



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105084401 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201410162536. 3

(22) 申请日 2014. 04. 22

(71) 申请人 温州大学

地址 325035 浙江省温州市茶山高教园区

申请人 中国科学院化学研究所

扬州宏远电子有限公司

(72) 发明人 张伟明 陈庆 宋卫国 万立骏

马坤松

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 汤国华

(51) Int. Cl.

C01F 7/56(2006. 01)

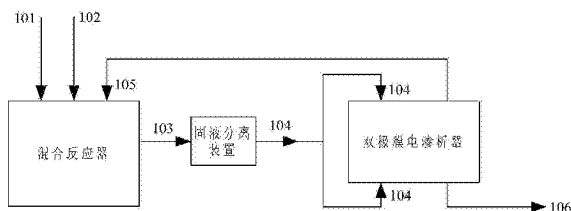
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法及其装置

(57) 摘要

本发明提出一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,包含以下步骤:首先将含铝原料及酸性溶液投加至一个混合反应器中均匀混合形成反应浆料,然后分离出滤清液并将其送入双极膜电渗析器,一部分滤清液被酸化得到酸室液液流并被送回至混合反应器,另一部分滤清液被碱化直接得到聚合铝盐产品。本发明使用廉价且环境友好的铝源及酸性溶液直接得到聚合铝盐产品,生产成本低,原料利用率高;生产过程中所有的原料都转化为产品,整个过程无任何废物产生,绿色环保;较金属铝氧化生产法,反应周期大大缩短,无需加热,无爆炸风险;产品纯度高,不含任何杂质盐类。



1. 一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,其特征在于包含以下步骤:首先将含铝原料及酸性溶液投加至一个混合反应器中均匀混合形成反应浆料,然后分离出滤清液并将其送入双极膜电渗析器,一部分滤清液被酸化得到酸室液液流并被送回至混合反应器,另一部分滤清液被碱化直接得到聚合铝盐产品。

2. 根据权利要求1所述的一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,其特征在于含铝原料可以是铝的氢氧化物、铝的氧化物、含有铝的氢氧化物或氧化物的矿物或来自刻蚀工业的含铝滤饼之中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,其特征在于含铝原料为铝的氢氧化物。

4. 根据权利要求1所述的一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,其特征在于酸性溶液为 HCl、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、甲酸、 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$  或甲酸铝中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,其特征在于酸性溶液为聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合硝酸铝或聚合甲酸铝之中的一种或几种。

6. 一种高碱化度聚合铝盐的生产装置,其特征在于包含相连接的混合反应器和双极膜电渗析器,含铝原料(101)和酸性溶液(102)在混合反应器中混合形成浆料(103),浆料(103)经固液分离后得到的滤清液液流(104)直接被送入双极膜电渗析器,其中一部分被送入酸室,得到酸化的酸室液液流(105)并送回至混合反应器,另一部分滤清液液流被送入碱室,被碱化直接得到聚合铝盐产品液流(106)。

7. 根据权利要求6所述的一种高碱化度聚合铝盐的生产装置,其特征在于双极膜电渗析器由双极膜(203)及阴离子交换膜(204)交替组成的双隔室重复单元组成。

8. 根据权利要求6所述的一种高碱化度聚合铝盐的生产装置,其特征在于还包含一个固液分离装置连接在混合反应器和双极膜电渗析器之间,固液分离装置可以为沉淀澄清器、过滤器、水力旋流器或离心分离器中的一种或几种。

9. 根据权利要求6所述的一种高碱化度聚合铝盐的生产装置,其特征在于固液分离装置为超滤膜过滤器。

## 一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法及其装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生产聚合铝盐的生产方法及其装置,特别涉及一种高纯度及高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法及其对应的装置。

### 背景技术

[0002] 聚合铝盐是一种部分中和的可溶性铝盐。以聚合氯化铝为例,其表观分子式可表示为  $Al_m(OH)_nCl_{3m-n}$ , 其中  $m \geq 1$  且  $0 < n \leq 3m$ 。聚合铝盐的碱化度表示了其被中和的程度,定义为  $n/3m$ 。聚合铝盐产品按碱化度高低大致可以分为三类:低碱化度 (<45%),高碱化度 (45% -65%) 及超高碱化度 (65% -83%) 产品。在工业方面低碱化度的聚合铝盐产品一般是利用酸 (或对应铝盐及其混合物) 与氢氧化铝 ( $Al(OH)_3$ , 又称为三水氧化铝  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) 在高温高压条件下得到的。这种方法中使用的原料均为大宗基础原料,成本低且纯度高,生产的产品质量也比较稳定。中国专利申请 CN101784485 公开了一种基于上述方法生产聚合铝盐的方法和系统,在密闭容器内利用微波加热酸和氢氧化铝的混合物至约  $200^\circ C$ ,在 10min 时间内即可得到碱化度最高达  $\sim 45\%$  左右的聚合铝盐产品。然而,由于这些反应物的腐蚀特性,以及高压步骤 ( $\sim 1MPa$ ) 带来的额外设备及操作成本,该合成方法的成本仍然相对较高。另外,由于受 Al 在水溶液中动力学因素制约,通过上述方法不能直接得到更高碱化度的聚合氯化铝产品,即使是再进一步提高反应温度和压力。在微酸性溶液环境中,铝盐中的铝是以六配位的铝氧八面体形式 ( $Al(H_2O)_6^{3+}$ ) 存在的。同时, $Al(OH)_3$  固体的基本结构单元也是类似的铝氧八面体,只不过这些八面体再通过共用棱边羟基桥的形式组成六圆环,进而形成片状晶体结构。高碱度的聚合铝盐产品中铝主要以 Keggin 结构的  $Al_{13}$  多聚阳离子形式存在,其结构可描述为  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ,中国专利申请 CN103305862 公开了一种制备这种聚合阳离子的电化学生产方法。 $Al_{13}$  的结构比较特殊,其中心 Al 原子位于一个四面体配位场中,周围环绕 12 个处于八面体配位场的 Al 原子。四面体配位的 Al 原子相当于铝酸根结构,其只能在碱性环境下生成,而前面所述的酸与  $Al(OH)_3$  直接反应中铝氧四面体结构是无法在此环境中直接生成的,这也正是更高碱度的产品无法用此方法直接合成得到的根本原因。高碱度聚合铝盐产品工业上主要有中和法和金属铝氧化法两类合成方法。中和法是利用碱 (也包括碳酸盐等弱碱) 来与铝盐或低碱化度聚合铝盐反应,提高其碱化度。然而这种方法会产生大量的杂质盐 (如  $NaCl, Na_2SO_4$ ) 等混入最终产品,或者产生大量的处置困难的废渣 (如  $CaSO_4$  等),因此对中和法而言产品纯度及废渣排放仍是无法克服的难题。金属铝氧化法是利用低碱化度聚合铝盐产品 (或者直接是铝盐,甚至是酸) 与金属铝在较高温度 ( $\sim 90^\circ C$ ) 下直接反应,这种方法不引入其它杂质,产品纯度很高。然而,金属铝成本很高,以此方法生产的产品价格较高,且生产过程中产生大量  $H_2$ ,存在严重的爆炸隐患。超高碱度的聚合铝盐产品目前工业上还只能通过金属铝氧化法来得到。

[0003] 基于聚合铝盐生产过程,特别是高碱化度及超高碱化度产品生产过程中存在的问题,迫切需要开发一种新的绿色生产工艺,直接利用酸溶液及  $Al(OH)_3$  固体来生产得到高碱化度甚至是超高碱化度的聚合铝盐产品,这将对提高产品质量,降低生产成本,减少废物排

放等具有较大的促进作用。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种高碱化度及超高碱化度聚合铝盐产品的绿色生产方法,直接以  $Al(OH)_3$  及酸溶液为起始原料,直接得到最终的聚合铝盐产品,整个过程中不产生任何废物排放。

[0005] 本发明提出了一种高碱化度聚合铝盐的绿色生产方法,包含以下步骤:首先将含铝原料及酸性溶液投加至一个混合反应器中均匀混合形成反应浆料,然后分离出滤清液并将其送入双极膜电渗析器,一部分滤清液被酸化得到酸室液液流并被送回至混合反应器,另一部分滤清液被碱化直接得到聚合铝盐产品。

[0006] 本发明中,含铝原料可以是铝的氢氧化物、铝的氧化物、含有铝的氢氧化物或氧化物的矿物或来自刻蚀工业的含铝滤饼之中的一种或几种。考虑到其纯度及成本,含铝原料优选铝的氢氧化物。如果有必要,投入混合反应器之前此含铝原料 101 应该具有被粉碎以增加其表表面积,该含铝原料粒径应小于 0.5mm,优选小于 0.2mm。含铝原料 101 的根本特征是含有铝,同时可与游离酸反应生成铝盐。

[0007] 本发明中,酸性溶液为  $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、甲酸、 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$  或甲酸铝中的一种。酸性溶液还可以是聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合硝酸铝或聚合甲酸铝之中的一种或几种。酸性溶液的根本特征是含有聚合铝盐产品中所需的对应阴离子,同时其碱化度较本发明中生产的聚合铝盐产品更低。

[0008] 本发明得到的聚合铝盐产品碱化度为 50-82%。

[0009] 本发明还提出了一种高碱化度聚合铝盐的生产装置,首先将一种含铝原料 101 及一种酸性溶液 102 投加至一个混合反应器中均匀混合形成反应浆料 103。在此反应器中含铝原料 101 会与酸性溶液 102 发生不完全中和反应,生成铝盐同时残留少量的游离酸。紧接着此反应浆料被送入一个固液分离装置分离得到滤清液液流 104,分离得到的固体或浓的浆料直接返回混合反应器。滤清液液流 104 直接被送入双极膜电渗析器,其中一部分被送入酸室,得到酸化的酸室液液流 105 并送回至混合反应器,其中的游离酸会在这里被中和;另一部分滤清液液流 104 被送入碱室,在这里被碱化直接得到聚合铝盐产品液流 106。

[0010] 本发明中,混合反应器可以为普通的带搅拌容器,或者为搅拌澄清池。

[0011] 本发明中,双极膜电渗析器由双极膜 203 及阴离子交换膜 204 交替组成的双隔室重复单元组成,同时形成碱室和酸室流道。为了与外电路连接以维持连续的离子电流,膜堆中还包含了正极 201 和负极 202,同时还包含了一片阳离子交换膜 205。正负极室分别通入了正极液和负极液进行循环,系统工作时这些极室液基本没有消耗。当系统达到稳态运行时,滤清液液流 104 的主要成分为金属铝盐及少量残存的酸,当其流经双极膜电渗析器时,酸室液液流及碱室液液流中的离子迁移如图 2 所示。首先在双极膜 203 中会发生水的解离,生成  $H^+$  和  $OH^-$ ,在外电场作用下  $H^+$  迁移进入酸室,而  $OH^-$  离子迁移入碱室。由于起始时碱室中充满的是滤清液液流 104,其主要成分为金属铝盐,显微酸性,因此这些迁移进来的  $OH^-$  会立即与铝离子发生络合使铝盐发生部分水解,因此碱室中的游离  $OH^-$  浓度很低,主要起导电作用的是铝盐中大量存在的阴离子 X (例如  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  或  $NO_3^-$ )。在电场作用下这些阴离子会透过阴离子交换膜 204 进入酸室与  $H^+$  复合形成游离酸。因此一部分滤清液液流 104 流经酸

室之后,其中会增加一部分游离酸 HX 形成酸室液液流 105;而另一部分滤清液液流 104 流经碱室之后,其中的部分阴离子 X 会被 OH 所替代,直接得到了聚合铝盐产品液流 106。酸室液液流 105 被直接送回到混合反应器,在这里游离酸 HX 会与  $Al(OH)_3$  等含铝原料 101 发生中和反应。整个反应系统的净结果就是直接由  $Al(OH)_3$  等含铝原料 101 及酸性溶液 102 得到了聚合铝盐产品液流 106,在此过程中不引入任何杂质,同时无任何废物产生。

[0012] 本发明中,还包含一个固液分离装置连接在混合反应器和双极膜电渗析器之间,固液分离装置可以为沉淀澄清器、过滤器、水力旋流器或离心分离器中的一种或几种。

[0013] 本发明中,固液分离装置为超滤膜过滤器。特别的,该超滤装置还可以浸没在混合反应器之中,类似于膜生物反应器结构。

[0014] 本发明提供的聚合氯化铝盐产品碱度可以方便地调整,由于低碱化度产品价格较低,本发明倾向于生产高碱化度(45-65%)及超高碱化度(65-83%)的聚合铝盐产品。本发明的有益效果在于:(1)使用廉价且环境友好的铝源及酸性溶液直接得到聚合铝盐产品,生产成本低,原料利用率高;(2)生产过程中所有的原料都转化为产品,整个过程无任何废物产生,绿色环保;(3)较金属铝氧化生产法,反应周期大大缩短,无需加热,无爆炸风险;(4)产品纯度高,不含任何杂质盐类。

#### 附图说明

[0015] 图 1 为本发明高碱度聚合铝盐产品的生产方法的流程图。

[0016] 图 2 为双极膜电渗析器的详细结构图。

[0017] 图中标号为:101 为含铝原料,102 为酸性溶液,103 为反应浆料,104 为滤清液液流,105 为酸室液液流,106 为聚合铝盐产品液流,201 为双极膜电渗析器正极,202 为负极,203 为双极膜,204 为阴离子交换膜,205 为阳离子交换膜,206 为电渗析器结构重复单元。

#### 具体实施方式

[0018] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0019] 一种高碱化度聚合铝盐的生产装置包含相连接的混合反应器和双极膜电渗析器,含铝原料 101 和酸性溶液 102 在混合反应器中混合形成浆料 103,浆料 103 经固液分离后得到的滤清液液流 104 直接被送入双极膜电渗析器,其中一部分滤清液液流 104 被送入酸室,得到酸化的酸室液液流 105 并送回至混合反应器,另一部分滤清液液流 104 被送入碱室,被碱化直接得到聚合铝盐产品液流 106。

[0020] 实施例 1:混合反应器使用带搅拌的聚乙烯塑料桶,内部容积约为 150L,搅拌速率为 300rpm。待加入的含铝原料 101 为一种市售的 200 目  $Al(OH)_3$  粉体,酸性溶液 102 为 32% 的工业盐酸。首先向混合反应器中加入适量浓度 HCl102 并加水稀释,再加入适量  $Al(OH)_3$ 101 粉体,启动搅拌并得到 120L 牛奶状反应浆料 103,其中 Cl 浓度控制在 1.5mol/L,  $Al(OH)_3$  固体含量控制在 5% 左右。随着反应的进行反应浆料 103 中游离  $H^+$  浓度下降,  $Al^{3+}$  浓度逐渐上升,其 pH 值也逐渐上升。系统中使用的固液分离装置为 PVC 材质中空纤维超滤膜,过滤精度为 0.01  $\mu m$ ,超滤子系统采用错流过滤操作模式。超滤模块中反应浆料 103 运行的线速度约为 1.2m/s,跨膜压差为 0.12MPa。待反应浆料 103 的 pH 上升至约 0.8 后,超滤子系统启动,得到滤清液液流 104,为其主要成分为  $\sim 0.5mol/L AlCl_3$  水溶液,同时含有

少量游离 HCl。系统中使用的双极膜电渗析器结构如附图 2 所示,其中阳离子膜 205 型号为 Selemion CMD(日本旭硝子),阴离子膜 204 型号为 Selemion AMT(日本旭硝子),双极膜 203 型号为 Fumasep FBM(德国 FumaTech),膜堆中安装有 9 个重复单元。电渗析器工作于 30V 恒电压下,同时其工作电流密度在  $54\text{mA}/\text{cm}^2$  以内。仔细调节滤清液液流 104 的流量,以此控制电渗析器内酸室及碱室的料液流速,同时也就控制了聚合铝盐产品液流 106 的流量。当聚合铝盐产品液流 106 流量增加时,系统产量增加,但同时单位体积产品的电子转移量减小,造成产品碱化度下降。表 1 给出了不同产品流量下产品碱度的变化。从这些数据可以看出,当减小聚合铝盐产品液流 106 的流量时,碱室液在双极膜电渗析器内停留的时间就越长,碱化得也就越充分,产品碱化度也就越高。另外,由于电渗作用,电渗析过程中碱室中会有部分水分子迁移进入酸室,造成碱室液浓度略有上升,这正是聚合铝盐产品液流 106 中 Al 的总浓度略有上升的原因。

[0021] 随着生产的进行,混合反应器中  $\text{Al}(\text{OH})_3$  固体总量,阴离子总量及溶液量体积均会减小,需要定期补加含铝原料 101 和酸性溶液 102,其补加速度完全由聚合铝盐产品液流 106 中带出的 Al 元素及对应阴离子速率决定,整个系统处于物料平衡状态。

[0022]

编号	产品液流 106 的流量 (LPH)	电子转移量 (mol e/L 产品)	产品碱化度	产品中 Al 的总浓度 (mol/L)
1	8.30	0.4	20%	0.47
2	3.90	0.8	42%	0.50
3	2.25	1.2	56%	0.51
4	1.33	1.6	71%	0.52
5	1.05	1.8	78%	0.52
6	0.83	2.0	81%	0.53

[0023] 表 1

[0024] 实施例 2:混合反应器选用一个搅拌澄清池,待加入的含铝原料 101 为铝电极箔行业产生的含铝滤饼,酸性溶液 102 为该行业产生的腐蚀废酸,成分为  $\text{H}^+$  1.55mol/L,  $\text{NO}_3^-$  2.65mol/L,其余为  $\text{Al}^{3+}$  离子。澄清池出水浊度约为 20NTU,为了进一步去除其中含有的少量固体悬浮物,一个额外的精度为 1 微米的 PP 棉过滤器被用来进一步过滤得到滤清液液流 104。双极膜电渗析器结构与实施例 1 基本相同,但采用的双极膜 203 型号为 BPM-I,阴离子交换膜型号为 JAM-II,均来自于北京廷润膜技术开发有限公司。此时聚合氯化铝产品流量与产品碱化度的变化如表 2 所示。

[0025]

编号	产品液流 106 的流量 (LPH)	电子转移量 (mol e/L 产品)	产品碱化度	产品中 Al 的总浓度 (mol/L)
----	-----------------------	-----------------------	-------	------------------------

[0026]

1	1.27	2.1	55%	0.90
2	0.75	3.8	70%	0.91
3	0.59	3.2	77%	0.91
4	0.47	3.5	79%	0.92

[0027] 表 2 。

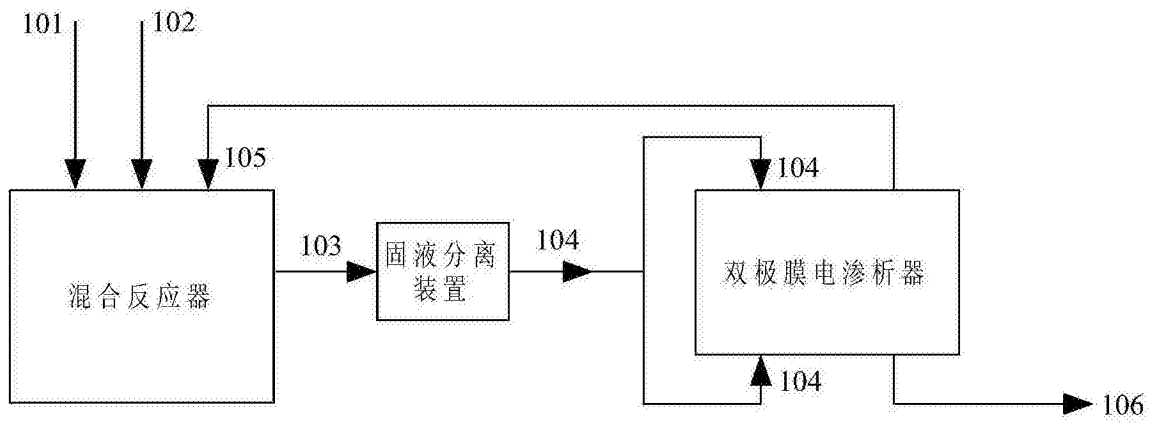


图 1

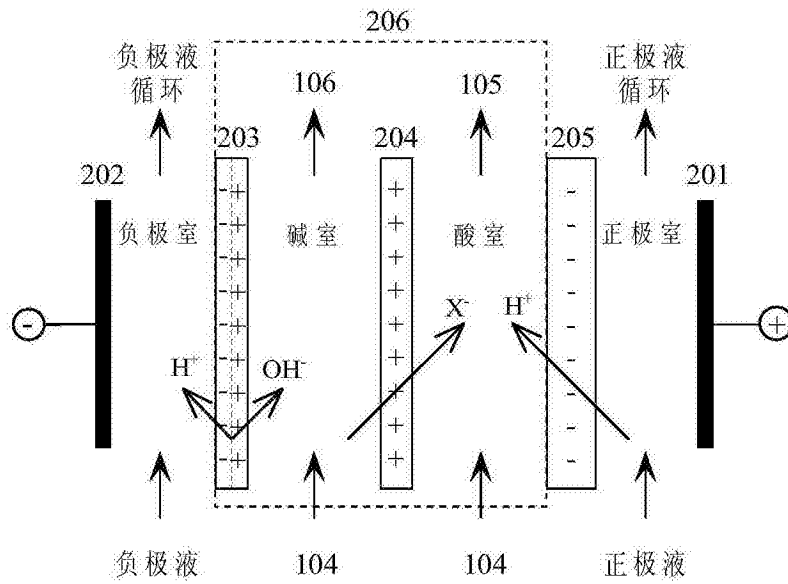


图 2