

聚合氯化铝的制备及其废水处理试验研究

摘 要

研究了以高岭土为原料制备净水剂聚合氯化铝的新技术和新工艺，主要分析了高岭土的焙烧温度、盐酸总加入量、浸取时间、反应温度和盐酸浓度等因素对 Al_2O_3 浸出率的影响。结果表明：高岭土采用 650°C 焙烧3h，浸取过程中盐酸浓度及加酸总量（与高岭土中 Al_2O_3 的摩尔比）控制在15%和3.0: 1，并且于 85°C 浸取5h，浸出率达到最高值32.8%。另外，本文还联合使用中和沉淀、混凝沉淀和硫化沉淀法对印制电路板所产生的含铜废水处理进行试验研究。系统地探讨了pH、反应温度、反应时间、硫化钠投加量、PAC（自制）、聚丙烯酰胺（PAM）投加量等因素对含铜废水处理效果的影响。试验结果表明：在控制pH值4.5-6.5条件下，加入5%硫化钠溶液3.5-5.5mg/L，搅拌反应4 min后，调节pH值到8.5-9.5，加入5%PAC溶液50mg/L和0.1%PAM溶液5mg/L，处理后的废水中 Cu^{2+} 的质量浓度小于0.5mg/L。工程试车结果表明，采用本工艺路线处理后的印制电路板废水出水 Cu^{2+} 质量浓度达到或优于GB8978—1996一级排放标准。

关键词：高岭土 印制电路板 含铜废水 物化处理

PAC preparation and the study of wastewater treatment with it

Abstract

Studied by purifying PAC with kaolin as raw material to the new technology and new techniques , and we studied the kaolin calcination temperature, hydrochloric acid, adding the total amount of leaching time, temperature and hydrochloric acid concentration on the impact of technology. In addition, the article also joint-use and precipitation, coagulation, sedimentation and sulfide precipitation in dealing with copper printed circuit board manufacturing plant and the wastewater were tested. System of a pH, reaction temperature, reaction time, sodium sulfide dosage, PAC (self), polyacrylamide (PAM) dosage and other factors on the effect of copper wastewater. The results showed: pH value of 4.5-6.5 in the control conditions, adding 5% sodium sulfide solution, 3.5-5.5mg / L, stirring after 4 min reaction, adjust pH value to 8.5-9.5, adding 5% PAC solution 50mg / L and 0.1% PAM solution of 5mg / L of treated wastewater in the Cu^{2+} concentration of less than 0.5mg / L. Engineering test results show that treatment of this process route printed circuit board waste water Cu^{2+} concentration reached or exceeded the level of emission standards GB 8978-1996.

Key Words: Kaolin; Printed circuit board; Popper water; Physico-chemical treatment

目 录

1. 前言	1
1.1 聚合氯化铝 (PAC) 的概述	1
1.2 聚合氯化铝 (PAC) 的应用	2
1.3 聚合氯化铝 (PAC) 的研究进展	3
1.3.1 以金属铝为原料	3
1.3.2 以铝盐化合物为原料	3
1.3.3 以氢氧化铝为原料	4
1.3.4 凝胶法	4
1.3.5 氢氧化铝酸溶二步法	5
1.3.6 电学法生产 PAC 技术	5
1.3.7 以铝土矿、粘土矿为原料的制造方法	6
1.4 制备聚合氯化铝 (PAC) 遇到的问题	6
1.5 以高岭土为原料制备聚合氯化铝的研究与分析方法	7
1.5.1 高岭土的焙烧温度的研究	7
1.5.2 盐酸总加入量的研究	7
1.5.3 以高岭土为原料制备聚合氯化铝的分析方法	7
2. 实验部分	8
2.1 实验原料	8
2.2 实验仪器	8
2.3 实验原理	8
2.4 实验步骤	9
2.4.1 聚合氯化铝 (PAC) 的制备	9
2.4.2 浸出率的计算	9
3. 结果与讨论	10
3.1 高岭土焙烧温度对 Al_2O_3 浸出率的影响	10
3.2 盐酸总加入量对 Al_2O_3 浸出率的影响	10
3.3 浸取时间和温度对 Al_2O_3 浸出率的影响	11

3.4 盐酸浓度对 Al_2O_3 浸出率的影响:	12
3.5 聚合过程 pH 值对碱化度的影响	13
4. 印制电路板生产厂含铜废水的处理	13
4.1 实验原料和试验废水	13
4.2 实验方法	13
4.3 废水处理工艺流程	14
4.4 结果与讨论	14
4.4.1 pH 值控制的确定	14
4.4.2 反应时间对 Cu^{2+} 去除率的影响	15
4.4.3 反应温度对铜离子去除率的影响	15
4.4.4 PAM 投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响	16
4.4.5 硫化钠投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响	16
4.5 含 Cu^{2+} 废水的运行处理	17
4.5.1 pH (1) 调节池	17
4.5.2 综合调节池	17
4.5.3 反应池	17
4.5.4 pH (2) 调节	17
4.5.5 慢混槽	17
4.5.6 沉淀槽	18
4.5.7 沙滤槽	18
4.5.8 活性炭槽	18
4.6 废水处理效果	18
4.7 结果	18
5. 结论	19
参考文献	20
致 谢	21

1. 前言

1.1 聚合氯化铝（PAC）的概述

聚合氯化铝（简称：PAC），它的化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n} \cdot xH_2O]_m$ ($m \leq 10, 1 < n < 5$)。它是一种无机高分子絮凝剂，具有混凝能力强，用量少，净水效能高，适应力强的特点。它与传统药剂相比,有以下优点：

- a、净化后的水质优于硫酸铝混凝剂，净水成本与之相比低15—30%；
- b、絮凝体形成快、沉降速度快，比硫酸铝等传统产品处理能力大；
- c、消耗水中碱度低于各种无机混凝剂，因而可不投或少投碱剂；
- d、适应的源水pH 5.0-9.0范围均可凝聚；
- e、腐蚀性小，操作条件好；
- f、溶解性优于硫酸铝；
- g、处理水中盐分增加少，有利于离子交换处理和高纯制水；
- h、对源水温度的适应性优于硫酸铝等无机混凝剂。

因此，聚合三氯化铝正逐步取代硫酸铝而成为应用最广泛的无机絮凝剂之一。多年来,我国也结合自己的条件,陆续开展了多种原料和工艺的制备方法和技术,建立了独具特色的工艺路线和生产体系,基本满足了全国用水和废水处理的发展需求，同时每年出口聚合氯化铝数万吨。但是，目前市场上聚合氯化铝的销售价格还不够低廉，使得水处理成本居高不下，很不利于污水废水的处理。

1.2 聚合氯化铝（PAC）的应用

聚合氯化铝是一种高效无机高分子絮凝剂，经过羟基离子官能团和多价阴离子聚合官能团的作用，产生出拥有大分子量和高电荷的无机高分子。其混凝作用表现如下：

- a、水中胶体物质的强烈电中和作用；
- b、水解产物对水中悬浮物的优良架桥吸附作用；
- c、对溶解性物质的选择性吸附作用。可适应的pH值范围为5.0-9.0，最佳pH范围为6.5-7.6。

（1）含油废水的处理

含油废水主要是指油田开采原油所产生的大量采出水、炼油厂和石油化工厂排放的以及清洗油轮和车辆所产生的废水。含油废水的治理主要采用隔油沉降、气浮和生化的方法。聚合氯化铝与改性阳离子聚丙烯酰胺配合使用，混凝沉淀过滤处理含油废水，具有非常好的处理效果。改性阳离子聚丙烯酰胺相对分子量不能太高，并且要与聚合氯化铝容易复合才能达到理想的效果。

（2）造纸废水的处理

造纸工业废水排放量大，其中段水占很大比例，而且许多造纸企业黑液经过预处理(厌氧强酸处理、纤维素分离、中和等)后也混入中段水一起处理。采用聚合氯化铝混凝沉淀处理造纸中段水，随着盐基度的增加，COD 和 SS 的去除率增加。但是盐基度>75%后，去除率转而下降。温度250℃，投加盐基度为75%的聚合氯化铝0.6g/L，能使出水达到国家排放标准。另外，聚合氯化铝在造纸废水处理中，由于价格低，并且沉渣可返回造纸工艺做原料，也不存在二次污染问题，并可产生一定的经济效益，因此具有实际意义。研究发现，聚合氯化铝在碱性（pH值7-9）条件下，当混凝剂投加量大于750mg/L 时，悬浮物去除率可达到95%以上，并可除去20%-50%的COD_{Cr}。

（3）洗涤废水处理

洗涤废水中含有大量表面活性剂。表面活性剂与油污、尘土颗粒等作用，形成带负电荷的胶体粒子，能比较稳定地存在于水体中。在洗涤废水中投加聚合氯化铝，将产生大量带有正电荷的阳离子及起基桥联形成的多核高电荷配合离子，它们对悬浮胶粒表面的电荷有很强的吸附电中和能力和压缩双电层能力，致使胶体粒子脱稳，最后形成的高聚合氢氧化物把污染物吸附沉淀网捕分离出水体。

（4）印染废水处理

印染废水具有较高的COD、色度和pH值，加药混凝是对其处理的一种常用方法。聚

合氯化铝尽管混凝效果好、所需投药量低，但是聚合氯化铝对印染废水高碱度的中和能力差，应用受到一定限制。传统混凝剂硫酸铝的水解能中和印染废水中的碱，对碱度的中和能力强。研究证明，配合使用这两种混凝剂，利用两者优势互补以及同离子效应的协同效果，处理印染废水能降低处理费用，同时也能提高处理效果。

(5) 机械加工废水处理

机械加工过程中普遍使用乳化液作为冷却、润滑、清洗和防锈剂来提高产品的质量。乳化液在使用过程中受到细菌、微生物、高温、金属磨屑的选择吸附等作用，逐渐由乳白色变成灰黑色，腐败变质发臭。采用静态混凝处理乳化废液，投加2g/L 聚合氯化铝 2mL/L PAM 8% ，最佳 pH 值范围6.5-7.5，混凝时间6min，静态分离时间60min，出水清澈透明，油含量小于10mg/L。若再经煤渣灰吸附处理，出水油含量小于3mg/L，COD<300mg/L。

聚合氯化铝的应用相当广泛，常见应用于源水净化、城市污水、污泥处理、各种工业废水处理、水泥速凝、铸造成型、化妆品原料、医药精制、造纸施胶等等。

1.3 聚合氯化铝（PAC）的研究进展

1.3.1 以金属铝为原料

该法所用原料主要是铝加工过程中的下脚料——铝屑、铝灰和铝渣等。酸溶一步法是将含铝原料溶解于盐酸中，经反应，加水，水解过滤，除去铝渣，在一定温度下聚合一定时间，得液体产品。该法具有反应速度快、设备投资少、工艺简单、操作方便的优点，是中国以金属铝为原料生产PAC的主要工业化方法。在此过程中参加反应铝的总物质的量应该大于盐酸或Cl⁻物质的量的3倍。根据反应时投料的铝、氯的物质的量的比值，能一次性得到所要求盐基度的聚合氯化铝。由于该法生产的产品中杂质含量偏高，尤其是重金属元素含量严重超标，同时由于原料来源极为有限，生产过程会产生大量氢气、氯化氢、水蒸气、粉尘等，控制不当易引起爆炸，安全性较差，故该法多见于小规模露天生产，或操作比较简陋的企业。

1.3.2 以铝盐化合物为原料

(1)采用强碱直接碱化(中和法)

可采用强碱直接碱化，使铝盐水解和聚合制得PAC。该法的关键是铝盐的充分水解，为此可向铝盐溶液不断滴加稀碱溶液，并充分搅拌以避免局部碱过量而产生氢氧化铝沉

淀。以 AlCl_3 为原料制备PAC工艺简单，在强烈搅拌下，缓慢滴加 NaOH 溶液，直至达到要求的盐基度，即得产品PAC。该方法也叫中和法，可以用氢氧化钠替代偏铝酸钠直接与三氯化铝在液相中生产聚合氯化铝。目前有些企业采用氯化铝与铝酸钙反应的工艺生产聚合氯化铝。这种工艺比较简单，而且生产过程中产生的渣量也比较少，容易过滤。

(2)硫酸盐沉淀法

以硫酸铝和氯化铝为原料生产PAC，则采用硫酸盐沉淀法。在硫酸铝和三氯化铝的混合液中加入石灰、石灰石，使硫酸根离子和钙生成难溶的硫酸钙沉淀，从混合液中分离，使氯化铝的量增大，从而得到一定盐基度的PAC。

(3)热分解法

若以结晶氯化铝为原料，也可采用沸腾热解法制得固体PAC。结晶氯化铝在一定温度下热解，分解出氯化氢和水，聚合变成粉状产物。但这种方法目前很少使用，因为结晶氯化铝可以直接与铝酸钙反应，这样更节省原料和能源，也不会产生污染。

1.3.3 以氢氧化铝为原料

将20%-30%(质量分数)盐酸与氢氧化铝按质量比(6-8): 1加入反应釜中，同时加入质量分数为3%-5%的硫酸，搅拌，升温至110-140℃，保持体系压力在0.2-0.4 MPa左右，反应2.5-4 h，得黄色透明液体，经降温、过滤得产品。该生产工艺简单，设备投资小，生产周期短，产品质量优良。这是中国20世纪80年代普遍采用的生产聚氯化铝的方法。但由于盐基度低，工艺要求严，20世纪90年代陆续被铝酸钙酸溶法取代，但是氢氧化铝法产品具有重金属含量低的优点。目前这种方法常常与铝酸钙法配合使用生产高盐基度产品，或者单独使用生产造纸工业要求的低盐基度产品(40%-50%)。最近，中国出现了一种能够在常压下溶解的氢氧化铝，这样对于设备的要求会降低，可以大批量生产，而且这种氢氧化铝的价格也比结晶氢氧化铝低。

1.3.4 凝胶法

(1)以结晶氢氧化铝为原料

结晶 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，常压下在盐酸中溶解度较小，为此，必须首先将结晶 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 变为无定型凝胶状，主要通过以下反应完成：

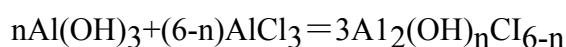
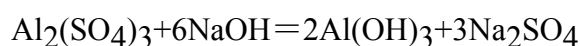
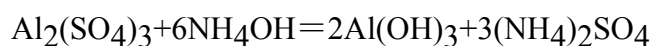




该工艺的关键是碳酸化分解。分解过程中若条件控制不当，制得凝胶氢氧化铝在盐酸中溶解性不好，或即使溶解，产品的稳定性也不好。分解反应也可利用碳酸氢钠代替二氧化碳。此工艺的优点是生产条件温和，产品质量好。缺点是流程长，生产成本较高。

(2)以硫酸铝为原料

在硫酸铝溶液中加碱性物质，生成氢氧化铝凝胶，分离之后溶于盐酸或三氯化铝，以后的过程与结晶氢氧化铝凝胶法相同，主要通过以下反应完成：



1.3.5 氢氧化铝酸溶二步法

该法有两次酸溶过程，工业结晶氢氧化铝用硫酸溶解生成硫酸铝溶液，硫酸铝溶液与氨水以一定的配比进行水解反应，制备活性碱式硫酸铝凝胶，反应完毕后，将料浆送入压滤机压滤，滤液(硫酸铵)回收，滤饼再与盐酸在常温下进行聚合反应，即可制得液体PAC成品。这种工艺复杂，而且氢氧化铝的价格远远高于硫酸铝，因此这种工艺也很少使用。

1.3.6 电学法生产PAC技术

(1)电渗析法制备PAC

电解法制备PAC技术以三氯化铝为电解液，以两张阴离子交换膜（异相膜）构成反应室，石墨板为阳极，多孔铁板为阴极，通以一定时间的直流电，即可制成聚合氯化铝的水溶液。与现有的聚合铝电渗析生产方法和其它的聚合铝生产方法相比，降低了生产成本且产品质量上都有了改进。絮凝试验显示：本法制备的聚合铝的絮凝效果明显优于硫酸铝等传统的絮凝剂。

(2)原电池法新工艺制备PAC

该工艺是铝灰酸溶一步法的改进工艺，根据电化学原理，金属铝与盐酸反应可组成原电池，在圆桶形反应室的底部置入用铜或不锈钢等制成的金属筛网作为阴极，倒入的铝屑作为阳极，加入盐酸进行反应，最终制得PAC。该工艺可利用反应中产生的气泡上浮作用使溶液定向运动，取代机械搅拌，大大节约能耗。但是目前大批量生产仍然采用反应釜或者反应池。

1.3.7 以铝土矿、粘土矿为原料的制造方法

以粘土矿和铝土矿为原料制备PAC的生产方法较复杂，由于这些矿物中的铝一般不能被酸溶出，必须经过一系列加工处理之后才能使铝溶出。按铝的溶出方式可分为酸法和碱法。酸法适用于粘土矿、煤矸石、高岭土、一水软铝石、三水铝石等矿物原料，不适合于一水硬铝土矿。其生产工艺：将矿物加工成粒度250~375 μm，再经600~800℃焙烧活化后用盐酸溶出，溶出液经盐基度调整即可得到PAC成品溶液。一水硬铝石或其它含铝矿物难溶于酸，可采用碱法制备PAC。用碳酸钠、石灰制得铝酸钠，再分解制得凝胶氢氧化铝，用凝胶法制得PAC。目前，中国普遍采用铝矾土与铝酸钙两步法生产聚合氯化铝。山东、河南、江苏等地的大型企业都是采用这种工艺。产品的盐基度为60%~90%，氧化铝质量分数为25%~31%。两步酸溶法可以采用常压溶出法，也可以采用加压溶出法。前者溶解时间长，溶出率低，但是可以大批量生产，例如一批生产50 t；后者溶解时间短，溶出率高，但是一般采用小的反应釜，产量不及前者。

近期，南方地区开始使用三水软铝生产聚合氯化铝铁。这种氧化铝具有非常好的活性，在常压下铝的溶出率可以达到80%，铁的溶出率高于80%，非常适合于生产固体和液体聚合氯化铁铝，固体产品氧化铁和氧化铝总质量分数可以达到35%。

1.4 制备聚合氯化铝（PAC）遇到的问题

从国内外的研究来看，目前以铝土矿、粘土矿为原料的制备比较多，本研究是采用以高岭土、盐酸为原料来制备净水剂聚合氯化铝的，研究过程中有不少问题存在，例如：

- 1.在反应过程中，搅拌速度的快慢影响到 Al_2O_3 的浸出率，故要控制一定的搅拌速度。并且，最好能使每次的搅拌速度差不多；
- 2.在反应过程中，HCl 很容易跑出来，会对人体或仪器有所伤害，所以要多加注意；
- 3.温度影响很大，必须要准确地测出反应温度，而不是水浴温度；

4.抽滤要迅速，要小心，操作会对最后 Al_2O_3 的浸出率计算有很大影响；

5.实验过程必须要相当认真，尤其是药品的称量，装填和最后样品的称量，因为不同次的结果差别相当小。

1.5 以高岭土为原料制备聚合氯化铝的研究与分析方法

以高岭土为原料制备净水剂聚合氯化铝，这里主要讨论高岭土的焙烧温度和盐酸总加入量对工艺的影响。

1.5.1 高岭土的焙烧温度的研究

文献[7]表明，高岭土中的氧化铝同时存在 α 及 γ 两种晶型结构，它们对酸的溶解性及热稳定性有着明显的差别。其中： γ - Al_2O_3 易溶于酸，常称为活性氧化铝，而 α - Al_2O_3 则不与酸作用；在热稳定性方面，当温度达到 1000°C 及以上时， γ - Al_2O_3 将开始转变为稳定而不可逆的 α 型 Al_2O_3 ，当温度达到 1200°C 以上时， γ - Al_2O_3 将全部转化为 α - Al_2O_3 。因此，焙烧过程中，若焙烧温度偏低，则原料中的水合 γ - Al_2O_3 不易脱水和活化，温度偏高则 γ - Al_2O_3 将转变为不溶于酸的 α - Al_2O_3 ，这两种的结果均将直接影响高岭土中氧化铝的浸出率。

1.5.2 盐酸总加入量的研究

理论上，每浸取 1mol 的 Al_2O_3 需要 6mol 的盐酸，但由于原料中大部分 Al_2O_3 属于无活性的稳定型 α - Al_2O_3 ，不能与盐酸作用生成 AlCl_3 ，故实验过程中所采用的盐酸总加入量可大大低于上述比例。

1.5.3 以高岭土为原料制备聚合氯化铝的分析方法

高岭土属含水的层状硅酸盐粘土矿，化学结构式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，由一层硅氧四面体层和一层铝氧八面体(水铝层)组成单网层，单网层之间以氢键连成一体。在焙烧过程，由于吸附水、结构水的排除，其结构发生变化，形成晶格缺陷，使高岭土表现出一定的化学活性。高岭土具备了化学活性，其中的铝将与热盐酸作用、溶出。

称取一定量的高岭土,送于马弗炉中于高温焙烧活化一段时间，取出，按盐酸与高岭土中 Al_2O_3 以一定摩尔比加入某浓度的盐酸，于某温度下搅拌浸取，反应数小时，取出抽滤，最后计算 Al_2O_3 的浸出率。实验中，以高岭土中 Al_2O_3 的浸出率为优化目标，采用 5 水平 5 因素的正交实验方案考察了焙烧温度、盐酸浓度与用量、浸取时间与温度等因素对其的影响，通过对每次 Al_2O_3 的浸出率的比较确定了制备工艺的最佳条件。

2. 实验部分

2.1 实验原料

所使用的原料列于表 1。

表 1 实验所用原料

试剂名称	试剂级别	供应商
高岭土	CP	天津市大茂化学试剂厂
盐酸	工业品	湖南南天股份公司

2.2 实验仪器

2.2.1 制备仪器

电动搅拌器，常州国华电器有限公司；

数显磁力搅拌器，郑州长城科工贸有限公司；

数显恒温水浴锅，常州国华电器有限公司；

电热恒温鼓风干燥箱，上海一恒科技有限公司；

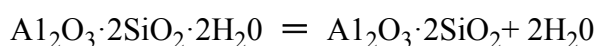
马弗炉，SX-4-10,长沙电炉厂；

真空泵，XZ-0.2,浙江黄岩真空泵厂；

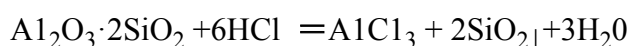
四口烧瓶、回流冷凝管、温度计、圆底烧瓶、烧杯、玻璃棒、天平等。

2.3 实验原理

将高岭土(分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)通过煅烧，可脱掉其中水分：



活化高岭石与盐酸反应如下：



滤出 SiO_2 ，在一定条件下可生成碱式氯化铝：



聚合，即得产品。

2.4 实验步骤

2.4.1 聚合氯化铝（PAC）的制备

称取一定量的高岭土,送于马弗炉中于高温焙烧活化一段时间,取出,按盐酸与高岭土中 Al_2O_3 以一定摩尔比加入某浓度的盐酸,于某温度下搅拌浸取,反应数小时,取出抽滤,最后计算 Al_2O_3 的浸出率。通过对每次 Al_2O_3 的浸出率的比较,得到最佳反应条件。

2.4.2 浸出率的计算

实验中,以高岭土中 Al_2O_3 的浸出率为优化目标,采用 5 水平 5 因素的正交实验方案考察了焙烧温度、盐酸浓度与用量、浸取时间与温度等因素对其的影响,并由此确定了工艺的最佳条件。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的浸出率} = 51 (M-m) / (69M \times w) \times 100\%$$

式中: M—所取高岭土的质量(g);

m—干燥后滤饼的质量(g);

w—所用高岭土 Al_2O_3 的含量.

3. 结果与讨论

3.1 高岭土焙烧温度对 Al_2O_3 浸出率的影响

文献[7]表明，高岭土中的氧化铝同时存在 α 及 γ 两种晶型结构，它们对酸的溶解性及热稳定性有着明显的差别。其中： γ - Al_2O_3 易溶于酸，常称为活性氧化铝，而 α - Al_2O_3 则不与酸作用；在热稳定性方面，当温度达到 1000°C 及以上时， γ - Al_2O_3 将开始转变为稳定而不可逆的 α - Al_2O_3 ，当温度达到 1200°C 以上时， γ - Al_2O_3 将全部转化为 α - Al_2O_3 。因此，焙烧过程中，若焙烧温度偏低 ($\leq 450^\circ\text{C}$)，则原料中的水合 γ - Al_2O_3 不易脱水和活化，温度偏高则 γ - Al_2O_3 将转变为不溶于酸的 α - Al_2O_3 ，这两种的结果均将直接影响高岭土中氧化铝的浸出率。本实验在焙烧温度一定 (650°C) 和其他条件最优的情况下，考察了不同温度对浸出率的影响，结果如图 1 所示。

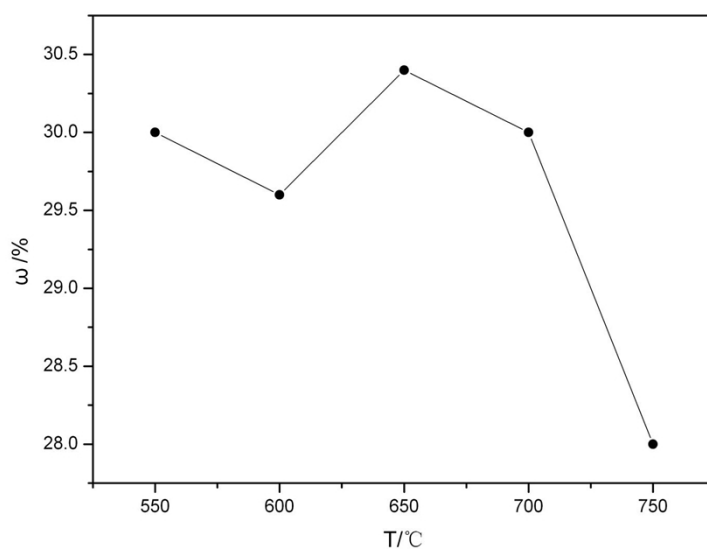


图 1 焙烧温度对浸出率的影响

3.2 盐酸总加入量对 Al_2O_3 浸出率的影响：

正交试验的统计结果表明：盐酸用量是浸取过程一个较显著（第二位）的影响因素。理论上，每浸取 1mol 的 Al_2O_3 需要 6mol 的盐酸，但由于原料中大部分 Al_2O_3 属于无活性的稳定型 α - Al_2O_3 ，不能与盐酸作用生成 AlCl_3 ，故实验过程中所采用的盐酸总加入量可大大低于上述比例。通过单因素实验考察亦发现（如图 2）：当加酸比小于 $1: 3.0$ 时，浸出率随加酸总量的提高而增加；当加酸比在 $1: 3.0$ 时，浸出率最大；当加酸大于 $1: 3.0$ 时，浸出率下降。实验结果表明：采用 $1: 3.0$ 的加酸量比较为适宜。

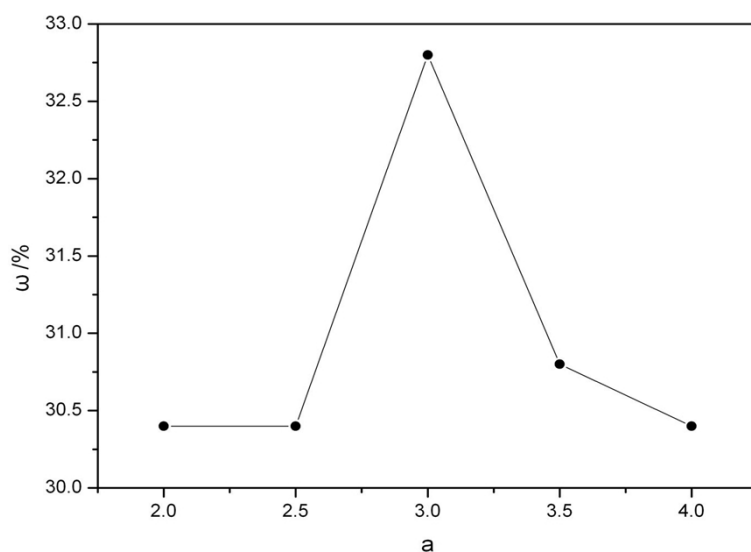


图2 盐酸总加入量对浸出率的影响

3.3 浸取时间和温度对 Al_2O_3 浸出率的影响:

实验发现：浸取时间在 5h 时，反应最彻底。在 3h-5h 之间时， Al_2O_3 的浸出率在提高；当反应在 5h 以上时，反应的浸出率反而有所降低（如图 3）。同时发现，反应温度在 85°C 左右时，反应的浸出率较高。当温度大于等于 85°C 时， Al_2O_3 的浸出率将会降低，亦将导致较大的盐酸蒸发损失和酸雾污染（如图 4）。本实验通过探索，发现在其他条件最优下，维持浸取时间在 5h 左右，浸取温度达到 85°C ，原料中 Al_2O_3 的浸出率最高。

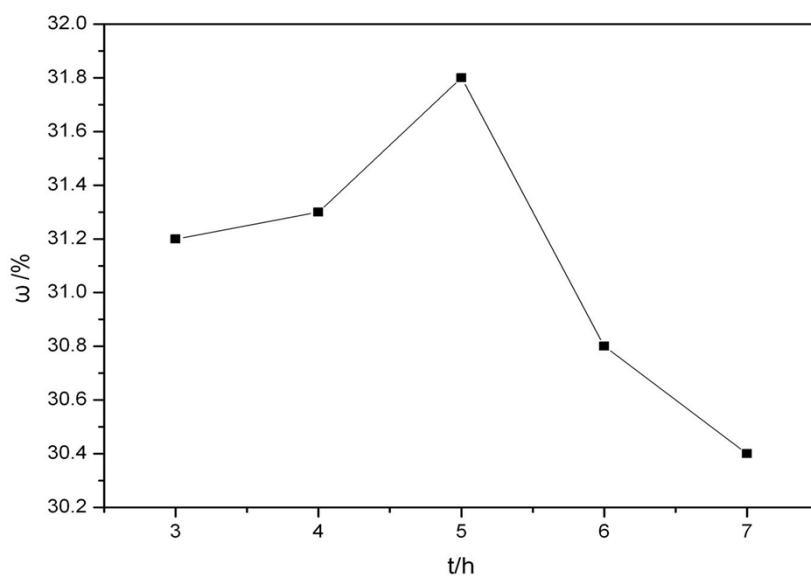


图3 反应时间对浸出率的影响

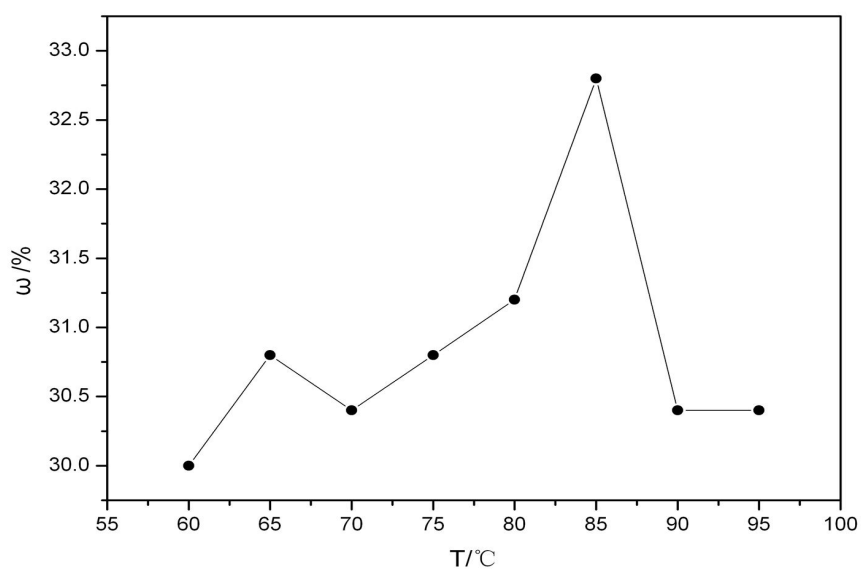


图4 反应温度对浸出率的影响

3.4 盐酸浓度对 Al_2O_3 浸出率的影响:

在盐酸总用量一定 (3.0: 1) 下, 本实验在加水稀释的用量为 20-60g 范围内研究了其对浸出率的影响规律, 所得结果如图 5 所示。实验结果表明: 加 40g 水稀释, 即 15% 的盐酸最好。

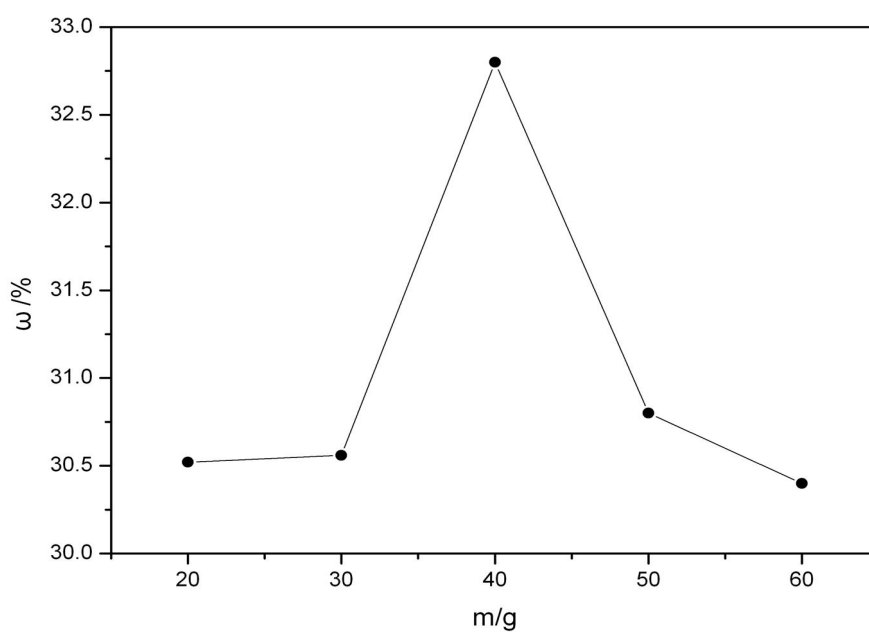


图5 盐酸浓度对浸出率的影响

3.5 聚合过程 pH 值对碱化度的影响

碱化度是衡量有羟基参与的聚合反应产物的重要指标。因此，在羟基类聚合反应中，碱化度又常称为聚合度。实验表明：影响产物碱化度的主要因素是聚合过程的 pH 值。当浸取液中 AlCl_3 的浓度一定时，产物的碱化度随聚合过程 pH 值的升高而增加。在溶液的 $\text{pH} \leq 3$ 时，碱化度提高不明显，这是因为其仍然以铝盐的形式而存在。随着溶液 pH 值的升高，水解逐级进行。 $\text{pH} \geq 3.5$ 时，羟基铝离子增多，各离子的羟基之间聚合架桥作用加剧，碱化度急剧上升。 $\text{pH} \geq 4.7$ 时，则由于水解过度，使溶液中聚合 AlCl_3 变得极不稳定，并开始出现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。

4. 印制电路板生产厂含铜废水的处理

4.1 实验原料和试验废水

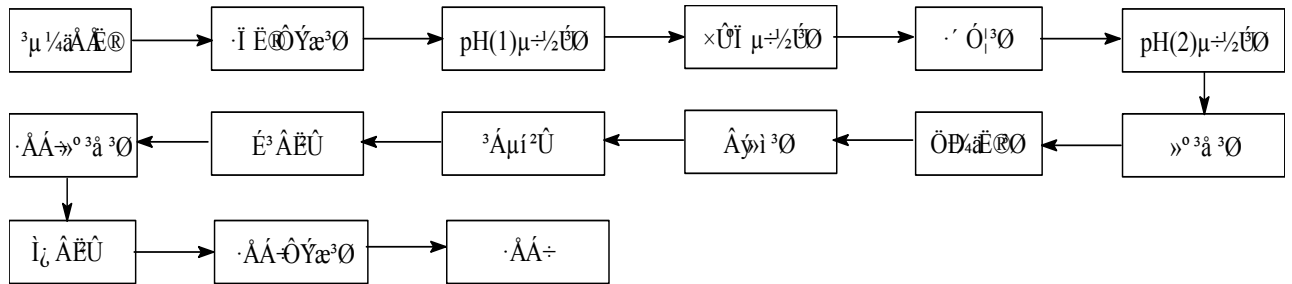
聚合氯化铝 PAC（5%，自制）；阴离子型聚丙烯酰胺 PAM（0.1%）；硫化钠溶液（5%）；氢氧化钠溶液（20%）。

试验废水：某电子有限公司调节池中的废水， Cu^{2+} 的质量浓度为 400 mg/L。

4.2 实验方法

- （1）分别取废水 1000 mL，测定废水 pH 值及铜离子含量。
- （2）将上述废水分别调至不同的 pH 值。
- （3）向废水中投加混凝剂 PAC，搅拌反应 3~5 min，观察絮凝反应情况。
- （4）向废水中投加阴离子型 PAM，快速搅拌 1min，慢速搅拌 0.5 min，观察絮凝反应状况。
- （5）向废水中投加 5%硫化钠溶液，搅拌 3 min，再加入 0.5%的絮凝剂（PAC）0.5mL/L，絮凝沉降 10min，观察絮凝反应情况。
- （6）沉淀，过滤。
- （7）测定滤液中铜离子含量。

4.3 废水处理工艺流程



4.4 结果与讨论

4.4.1 pH值控制的确定

含 Cu^{2+} 废水处理的关键在于 pH 值的控制。改变氢氧化钠溶液的加入量，以调节废水 pH 值。在室温下反应 4 min，过滤除去沉淀，分别测定滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度，处理结果如图 1 所示。

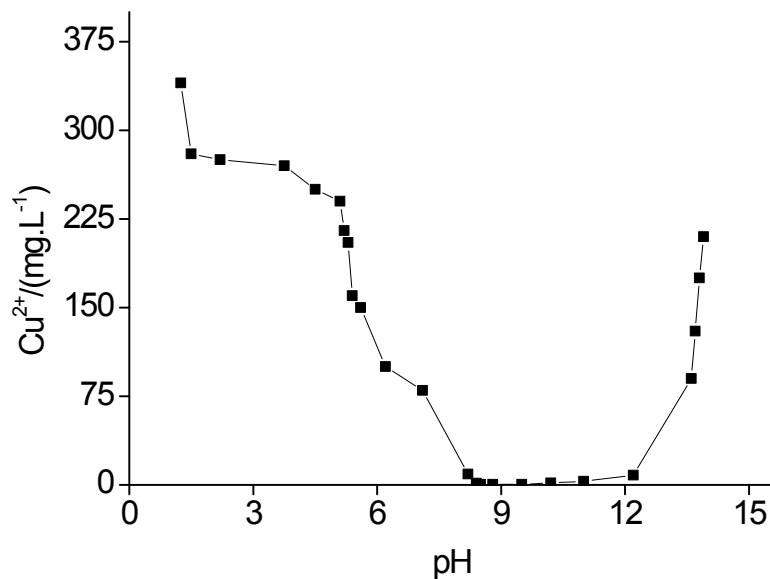


图 1 Cu^{2+} 质量浓度与 pH 值的关系

从图 1 可以看出，随着溶液 pH 值的增大，滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度先减小后增大。当溶液 pH 值在 8.5~9.5 时，滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度小于 0.5mg/L。当 $\text{pH}>9.5$ 后，滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度随 pH 值的增大而增大。因此，在处理含 Cu^{2+} 废水时 pH 值应控制在 8.5~9.5 较为适宜。

4.4.2 反应时间对Cu²⁺去除率的影响

向废水中加入氢氧化钠溶液，控制废水 pH 值 8.5~9.5，改变反应时间，处理结果如图 2 所示。

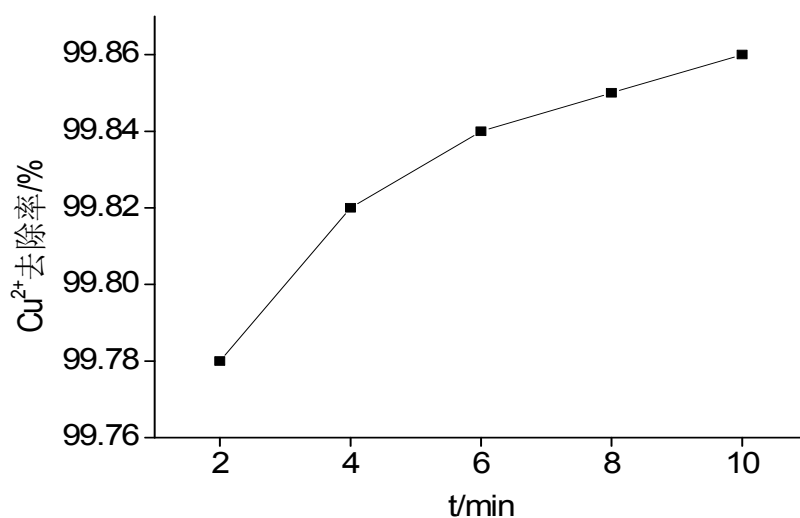


图 2 反应时间对 Cu²⁺去除率的影响

从图 2 中可看出，随着反应时间的增加，Cu²⁺去除率逐渐增大。在反应时间 2 min 时，Cu²⁺去除率已经高达 99.7% 以上，继续增加反应时间，Cu²⁺去除率随之有所增加，但变化较小。因此，考虑到反应时间包括加碱的时间，故反应时间控制在 4 min。

4.4.3 反应温度对铜离子去除率的影响

向废水中加入氢氧化钠溶液，控制废水 pH 值 8.5~9.5，反应时间为 4 min，改变反应温度，处理结果如图 3 所示。

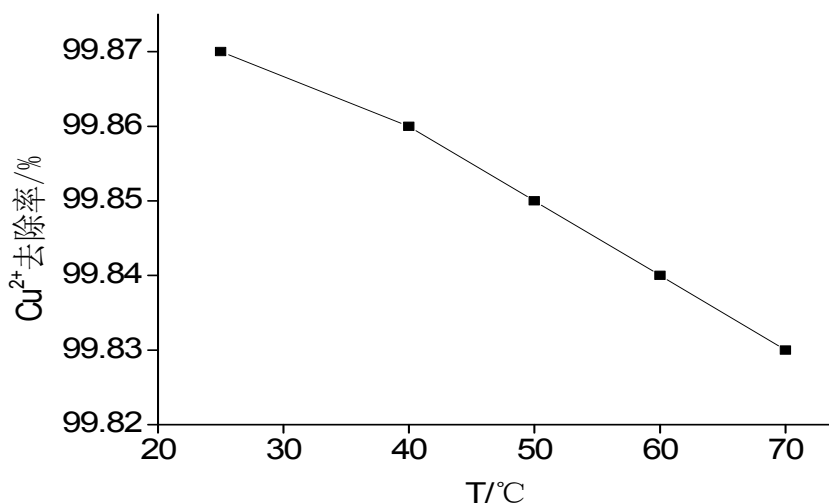


图 3 反应温度对 Cu²⁺去除率的影响

由图 3 可看出, 在试验温度范围内, 随着反应温度的升高, Cu^{2+} 去除率呈下降趋势, 但 Cu^{2+} 去除率变化较小。因此, 反应温度对处理含 Cu^{2+} 废水的影响不大, 故选择室温下进行含 Cu^{2+} 废水处理。

4.4.4 PAM投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

在固-液分离过程中, 为加速沉淀的沉降速度, 降低污泥的含水量, 需加入一定量的絮凝剂。本实验采用阴离子型 PAM 作絮凝剂。取 1000mL 含 Cu^{2+} 废水, 在搅拌下加入 20%氢氧化钠溶液, 控制 pH 值在 8.5~9.5 之间, 加入絮凝剂 PAM, 先在 100-160r/min 的搅拌速度下搅拌 2 min, 再在 20-40 r/min 的搅拌速度下搅拌 15 min, 最后静置 20 min。处理结果如图 4 所示。

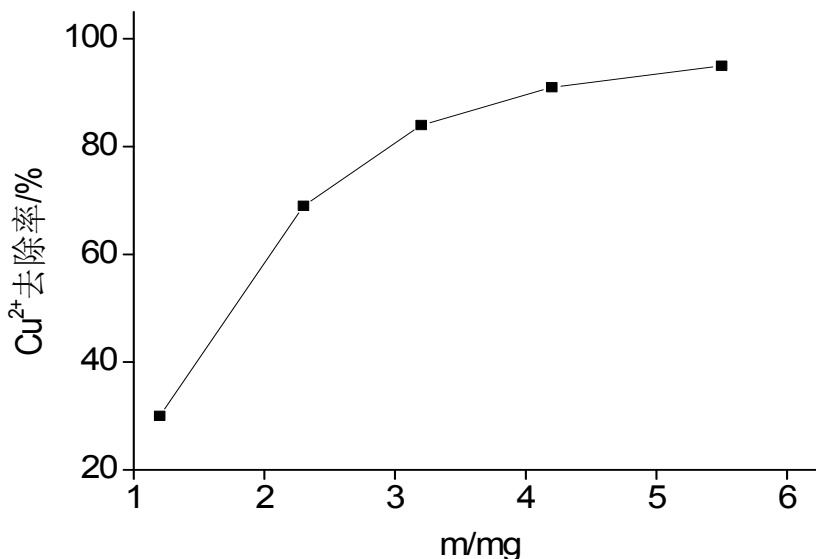


图 4 PAM 加入量对 Cu^{2+} 去除率的影响

由图 4 可以看出, 随着 PAM 加入量的增加, Cu^{2+} 去除率呈上升趋势, 但当 PAM 加入量到 5mg/L 时, Cu^{2+} 去除率变化较小, 并且当 PAM 加入过量时, 在沉淀槽中会出现冒泥现象。因此, PAM 的投加量应控制在 5mg/L 比较适宜。

4.4.5 硫化钠投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

取 1000mL 含 Cu^{2+} 废水, 调节到预定 pH 值后, 分别加入不同量 5%硫化钠溶液, 采用磁力搅拌器搅拌 3 min, 再加入絮凝剂 PAC 50mg/L, 絮凝沉降 10min。过滤后测定滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度。处理结果如表 1 所示。

表 1 硫化钠投加量对 Cu^{2+} 去除率的影响

5% Na_2S 溶液 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH 值	滤液中 Cu^{2+} 质量浓度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
2.5	3	14.26
3.5	4	0.39
4.5	5	0.41
5.5	6	0.45
6.5	7	1.38

从表 1 可以看出, 在 pH 值为 4-6 条件下, 5%硫化钠溶液的投加量为 3.5-5.5mg/L 时, 滤液中 Cu^{2+} 的质量浓度小于 0.5mg/L。

4.5 含 Cu^{2+} 废水的运行处理

为了优化含 Cu^{2+} 废水的处理方案及操作运行条件, 我们对某电子有限公司的含 Cu^{2+} 废水进行了现场处理试验。

4.5.1 pH (1) 调节池

正常情况下原水进水 pH 值在 2-4 之间, 在综合调节池前段设置 pH (1) 调节池的目的是用来控制进入综合调节池中废水的水质。试验发现, 正常情况下维持 pH 调节池 (1) 中的 pH 值在 5.5-6.5 之间, 目的是控制进入反应池的废水 pH 值在 4.5-6.5 之间。

4.5.2 综合调节池

设置综合调节池的目的是利用空气搅拌作用调匀所需处理废水, 使其水质较为均匀, 以利于后续废水处理。

4.5.3 反应池

试验发现, 在反应池的处理操作中, 应该控制废水 pH 值 4.5-6.5 条件下, 加入 5%硫化钠溶液 3.5-5.5mg/L 进行搅拌反应, 才能获得最佳的 Cu^{2+} 去除效果。

4.5.4 pH (2) 调节池

在 pH (2) 调节池中加入 20%氢氧化钠溶液, 使废水 pH 值控制在 8.5-9.5 之间。

4.5.5 慢混槽

采用管道混合法向中间水池进入慢混槽的废水中加入 5%PAC 溶液 50mg/L, 然后在慢混槽的废水入口附近加入 0.1%阴离子型聚丙烯酰胺 PAM 溶液 5mg/L, 并利用慢速机械搅拌作用, 使水中的胶羽凝结成更为密实的胶羽。试验发现, 阴离子型聚丙烯酰胺

PAM 投加量对水的沉淀效果好坏影响很大，量少，无明显絮凝；量多，则易引起沉淀槽浮泥。

4.5.6 沉淀槽

利用槽容积和倾斜板增加表面积而改变流速，使在慢混槽中形成的胶羽快速沉淀。

4.5.7 沙滤槽

利用石英沙将未沉淀的较轻胶羽进行过滤，同时利用压缩空气将底部废水及胶羽带至沙座洗沙，洗砂废水回流至调匀槽。

4.5.8 活性炭槽

利用活性炭的吸附和过滤功能，若放流水水质澄清但出水 COD 无法达到标准时，开启活性炭，使出水达到排放水标准。

4.6 废水处理效果

从2010年8月起对某电子有限公司的高浓度含油墨废水进行了现场处理试验，从2008年9月起运行逐渐稳定。在最近2个月的化验结果里随机抽样，出水水质见表2。

表 2 出水主要控制指标监测结果

pH 值	COD _{Cr} (mg/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	SS/(mg/L)
6-9	50-90	<0.5	15-25

由监测结果可以看出整个系统处理效果良好，出水各项指标达到了国家排放标准。

4.7 结果

(1) 对酸性含铜电镀废水，其运行处理优化方案及操作运行条件为：在控制 pH 值 4.5-6.5 条件下，加入 5%硫化钠溶液 3.5-5.5mg/L，搅拌反应 4 min 后，然后调节 pH 值到 8.5-9.5，加入 5%PAC 溶液 50mg/L 和 0.1%PAM 溶液 5mg/L 处理后的废水中 Cu²⁺的质量浓度小于 0.5mg/L。工程试车结果表明，采用本工艺路线处理后的印制电路板废水出水 Cu²⁺质量浓度达到或优于 GB 8978—1996 一级排放标准。

(2) 加入高分子有机絮凝剂聚丙烯酰胺，显著提高沉降速度，颗粒明显增大，有利于后期对铜的回收。

(3) 采用硫化沉淀技术处理含铜酸洗废水，能有效回收废水中的铜，降低沉渣含水率，加快反应和沉淀速度，降低废水处理成本，使废水达标排放。实践中，需要注意反应池

中硫化氢的泄露问题，做好密闭工作。

5. 结论

制取聚合氯化铝实验中，以高岭土中 Al_2O_3 的浸出率为优化目标，采用 5 水平 5 因素的正交实验方案考察了焙烧温度、盐酸浓度与用量、浸取时间与温度等因素对其的影响，并由此确定了工艺的最佳条件。结果表明：高岭土采用 650°C 焙烧 3h，浸取过程盐酸浓度及加酸总量（与高岭土中 Al_2O_3 的摩尔比）控制在 15% 和 3.0: 1，于 85°C 浸取 5h，浸出率达到最高为 32.8%。各因素对浸出率指标影响程度的主次顺序为：焙烧温度>加酸总量>浸取时间>浸取温度>盐酸浓度。

将所制聚合氯化铝应用于印制电路板生产厂含铜废水处理的研究中，试验结果表明：在控制 pH 值 4.5-6.5 条件下，加入 5% 硫化钠溶液 3.5-5.5mg/L，搅拌反应 4 min 后，调节 pH 值到 8.5-9.5，加入 5% PAC 溶液 50mg/L 和 0.1% PAM 溶液 5mg/L，处理后的废水中 Cu^{2+} 的质量浓度小于 0.5mg/L。工程试车结果表明，采用本工艺路线处理后的印制电路板废水出水 Cu^{2+} 质量浓度达到或优于 GB8978—1996 一级排放标准。

参考文献

- [1] 李凡修, 陈武. 聚合氯化铝制备技术的研究现状和进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(3): 5-8.
- [2] 刘文英, 杨运泉, 童刚生. 聚合三氯化铝的合成研究[J]. 湘潭大学: 自然科学版, 2001, 23(1): 72-78.
- [3] 刘红艳, 张晓霞. 煤矸石中 O₂ 的溶出条件实验[J]. 实验室研究与探索, 2006, 25(8): 916-919.
- [4] 张学金. 高盐基度聚合氯化铝的制备研究[J]. 陕西化工, 1995(4): 34—37.
- [5] 陈冬风, 李凤亭, 杜锡荣. 提高聚合氯化铝盐基度方法的研究[J]. 山东建筑工程学院学报, 1996, 11(2): 69—72.
- [6] 张红梅, 常宏宏, 李彦威. 聚合氯化铝絮凝剂的制备 [J]. 太原理工大学学报, 2003, 34(6): 741-743.
- [7] 李润生. 碱式氯化铝[M]. 中国建筑工业出版社, 1985.
- [8] 张合法. 高岭土制碱式氯化铝和白炭黑[J]. 河南化工, 1994 (5) .36.37
- [9] 田玉培. 国内聚合氯化铝生产工艺及发展趋势[J]. 化工时刊, 1996 (1) : 1-3
- [10] 华南理工大学无机化学教研室编. 无机化学(上)[M]. 北京. 高等教育出版社, 1985.293.295
- [11] 杨维生. 多层印制板生产过程中的废水处理技术[J]. 环境保护, 2000, (6): 17-18.
- [12] 吴文, 宫本涛, 袁浩, 等. 印刷线路板电镀废水综合治理[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 51-53.
- [13] 陆金辉, 游震中. 线路板废水处理工程介绍[J]. 给水排水, 2002, 28(4): 29 - 31.
- [14] 谢东方. 印制电路板废水处理技术应用实践[J]. 安全与环境工程, 2005, 12(1): 42-45.
- [15] 王新刚, 吕锡武, 朱光灿, 等. 混凝/接触氧化处理印刷电路板废水[J]. 中国给水排水, 2006, 22(16): 67-68.
- [16] 郭永福, 邵琪珺. 印刷电路板生产废水的综合治理及废水回用[J]. 工业水处理, 2007, 27(8): 70-73.
- [17] 汤培平, 王宝璐, 李竟菲, 等. 柔性印制线路板厂废水处理技术工程实践[J]. 工业水处理, 2008, 28(5): 90-92.
- [18] 章同. 我国印染废水污染治理形势严峻[N]. 中国纺织报, 2005-03-02.
- [19] 国大非. 印染废水处理技术综述[J]. 水处理技术, 2004, 12(6): 55-58.
- [20] 赵宜江, 张艳, 稽鸣, 等. 印染废水吸附脱色技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 315-320.
- [21] 邝萍, 廖蔚峰. Fenton法在印制线路板高COD废水处理中的应用[J]. 废水处理与环境保护, 2005 (1) : 58-59.
- [22] 孔宇, 吴浩汀, 沈晓东, 等. UASB-CASS工艺处理PBT、显影剂生产废水工程实例[J]. 化工环保, 2004 (24) : 248-251.
- [23] 何志毅, 陶大钧, 王博, 等. 电解Fetion法处理线路板生产废水中有机物质[J]. 水资源保护, 2009, 22 (5) : 60-62.
- [24] 谢丹平, 梁添华, 江栋, 等. 硅藻精土用于线路板厂废水处理[J]. 中国给水排水, 2007, 23 (10) : 65-67.
- [25] 李亦硕, 周兴求, 卓晓明, 等. 膜生物反应器处理显影废水[J]. 化工环保, 2007, 27 (1) : 59-62
- [26] 陶虎春, 张琦, 李绍峰, 等. 酸化-Fenton-混凝工艺处理印制电路板显影废水的研究[J]. 工业水处理, 2009, 29 (11) : 18-21
- [27] 刘惠成, 周小飞, 陈航, 等. 线路板废水处理工程设计与运行[J]. 中国给水排水, 2006, 22 (2) : 65-67.

[28] 包旭平, 李义久.印刷电路板显影废水的处理[J]. 工业水处理, 2005, 25 (11): 22-24

致 谢

论文脱稿付印之际, 首先要向导师Z老师表达无尽的感激之情。导师治学严谨, 学识渊博, 平易近人, 在我学习期间不仅传授了做学问的秘诀, 还传授了做人的准则。这些都将使我终生受益。无论是在理论学习阶段, 还是在论文的选题、资料查询、问题研究和撰写论文的每一个环节, 无一不得到导师的悉心指导和帮助, 借此机会向导师表示衷心的感谢!

在论文期间我还得到了化学与材料工程学院众多老师和同学的热情帮助, 在此也表示最深的感谢! 路漫漫其修远兮, 吾将上下而求索。我愿在未来的学习和工作中, 以更加丰厚的成果来答谢曾经关心、帮助和支持过我的所有老师、同学和朋友!