅铝氧化物质量分数之和占煤矸石总质量的 86.170%, 是制备 PASC 絮凝剂的理想原料;煤矸石 X 射线衍射分析结果如图 1, 其物相主要是石英和高岭石。

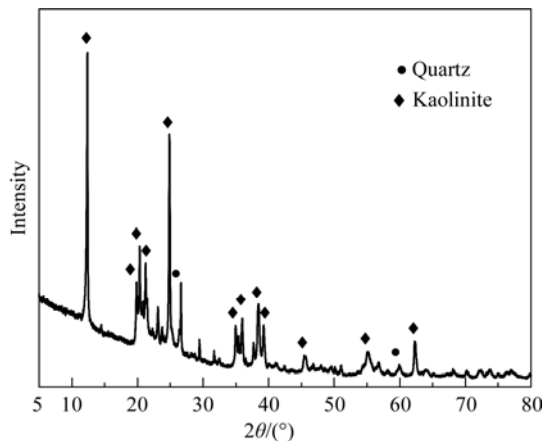
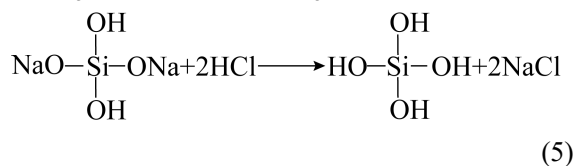
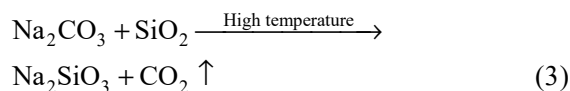
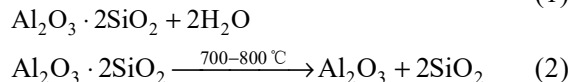
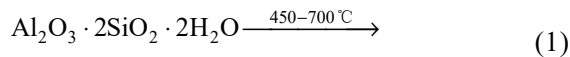


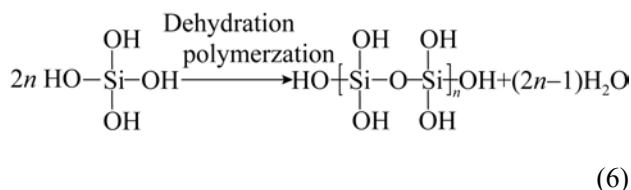
图 1 煤矸石 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of coal gangue

1.2 聚硅酸氯化钠(PASC)的制备

1.2.1 PASC 的制备原理 以煤矸石为原料,对其焙烧、酸浸、离心、聚合制备 PASC。煤矸石活性较低,在酸浸试验之前,一般先进行焙烧热活化试验。在不同温度条件下,煤矸石中所含高岭石矿物将发生不同相变,当焙烧温度为 450~700 °C 时,高岭石发生反应生成偏高岭石;温度升高至 700~800 °C,大部分偏高岭石将转化为非晶态的氧化铝和二氧化硅;因碳酸钠的加入,二氧化硅被进一步反应为硅酸钠^[3]。酸浸过程中氧化铝与盐酸反应生成氯化铝;硅酸钠首先与盐酸反应生成硅酸,接着硅酸的羟基脱水缩合形成聚硅酸;聚合过程中,铝离子与调节 pH 值时引入的羟基及聚硅酸末端羟基共同络合连接形成聚合物 PASC,焙烧、酸浸过程可能涉及的主要化学反应如下^[26-28]:





1.2.2 PASC 的制备影响因素分析 由制备原理分析可知, 焙烧阶段碱化剂的用量是很重要的影响因素, 按照理论计算, 1 g 煤矸石中所含的 SiO_2 溶出需要 Na_2CO_3 的量为 0.820 g, 故设置碱灰比为 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1, 其余条件设为升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 至焙烧温度 800°C 后保温 2 h, 自然冷却后取出; 焙烧温度亦对 PASC 的絮凝性能有所影响, 设置焙烧温度为 600、700、800、900、 1000°C [29]。

酸浸阶段首先考察盐酸用量, 1 g 焙烧产物中所含金属氧化物、硅酸钠以及过量的碳酸钠需要 1.520 g 盐酸反应完全, 因此设置 5 个酸用量水平, 分别为 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 g/g, 其余因素反应条件分别设为酸浸温度 40°C 、液固比为 9.0、酸浸时间 2 h; 盐酸与液固比、煤矸石的接触时间、接触温度对制得的无机高分子絮凝剂性能均有影响, 设置不同的酸浸温度 35、40、45、50、55、 60°C , 液固比 8.5、9.0、9.5、10.0、10.5, 酸浸时间 1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 h, 其余条件不变。酸浸反应结束后, 离心分离滤渣, 使用 NaOH 调节至体系 $\text{pH}=3.0$, 40°C 聚合 1.5 h, 烘干即得产品 [26,30]。

1.3 PASC 絮凝性能评估

利用 NaOH 溶液调节煤泥水的 pH 值至 9.0, 加入 0.2 g 制得的絮凝剂 PASC, 置于恒温磁力搅拌器中, 先以 200 r/min 搅拌 1 min, 再以 40 r/min 搅拌

5 min, 沉降静置 20 min 后, 用针管选取液面 2 cm 以下处的上清液测其浊度, 计算其去浊率 [31]。煤泥水的去浊率计算见公式(7):

$$\eta = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η 为去浊率, %; T_0 、 T_1 分别为煤泥水原始浊度和煤泥水剩余浊度。

1.4 表征测试

采用 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪检测样品的物相组成, 测试条件为扫描电压 45 kV, 电流 200 mA, 2θ 范围 $5^\circ\sim 80^\circ$, Cu 靶 K_α 射线。利用 IR Tracer-100 型 Fourier 红外光谱仪检测样品的红外光谱, 采集范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。使用日立 SU8010 型高分辨扫描电子显微镜观察样品的形貌特征。以 900 Plus PLAS 型 Zeta 电位仪分析产品的 Zeta 电位变化。

2 结果与讨论

2.1 焙烧条件的确定

图 2a 为碱灰比对制备 PASC 性能的影响。由图 2a 可见, 随着碱灰比的升高, 煤泥水的去浊率先升高后降低。Li 等 [29] 认为, 要想获得最佳的絮凝性能, 需要一定的硅含量。在碱灰比较小时, 酸浸过程滤渣较多, 碳酸钠不足导致大量二氧化硅没有参与反应, 絮凝剂中硅酸含量较低, 故而去浊率较低; 碱灰比在 0.9 时去浊率最高; 碱灰比过高会导致碱过量, 过多的碳酸钠会在酸浸阶段消耗一部分盐酸, 导致絮凝剂中有效成分降低, 从而去浊率下降, 故选择碱灰比为 0.9。

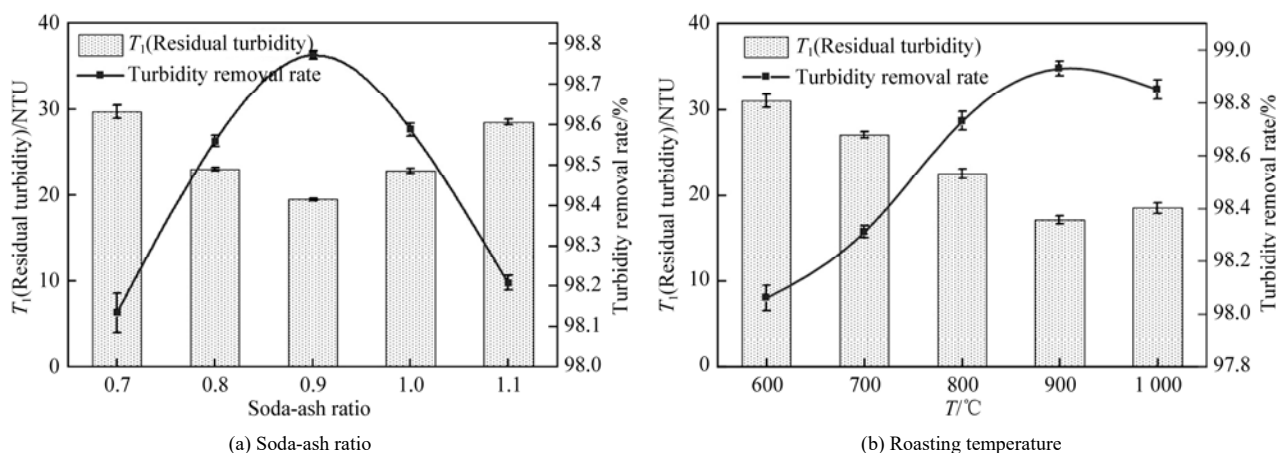


图 2 不同焙烧条件对 PASC 去浊率的影响

Fig. 2 Effect of different roasting conditions on turbidity removal rate of PASC

焙烧温度对制备 PASC 性能的影响如图 2b。随着焙烧温度的上升, 去浊率先升高后下降。这是因

为在温度低于 800°C 时, 焙烧产物中存在大量难溶的晶态和半晶态物质, 导致絮凝剂中金属离子含量

较低, 所以去浊率低; 温度升高至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Na_2CO_3 为熔融态, 更易于与 SiO_2 发生反应, 此时焙烧产物中主要是硅酸钠和非晶态的氧化铝, 试验中也观察到酸浸过程产生的滤渣不足原料的 2%, 硅铝利用率高, 因此有较高的去浊率; 但当温度持续增加到 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 焙烧产物变成了玻璃态晶体, 在坩埚内粘连严重, 导致 PASC 中有效成分降低, 去浊率降低, 故选择焙烧温度 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 酸浸条件的确定

图 3a 为酸用量对合成 PASC 性能的影响。随着酸用量的增大, 去浊率呈先增大后减小的趋势。酸浸过程金属氧化物(以 Al_2O_3 为例)发生反应, 在溶液中以 Al^{3+} 形式存在; 硅酸钠与盐酸反应生成硅酸, 最终变为聚硅酸的反应比较复杂, 在硅酸钠中加入盐酸后, 其中的 SiO_2 成分分解为胶体, 随着酸用量的增大, 游离的 SiO_2 越多, 生成的 $x\text{SiO}_2$ 聚硅酸也

越多, 而聚硅酸的存在使得絮凝剂的吸附架桥能力增强, 所以去浊率逐渐升高; 但过多的盐酸会使得生成游离 SiO_2 速度过快, 聚硅酸过早成冻而絮凝效果不佳, 故去浊率下降^[32]。酸用量为 1.7 g/g 时制备的 PASC 去浊率最高, 响应面实验选取 1.6 、 1.7 、 1.8 g/g 水平。

图 3b 为酸浸温度对制备 PASC 性能的影响。随着酸浸温度的升高, 去浊率先升高后降低, 这是因为: 盐酸与焙烧产物发生的反应是固液两相间的化学反应, 温度升高使得液相的分子更易挣脱束缚, 分子运动速度加快, 使得反应速度加快, 硅铝浸出率提高, PASC 中有效成分提高, 从而去浊率升高; 但持续升温会导致反应体系温度过高, 盐酸分子挥发严重, 试验中有效反应物质减少, 去浊率降低^[33]。酸浸温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时制备的 PASC 去浊率最高, 响应面实验选取 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 水平。

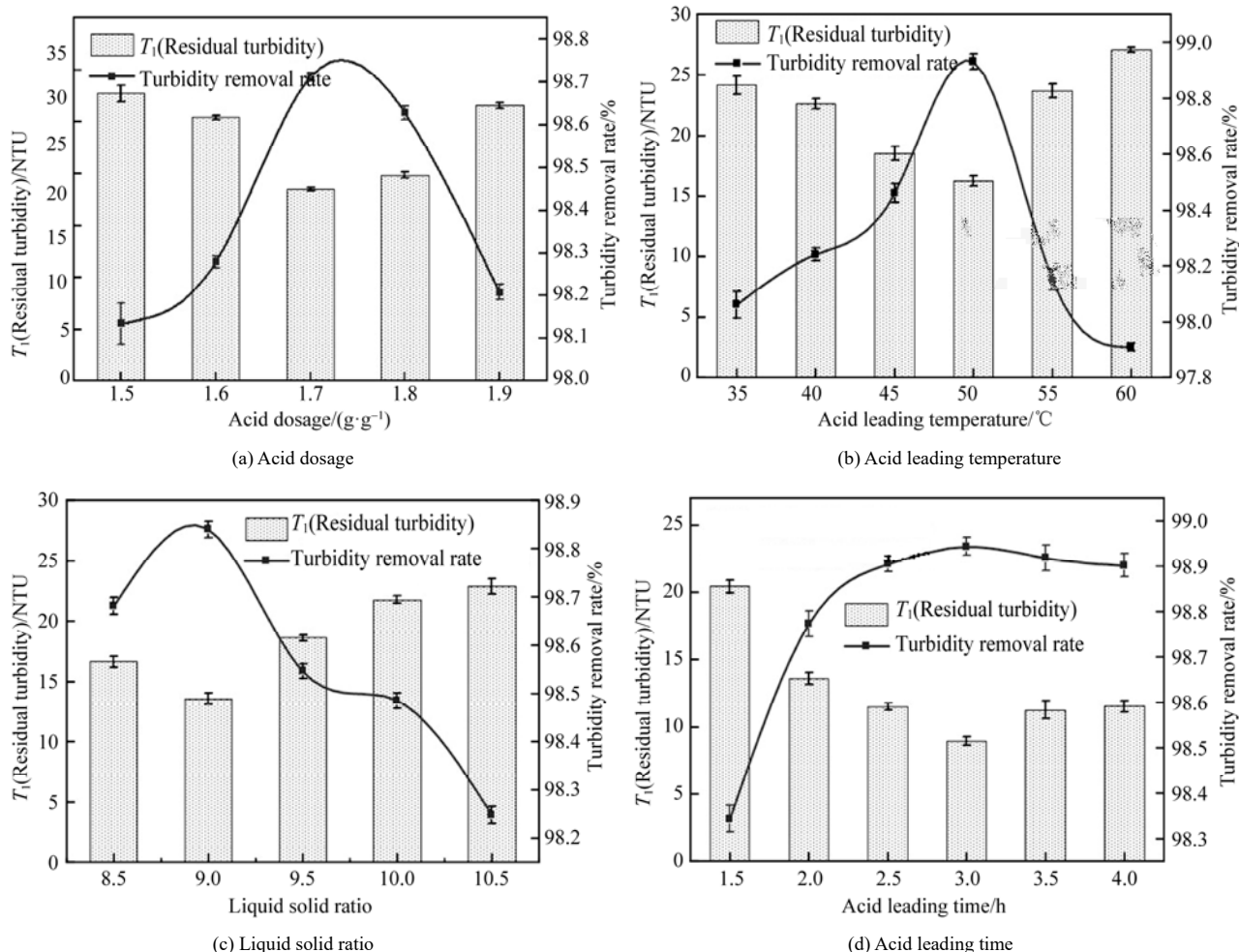


图 3 不同酸浸条件对 PASC 去浊率的影响

Fig. 3 Effect of different acid leaching conditions on turbidity removal rate of PASC

图 3c 为液固比对制备 PASC 性能的影响。液固比是指实际参与反应的液体体积与固体质量的比

值, 盐酸体积与焙烧产物比值不足时以蒸馏水补足。液固比最直观反映酸浸体系浓度, 液固比小即参与

反应浓度大,黏度大,物料接触不充分,逐渐增大液固比,会使得体系黏度下降,加速反应的进行;但过高的液固比会使得盐酸的浓度过低,减少了盐酸分子与焙烧产物的有效接触,使得去浊率下降^[34]。液固比为 9.0 时制备的 PASC 去浊率最高,响应面实验选取 8.5、9.0、9.5。

图 3d 为酸浸时间对合成 PASC 性能的影响。酸浸过程也掺杂了体系中各种离子聚合过程,反应初期,随着时间的增加,焙烧产物与盐酸分子接触更加充分,体系中离子浓度也越高,有利于 PASC 的聚合,所以去浊率呈现上升的趋势;但在酸浸时间 3 h 后,去浊率基本不变,这是由于体系内参与反应的物质有限,反应达到了相对平衡的状态,继续延长反应时间,去浊率波动不大。酸浸时间为 3 h 时制备的 PASC 去浊率最高,响应面实验选取 2.5、3.0、3.5 h。

由图 3a~图 3d 酸浸阶段的去浊率样条曲线可以看到,最佳单因素点并非都于试验所取点之上,故对酸浸阶段进行 4 因素 3 水平的响应面实验,探究酸浸阶段最优的制备参数。

2.3 响应面分析

2.3.1 回归模型的建立与分析 为了探究酸浸阶段最佳的试验条件组合,增强试验的科学性和合理性,利用 design expert 12 的 Box-Behnken 对酸浸过程的酸用量、液固比、酸浸时间、酸浸温度进行 4 因素 3 水平的响应面实验,以煤泥水的去浊率 η 为指标,其试验设计方案和响应值如表 1。

通过 design expert 12 对表 1 中的各项数据进行回归分析,可得回归方程^[24]见式(8):

$$\eta = +99.09 + 0.1558A - 0.0942B - 0.0553C - 0.1550D + 0.0775AB - 0.0425AC - 0.0825AD + 0.0500BC + 0.0450BD - 0.0275CD - 0.1842A^2 - 0.3442B^2 - 0.2005C^2 - 0.5430D^2 \quad (8)$$

式中: A 为酸用量; B 为液固比; C 为酸浸时间; D 为酸浸温度。从回归方程可以看出二次效应的系数均为负数,说明二次回归方程的抛物线开口向下,方程具有最大值,即该试验可以通过 BBD 响应面优化分析得到最优方案。

对数据进行方差分析和显著性检验可以得到,模型的 $P < 0.0001$,模型具有极高的显著性;失拟项 $P = 0.1096 > 0.05$,失拟项不显著;模型的决定系数 $R^2 = 0.9817$, $R_{adj}^2 - R_{pred}^2 = 0.9633 - 0.9019 = 0.0614 < 0.2$,说明该回归方程模型是可信的模型; Adeq Precision (测量信噪比)为 23.4573 (> 4), CV(变异系数)为

0.0656% ($< 10\%$),表示变异概率低,样本数据拟合程度高,可用此模型来模拟煤泥水去浊率试验^[9]。

表 1 响应面实验设计及结果测试表

A: Acid dosage/(g·g ⁻¹)	B: Liquid solid	C: Acid leaching time/h	D: Acid leaching temperature/°C	Turbidity removal rate/%
1.6	8.5	3.0	50	98.57
1.8	8.5	3.0	50	98.83
1.6	9.5	3.0	50	98.21
1.8	9.5	3.0	50	98.78
1.7	9.0	2.5	45	98.52
1.7	9.0	3.5	45	98.54
1.7	9.0	2.5	55	98.28
1.7	9.0	3.5	55	98.19
1.6	9.0	3.0	45	98.28
1.8	9.0	3.0	45	98.66
1.6	9.0	3.0	55	98.17
1.8	9.0	3.0	55	98.22
1.7	8.5	2.5	50	98.74
1.7	8.5	3.5	50	98.44
1.7	9.5	2.5	50	98.49
1.7	9.5	3.5	50	98.39
1.6	9.0	2.5	50	98.56
1.8	9.0	3.5	50	98.95
1.6	9.0	2.5	50	98.51
1.8	9.0	3.5	50	98.73
1.7	8.5	3.0	45	98.49
1.7	8.5	3.0	45	98.24
1.7	9.5	3.0	55	98.04
1.7	9.5	3.0	55	97.97
1.7	9.0	3.0	50	99.07
1.7	9.0	3.0	50	99.07
1.7	9.0	3.0	50	99.12
1.7	9.0	3.0	50	99.04
1.7	9.0	3.0	50	99.13

个体显著性可由一次项方差来检验^[35],一次项 A、B、C、D 的 P 值均小于 0.05,说明各因素对去浊率作用显著。各因素对去浊率的影响由大到小分别为:酸用量、酸浸温度、液固比、酸浸时间。

2.3.2 响应曲面图分析 响应面曲图是响应值对各因素所构成的三维曲面图,可以直观反映因素间的交互作用。由 design 12 绘制了酸用量、液固比、酸浸时间、酸浸温度与煤泥水去浊率的 3D 曲面图,如图 4a~图 4f 所示。3D 曲面投影等高线的形状表示交互作用的强弱,等高线的形状越接近椭圆形,表明因素间交互作用越显著,等高线的形状越接近圆

形, 则因素间交互作用越不显著。

由图 4a~图 4f 可以看出, 酸用量是最显著的影响因素, 随着酸用量的增加, 去浊率先升高后小幅降低, 曲面较陡, 酸用量在 1.75 g/g 左右时去浊率最高, 酸用量与液固比、酸浸时间交互作用显著; 随着酸浸温度的升高, 去浊率先升高后降低, 在 49 °C 左右去浊率最高, 酸浸温度与酸用量交互

作用显著; 随着液固比的增大, 去浊率先缓慢上升后缓慢下降, 在 9 附近时达到最高, 液固比与酸用量交互作用显著; 随着酸浸时间的延长, 去浊率整体变化不大, 酸浸时间在 2.7~2.9 h 之间时, 去浊率存在最大值, 综上分析, 有必要对各因素取值进行优化, 使得煤矸石制备 PASC 的工艺参数最佳^[28,36]。

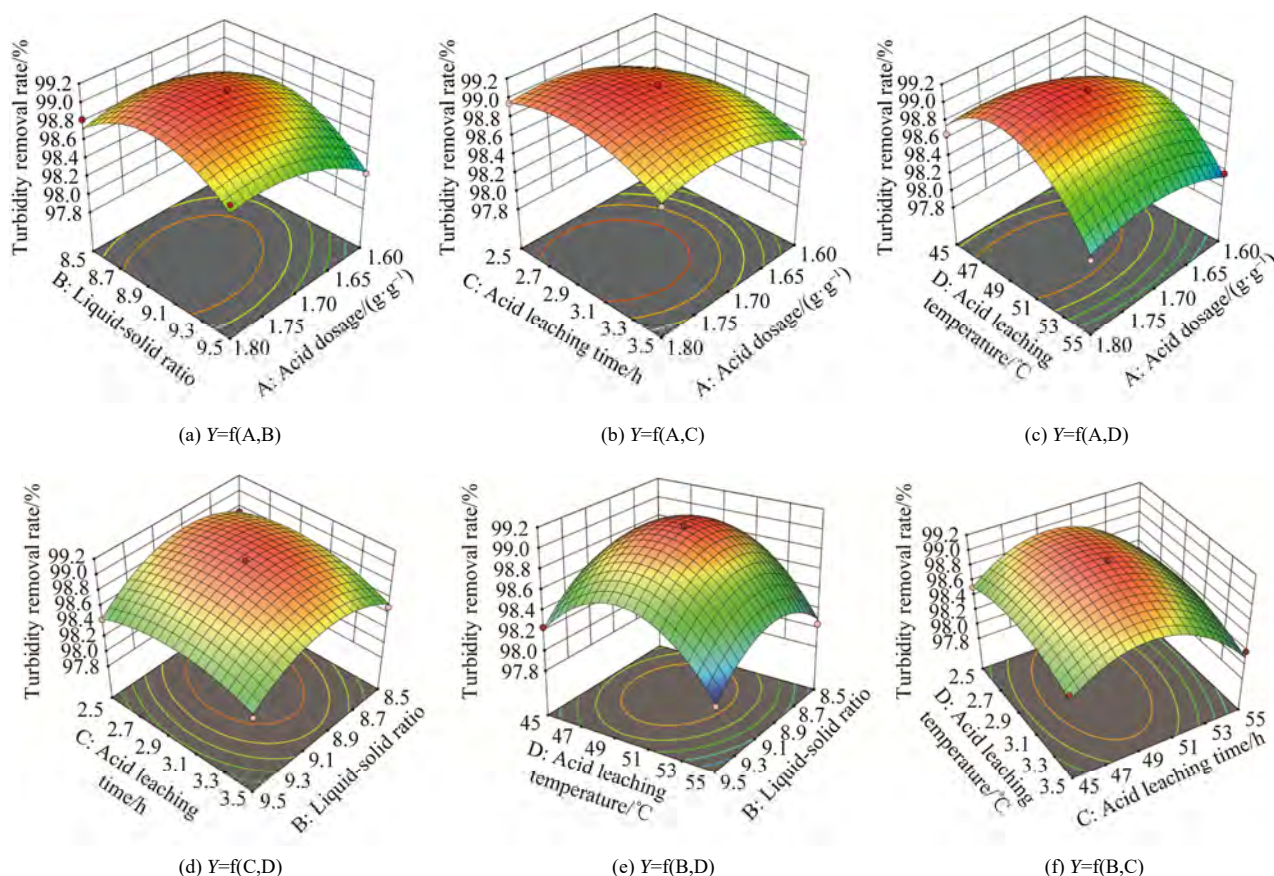


图 4 各因素相互作用响应曲面图

Fig. 4 Response surface diagram of interaction of various factors

2.3.3 优化预测及验证试验 利用 design expert 12 响应面优化功能, 得出煤矸石制备絮凝剂 PASC 的各项优化参数为: 酸用量 1.75 g/g、酸浸温度为 49 °C、液固比为 8.9、酸浸时间为 2.8 h、在此条件下制得的 PASC 对煤泥水的去浊率为 99.136%; 做 3 次平行试验, 得到的 3 次试验结果取平均值为 99.08%, 与理论值较吻合, 表明模型可以较准确的模拟各因素对煤泥水去浊率的影响, 优化后的各项参数对于指导 PASC 的生产具有一定的现实意义。

2.4 PASC 理化表征

2.4.1 XRD 分析 图 5 为煤矸石、焙烧产物及

PASC 的 XRD 谱。由图 5 可见, 煤矸石物相分析主要是高岭石和石英, 物质活性较低; 最佳焙烧条件下的产物主要是氧化铝及硅酸盐, 说明在热活化阶段, 煤矸石中大部分难溶物质都发生了反应, 转化成易于与盐酸反应的物质, 这也是酸浸渣极少的原因; PASC 物相分析主要为 NaCl 衍射峰, 没有发现 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的衍射峰, 说明 SiO₂ 和 Al₂O₃ 接近于完全参与反应, 产物中的 NaCl 主要由盐酸(HCl)和 Na₂CO₃ 以及调节 pH 值时的 NaOH 反应生成。除了强度高的 NaCl 衍射峰, 还出现了非晶衍射峰, 说明形成了无定型的聚合物, PASC 内部没有形成特定的晶体结构^[28]。

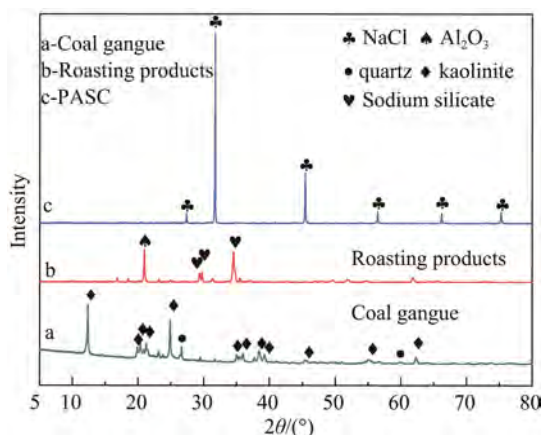


图5 焙烧产物及PASC的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of roasted products and PASC

2.4.2 FTIR 分析 从图6红外的测试结果看到,图6a煤矸石在3 695、3 617、3 660 cm^{-1} 处为高岭石中—OH振动峰,1 030、794、745 cm^{-1} 处为Si—O—Si或Si—O的振动峰,煤矸石经焙烧其中高岭石和石英的峰消失;图6c为PASC的红外谱,3 372 cm^{-1} 和1 644 cm^{-1} 处的特征峰是由于PASC中与铝离子相连的羟基、样品吸附水、配位水以及结晶水中羟基的伸缩振动产生的,此范围内存在很多的Al—OH, H—OH等配位键;2 362 cm^{-1} 处吸收峰是来自Al—O—Al的弯曲振动,也是产品聚合度好的表现;1 402 cm^{-1} 处振动峰是由于改性点附近金属离子与聚硅酸的复杂反应所致;1 211 cm^{-1} 和1 086 cm^{-1} 处所产生的吸收峰,主要是聚硅酸与铝氧形成的Al—O—Si伸缩振动峰,这为铝离子与聚硅酸之间的聚合提供了进一步的解释;在614 cm^{-1} 处的峰是由Fe—OH, Al—OH的弯曲振动形成的^[37–41]。

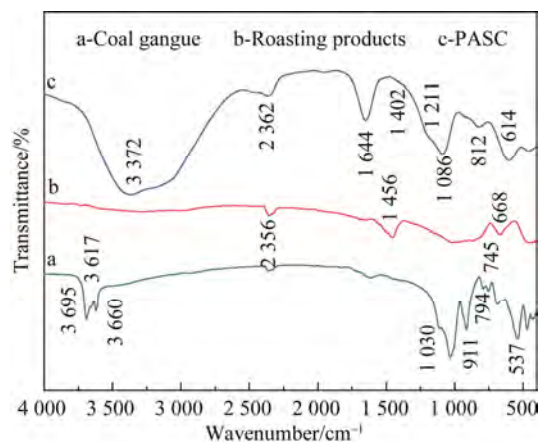


图6 煤矸石和PASC的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of PASC and coal gangue

值得注意的是,PASC的XRD谱中并未发现 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等晶体,但是红外光谱中出现了大量的Al—O—Si及Al—OH等官能团,说明PASC并非硅、铝、羟基的简单混合;且硅酸会通过相邻羟基缩水形成链状、分枝状或者环状的聚硅酸无序物。由此可见,絮凝剂PASC是由聚硅酸及其末端羟基与铝离子络合形成的新的无定型聚合物,这有助于提高PASC的吸附架桥能力,使得PASC絮凝性能增强^[28]。

2.4.3 SEM 分析 对煤矸石、焙烧产物及PASC进行扫描电子显微镜分析如图7所示。图7a和图7b分别为煤矸石及焙烧产物,可以看出煤矸石经焙烧结构发生了变化,说明热活化阶段煤矸石与碳酸钠发生了反应,这与XRD结果是一致的。图7c、图7d均为PASC,由图7c和图7d看出,PASC结构比较复杂,既呈现不规则的孔洞结构,又有网状的结构,整体呈簇团状分布,有相对较强的枝化度和聚集度。聚合物分子量较大,其分支链之间相互交错堆叠,形成复杂的空间立体网状结构,这极大的增加了絮凝剂的有效比表面积。另外,交叠的网状结构及孔洞结构,能更好的发挥网捕卷扫作用,同时也增强了其吸附架桥作用,这也是PASC对煤泥水处理效果好的原因^[33,42–43]。

2.4.4 Zeta 电位分析 测得pH值为6.0~10.0条件下PASC与煤泥水Zeta电位及PASC对煤泥水的去浊率结果如图8。Zeta电位反映了样品表面带电荷性随pH值的变化。由图8可见,pH值为6.0~10.0时,煤泥水表面始终带负电荷;PASC的等电点大致在8.8,此时Zeta电位为0,PASC表面净电荷为0;当pH<8.8时,PASC表面带正电荷;当pH>8.8时,PASC表面带负电荷。

pH值在9.0和10.0时,PASC均能达到很高的去浊率;在pH<9.0时,PASC对煤泥水的去浊率相对较低,结合Zeta电位,煤泥水表面带负电荷,而PASC表面带正电荷,此时若产生絮凝沉降,则发生了吸附电中和作用;当pH>9.0时,煤泥水和PASC表面均带负电荷,PASC仍呈现较好絮凝效果,Huang等^[11]研究发现,在碱性pH值下,卷扫和吸附架桥是絮凝剂的主要机制,可以推断,此时PASC高分子是通过吸附架桥结合网捕卷扫来实现絮凝作用的^[44–45]。

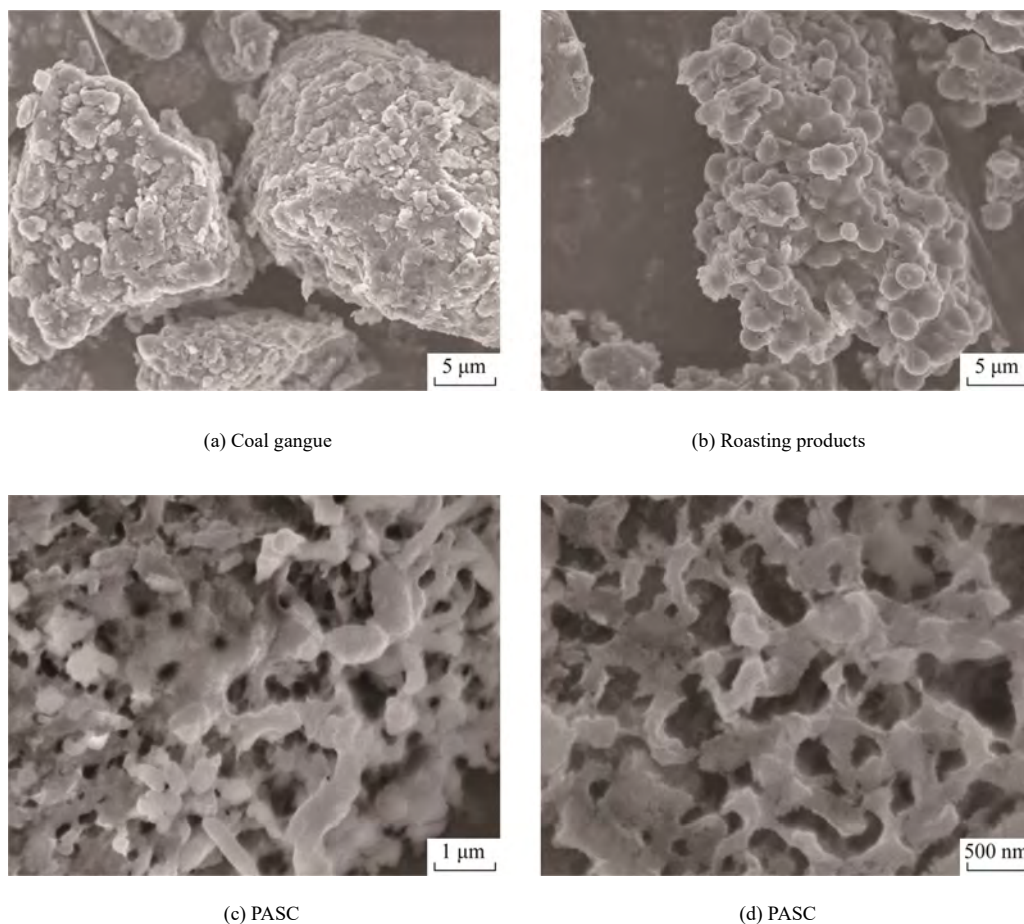


图 7 煤矸石、煅烧产物及聚合硅酸氯化铝的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of coal gangue, roasted products and PASC

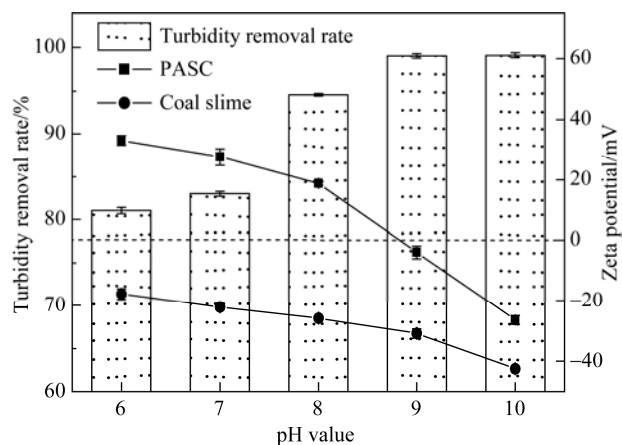


图 8 不同 pH 值下的 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential at different pH value

2.5 PASC 与煤泥水作用机理分析

图 9 为 PASC 的作用机理图。由 PASC 的 XRD 及 FTIR 分析可知, PASC 是由聚硅酸与铝离子络合形成的无定型聚合物, 既有铝基絮凝剂的电中和作用, 也兼具聚硅酸的吸附架桥作用; 由 PASC 的 SEM 分析可以清晰观察到其有网状孔洞结构, 这

将增强其网捕卷扫作用; 最终通过不同 pH 值下的 zeta 电位及该条件下的絮凝试验判断, 本工作 PASC 絮凝机理包含吸附架桥、网捕卷扫及吸附电中和作用。

PASC 的吸附电中和是指 PASC 表面所带正电荷对带负电荷的煤泥水胶粒之间的吸附作用, 使得煤泥水胶粒表面电荷被中和, 相互吸引形成絮体沉降, 如图 9a 所示; 吸附架桥作用煤泥水胶粒之间不会直接接触, 通过投入 PASC 絮凝剂, 水解形成具有吸附作用的链状高分子基团与胶粒连接, 使得煤泥水胶粒之间架桥形成絮体沉降^[46], 如图 9b 所示。PASC 是硅铝共聚物; 铝盐絮凝剂形成的絮体大, 图 9d 实验室絮凝过程图可以看出, 絮凝产生了丰富的矾花; 聚硅酸是四面体结构, 在聚合过程中可以向各个方向进行, 形成链状, 环状, 分枝状等结构, 对水中的胶体产生吸附架桥等作用; 在絮凝剂制备工艺中将铝盐引入聚硅酸中, 形成聚硅酸铝絮凝剂后, 会产生很强的协同效应, 絮凝剂结构发生变化, 絮凝能力增强^[32]。由扫描电子显微镜照片可以看出, PASC

有丰富的网状结构, 投加到水里的絮凝剂, 迅速水解使得絮凝剂的表面积增大, 从而将水中的胶体颗

粒及悬浊颗粒网捕、卷扫, 直至聚沉, 如图 9c 所示, 网捕卷扫是一种物理机械作用。

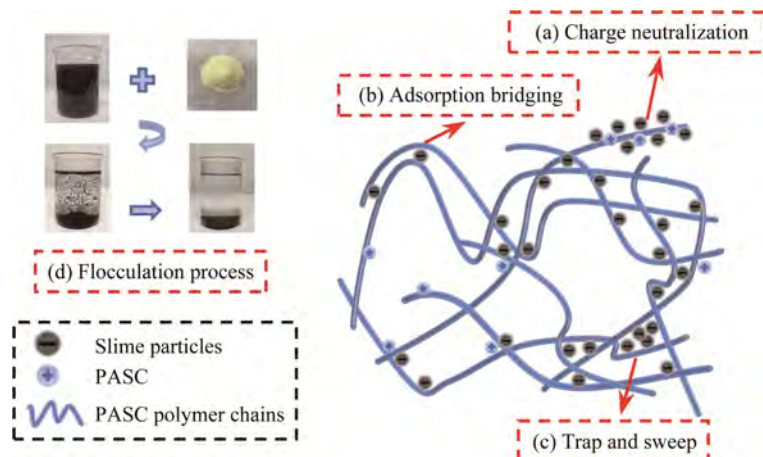


图 9 PASC 的作用机理

Fig. 9 Possible flocculation mechanism of PASC

3 结论

1) 在煤矸石制备 PASC 试验中, 煤矸石中高岭石和石英经焙烧活性提高, 使得酸浸阶段硅铝反应充分, 所制得的 PASC 对煤泥水有较高去浊率, 实现了煤矸石的高值化利用。

2) 由单因素试验和响应面实验得到煤矸石制备 PASC 的最佳制备工艺参数为: 碱灰比 0.9、焙烧温度 900 °C、酸用量 1.75 g/g、酸浸温度 49 °C、液固比 8.9、酸浸时间 2.8 h, 此条件下制备的 PASC 对煤泥水的去浊率可达到 99.08%。

3) 理化分析结果表明制得的絮凝剂 PASC 是由聚硅酸、铝离子及羟基络合形成的新的无定型聚合物, 内部有多种成键作用, 形貌呈簇团网状结构; 其絮凝机理包含吸附架桥、网捕卷扫及吸附电中和作用。

参考文献:

[1] JIN Y, LIN Z, HAN L, et al. Synthesis of coal-analcime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions[J]. *J Hazard Mater* 2022, 423: 127027.

[2] LI J, WANG J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *J Cleaner Prod*, 2019, 239: 117946.

[3] XIE M, LIU F, ZHAO H, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. *J Mater Res Technol*, 2021, 14: 2281–2288.

[4] 罗畅, 刘萍, 贾毅超, 等. 煤矸石综合利用知识图谱可视化分析[J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(9): 1–5.

LUO Chang, LIU Ping, JIA Yichao, et al. *Chem Miner Proc*, 2022,

51(9): 1–5.

[5] OUYANG S, HUANG Y, GAO H, et al. Study on the distribution characteristics and ecological risk of heavy metal elements in coal gangue taken from 25 mining areas of China[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29: 48285–48300.

[6] LI J, HUANG Y, PU H, et al. Influence of block shape on macroscopic deformation response and meso-fabric evolution of crushed gangue under the triaxial compression[J]. *Powder Technol*, 2021, 384: 112–124.

[7] 李振, 雪佳, 朱张磊, 等. 煤矸石综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(6): 165–178.

LI Zhen, XUE Jia, ZHU Zhanglei, et al. *Miner protect Util* (in Chinese), 2021, 41(6): 165–178.

[8] WAN Y, HUANG X, SHI B, et al. Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 28–35.

[9] ZHU G, ZHENG H, ZHANG Z, et al. Characterization and coagulation–flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS)[J]. *Chem Eng J*, 2011, 178: 50–59.

[10] YANG Z, LIU B, GAO B, et al. Effect of Al species in polyaluminum silicate chloride (PASiC) on its coagulation performance in humic acid–kaolin synthetic water[J]. *Separat Purif Technol*, 2013, 111: 119–124.

[11] HUANG X, WAN Y, SHI B, et al. Characterization and application of poly–ferric–titanium–silicate–sulfate in disperse and reactive dye wastewaters treatment[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126129.

[12] ZHUANG J, QI Y, YANG H, et al. Preparation of polyaluminum zirconium silicate coagulant and its performance in water treatment[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 41: 102023.

[13] WEI Y, DING A, LUO F, et al. Comparison of polysilicic acid (PSiA) and magnesium sulfate modified polysilicic acid (PMSiS) for effective removal of Congo red from simulated wastewater[J]. *Korean J Chem*

- Eng, 2020, 37(6): 978–984.
- [14] TANG L, XIAO F, WEI Q, et al. Removal of active dyes by ultrafiltration membrane pre-deposited with a PSFM coagulant: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 204–210.
- [15] SUN Y, ZHU C, ZHENG H, et al. Characterization and coagulation behavior of polymeric aluminum ferric silicate for high-concentration oily wastewater treatment[J]. *Chem Eng Res Design*, 2017, 119: 23–32.
- [16] YOU Z, ZHANG L, ZHANG S, et al. Treatment of oil-contaminated water by modified polysilicate aluminum ferric sulfate[J]. *Processes*, 2018, 6(7): 95.
- [17] DU Z, GONG Z, QI W, et al. Coagulation performance and floc characteristics of poly-ferric-titanium-silicate-chloride in coking wastewater treatment[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2022, 642: 128413.
- [18] MAHVI A H, MALAKOOTIAN M, HEIDARI M R. Comparison of polyaluminum silicate chloride and electrocoagulation process, in natural organic matter removal from surface water in Ghochan, Iran[J]. *J Water Chem Technol*, 2011, 33(6): 377–385.
- [19] MOUSSAS P A, ZOUBOULIS A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS)[J]. *Separat Purif Technol*, 2008, 63(2): 475–483.
- [20] HUANG X, ZHANG Y, LI X, et al. Direct preparation of polysilicic acid flocculant by using pickling waste liquor of metal plate[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 36: 101267.
- [21] NIU X, LI X, ZHAO J, et al. Preparation and coagulation efficiency of polyaluminium ferric silicate chloride composite coagulant from wastewater of high-purity graphite production[J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(7): 1122–1128.
- [22] SUN T, LIU L, WAN L, et al. Effect of silicon dose on preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from oil shale ash[J]. *Chem Eng J*, 2010, 163(1/2): 48–54.
- [23] 姜智超, 邓景衡, 张浩. 钼铈冶炼铁泥制备聚硅酸硫酸铁絮凝剂及其应用[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 159–166.
- JIANG Zhichao, DENG Jingheng, ZHANG Hao. *Environ Chem*(in Chinese), 2017, 36(1): 159–166.
- [24] 徐向宏, 何明珠. 试验设计与 Design-Expert, SPSS 应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 146–160.
- [25] ZHENG L, XU X. Optimization of the aluminum based compound flocculant preparation conditions and fluorine removal performance validation by response surface method[J]. *IOP Confer Series: Earth Environ Sci*, 2021, 836(1): 012021.
- [26] 孔德顺, 蒋荣立, 张娟. FeCl_3 废液与硅酸钠制备聚硅酸氯化铁[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(10): 3316–3320.
- KONG Deshun, JIANG Rongli, ZHANG Juan. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2020, 39(10): 3316–3320.
- [27] 丁舒航, 周建民, 张梦瑶, 等. 煤矸石制备聚合氯化铝铁钙与应用试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(4): 185–194.
- DING Shuhang, ZHOU Jianmin, ZHANG Mengyao, et al. *J Civ Environ Eng*, 2021, 43(4): 185–194.
- [28] 劳德平, 丁书强, 倪文, 等. 响应面优化制备粉煤灰基PASC混凝剂性能与表征[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(12): 4599–4607.
- LAO Deping, DING Shuqiang, NI Wen, et al. *China Environ Sci* (in Chinese), 2018, 38(12): 4599–4607.
- [29] LI J, LI J, LIU X, et al. Effect of silicon content on preparation and coagulation performance of poly-silicic-metal coagulants derived from coal gangue for coking wastewater treatment[J]. *Separat Purif Technol*, 2018, 202: 149–156.
- [30] 刘吉龙, 潘晓林, 耿学哲, 等. 高铝粉煤灰酸浸废液制备聚合氯化铝铁及其应用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2021, 52(11): 3792–3799.
- LIU Jilong, PAN Xiaolin, GENG Xuezhe, et al. *J Central South Univ (N Nat Sci Ed)*, 2021, 52(11): 3792–3799.
- [31] SUN T, SUN C, ZHU G, et al. Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash[J]. *Desalination*, 2011, 268(1–3): 270–275.
- [32] 石宇. 强化混凝技术处理低温低浊水试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006: 44–46.
- SHI Yu. Experimental study on the treatment of low temperature and low turbid water by enhanced coagulation technology (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006: 44–46.
- [33] 于行周. 无机高分子复合絮凝剂聚硅酸铝铁的制备及性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2015: 42–50.
- YU Xingzhou. Preparation and properties of Inorganic Polymer Composite Flocculant Polysilicate Aluminum iron (in Chinese, dissertation). Changsha: Changsha University of technology, 2015: 42–50.
- [34] 何丽莉. 煤矸石制备复合絮凝剂聚合氯化铝铁钙(PAFCC)的研究[D]. 东北大学, 2014: 45–56.
- HE Lili. Preparation of polyaluminum ferric chloride (PAFCC), a composite flocculant from gangue (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2014: 45–56.
- [35] 石月, 彭湃, 刘艳丽, 等. UV/Fe^{2+} /过硫酸盐降解噻虫啉的响应曲面法优化研究[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(11): 5153–5159.
- SHI Yue, PENG Pai, LIU Yanli, et al. *China Environ Sci* (in Chinese), 2021, 41(11): 5153–5159.
- [36] ARJMAND R, MASSINAEI M, BEHNAMFARD A. Improving flocculation and dewatering performance of iron tailings thickeners[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 31: 100873.
- [37] 曹永丹, 李彦鑫, 张金山, 等. 细度和煅烧温度对煤矸石火山灰活性及微观结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1153–1158.
- CAO Yongdan, LI Yanxin, ZHANG Jinshan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1153–1158.
- [38] CHENG Y, XU L, LIU C. Red mud-based polyaluminium ferric chloride flocculant: Preparation, characterisation, and flocculation performance[J]. *Environ Technol Innov*, 2022, 27: 102509.
- [39] KONG D, ZHOU Z, SONG S, et al. Preparation of Poly

- Aluminum-Ferric Chloride (PAFC) Coagulant by Extracting Aluminum and Iron Ions from High Iron Content Coal Gangue[J]. Materials, 2022, 15(6): 2253.
- [40] 王景垒, 夏霆, 何涛, 等. 新型聚合硅酸氯化铝锌铁絮凝剂的制备及其除藻效果[J]. 净水技术, 2018, 37(5): 12–19.
- WANG Jinglei, XIA Ting, HE Tao, et al. Water Purif Technol(in Chinese), 2018, 37(5): 12–19.
- [41] 刘信源. 聚硅酸铝铁絮凝剂合成及强化处理焦化废水研究[D]. 太原: 山西大学, 2017: 36–51.
- LIU Xinyuan. Synthesis of polysilicate aluminum ferric flocculant and its enhanced treatment of coking wastewater (in Chinese, dissertation). Taiyuan: Shanxi University, 2017: 36–51.
- [42] 劳德平. 粉煤灰与氧化铁皮制备复合型混凝剂及混凝性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 24–43.
- LAO Deping. Study on Preparation of composite coagulant from fly ash and iron oxide scale and its coagulation performance (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of science and technology, 2019: 24–43.
- [43] 廖丽娜. 聚硅酸氯化铝钛及其复合絮凝剂处理低温低浊水的性能研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2020: 32–39.
- LIAO Lina. Study on the performance of polysilicate aluminum titanium chloride and its composite flocculant in the treatment of low temperature and low turbidity water (in Chinese, dissertation). Xiangtan: Hunan University of science and technology, 2020: 32–39.
- [44] 欧文波, 祝方, 贾文珍. 壳聚糖改性高分子絮凝剂对焦化废水 Zeta 电位的影响研究[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(2): 4–6+12.
- OU Wenbo, ZHU Fang, JIA Wenzhen. Ind Saf Environ Protect, 2015, 41(2): 4–6+12.
- [45] 吴敏, 崔秀云, 苗茂栋. zeta 电位与菌悬液絮凝活性[J]. 化工学报, 2008(9): 2263–2269.
- WU Min, CUI Xiuyun, MIAO Maodong. Acta Sin Sin(in Chinese), 2008(9): 2263–2269.
- [46] 容凯. 粉煤灰制备聚硅酸金属盐絮凝剂对废水处理性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018: 55–56.
- RONG Kai. Study on the performance of polysilicic acid metal salt flocculants on wastewater treatment by fly ash (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018: 55–56.