

机械力化学活化煤矸石一步制备高效混凝剂

赵越^{1,3}, 王晓岩¹, 苑文仪², 张其武³

1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209;
2. 上海第二工业大学 电子废弃物研究中心, 上海 201209;
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0016-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.003

摘要 以含高岭石类煤矸石为例,提出了利用高能球磨活化工艺诱导煤矸石中高岭石晶体结构破坏,并与硫酸混合一步制备粉末铝基混凝剂,代替传统的高温活化酸碱工艺的新思路。所制备的混凝剂通过 XRD、TEM、CP/MAS NMR 进行表征,并对浊度、正磷酸根、五价砷、及腐殖酸等多种污染物质的去除率来对该混凝剂性能进行评价。结果表明该混凝剂具有高活性并对以上四种污染物的去除率分别达到 95.95%、91.2%、89.6% 和 93.73%。所制备的混凝剂能够成为现有铝基混凝剂的替代品,该制备工艺简单、清洁、环保、经济,拓展了含高岭石煤矸石尾矿利用新途径,并为更廉价而又高效的混凝剂的使用提供了可能。

关键词 清洁生产;高岭石;煤矸石;高能球磨;混凝剂

引言

目前,无机混凝剂由于能有效地去除污水中的 SS、 PO_4^{3-} 、 BOD_5 等水体目标污染物,已广泛地应用于污水的预处理、深度处理、污泥脱水及水环境生态治理修复工程的应急处理工艺中。无机混凝剂主要有铝盐和铁盐两大类,如聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铝铁(PAFS)等。其中,以铝类混凝剂为例,由于使用过程的经济性等问题,原材料的选取从纯化学试剂发展到粉煤灰、高岭土等富含 Al 的廉价固体废物,并以高温活化酸碱工艺为主,对 Al 进行分离提取^[1-3]。然而,在合成或提取的现有工艺中仍面临着工艺流程复杂、容易产生大量废液以及造成原材料的浪费等问题。在目前重视环境保护的大背景下,开发制备高效混凝剂的新工艺有着重要的现实意义。

煤多油少的能源结构决定了我国将有更多的煤矿会被继续开采,加上已经大量存在未经处理的尾矿—煤矸石,不仅占据着大量土地资源,同时在堆积过程中自身存在的不稳定因素(自燃、山体滑坡等)会

带来安全威胁和引发严重环境污染。因此,煤矸石的开发与利用对于环境、经济等领域有着非常重要的作用和意义。高岭土质矸石主要由硅氧四面体和铝氧八面体构成每个单元的高岭石组成,主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 。近年来,高岭石通过表面包覆、偶联剂、酸碱工艺、深加工等技术处理广泛应用于物质提取、材料制备、样品改性等领域^[4-6]。Davidovits^[7]通过碱化—解聚—聚合—固化等步骤处理高岭石制备新的生态高效可持续性建筑材料—地聚物混凝土;Jia 等^[8]报道了采用高剪切工艺以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末作为填料来增强碳纤维地质聚合物复合材料形成石榴石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)并证明了此物质性能在向陶瓷转变。此外,还用于耐火及复合高分子材料^[9]、沸石^[10]等高端材料的载体或原料。

机械力化学法通常发生在固相领域,相较于传统高温活化技术,具有工艺简单、反应条件温和、不产生废液废气等污染物质,同时兼具打破物质结构能力强、提高物质反应活性快等优势。在高能球磨的作用下能够通过缺陷累积、非晶化、亚稳态多晶型的形成

收稿日期:2019-10-25

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21876106);上海第二工业大学研究生基金(A01GY19H010-d02)

作者简介:赵越(1996-),男,在读硕士研究生,主要从事水环境与土壤环境治理研究,613735917@qq.com。

通信作者:王晓岩,工程师, wangxy@sspu.edu.cn。

及化学反应四种通道来进行弛豫进而提高物质的反应活性^[11]。固体的形态和结构经过机械力化学作用后可以从两个角度进行阐述:(1)从宏观角度可理解为固体物理形态变化,较大颗粒经过压缩、剪切等作用下变小变细的过程,此过程几乎不涉及化学变化;(2)在微观角度上由于能量的持续输入和能量密度的加大,使得粒子表面和内部的化学键发生均裂和断裂,结构不稳,样品整体得到不同程度活化,进而为化学反应提供了很大可能性^[12]。基于机械力化学法改性高岭土目前已有很多研究,许多作者^[13-15]报道了高岭石晶体的机械活化分解被视为结构的真正非晶化,因为活化过程伴随着不同程度的 OH, Al - OH, Al - O - Si 和 Si - O 键的断裂,这种非晶化产物是一种随机结构的含水干凝胶。Solihin^[16]等人通过机械力化学球磨高岭石与 KH₂PO₄ 和 NH₄H₂PO₄ 相互各自成为体系成功制备了缓释型肥料。本课题组目前在机械力化学合成新型矿物材料并将其应用于实际环境治理中进行了大量的基础研究,如利用机械力化学法将磷酸一起球磨后的高岭石再和水滑石一起吸附各种钾盐、铵盐等,吸附效果提升显著^[17]。然而,直接利用机械力化学球磨高岭土或煤矸石直接用作混凝剂的思路并未见到报道。基于此我们系统研究了煤矸石中高岭石的机械活化程度,并对制备的混凝剂性能通过浊度、五价砷、正磷酸根、腐殖酸的去除率来进行评价,为高岭石或煤矸石的利用和高效混凝剂的清洁生产引入了一种新思路。

1 试验材料与方法

1.1 材料

以贵州遵义煤矸石尾矿为例,将煤矸石原矿进行简单的加热预处理,煤矸石中的成分通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析如表 1 所示:其主要化学组成 SiO₂ 含量 55.52%, Al₂O₃ 含量 26.42%, 水和无机碳等热重损失 13.02%。除此之外,还含有少量 CaO, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, Na₂O 等氧化物。

表 1 贵州遵义含高岭石类煤矸石 XRF 成分分析
Table 1 XRF composition analysis of kaolinite containing kaolinite in Zunyi, Guizhou

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Other
Proportion (%)	55.52	21.42	4.58	0.78	1.01	0.78	15.91

试验试剂:浓硫酸(H₂SO₄, 98%)、腐殖酸、十二水合磷酸钠、七水合砷酸二氢钠、钼酸铵、抗坏血酸、乙

二胺四乙酸二钠等试剂均为化学分析纯,均购买自上海国药化学试剂有限公司;所用水为超纯水。

试验设备和仪器:行星式球磨机(Pulverisette - 7, Fritsch, Germany); X 射线衍射光谱仪(XRD, RU - 200B/D/MAX - RB, Japan);紫外分光光度计(UVmini - 1240, Japan);Agilent 600M DD2 光谱仪;透射电子显微镜 TEM(Tecnai G2 F20 S - TWIN TMP)。

1.2 样品制备方法

将 2 g 煤矸石装入容积为 45 cm³ 的装有 7 个球(直径 15 mm)的铁罐中,并在行星式球磨机(Pulverisette - 7, Fritsch, Germany)进行研磨操作,研磨速度设定为 600 r/min,室温下运行 2 h。研磨后的样品装封待后续表征,接着将硫酸(H₂SO₄, 98%)与球磨后的样品进行共磨,时间设定为 0.5 ~ 7.0 h,转速为 600 r/min,混磨后的产品回收待用。

1.3 分析方法

样品表征分析:混磨后的样品的晶体结构利用 X 射线衍射仪(XRD)进行定性分析;样品的形貌结构通过透射电镜(TEM)进行分析;其中高岭石里的²⁹Si 和²⁷Al 的变化通过核磁共振(NMR)进行分析。²⁷Al 魔角旋转(MAS) NMR 光谱在 Agilent 600 DD2 光谱仪上记录,该光谱仪在拉莫尔频率 600 MHz 下操作 1 H,并使用 4.0 mm 双共振 1H - X MAS 探针和 12.0 kHz 的旋转频率。测试²⁷Al 时,拉莫尔频率设置为 156.25 MHz 使用 3.6 μs 90°脉冲以 5 s 循环延迟获得²⁷Al 光谱,并参考 Al(H₂O)₆³⁺; ²⁹Si MAS NMR 试验以 119.23 MHz 的共振进行频率进行,在室温下用 4 mm 探针以 15 kHz 的旋转速率记录²⁹Si NMR 交叉极化(CP)光谱。进行 Si CP MAS 试验,延迟时间为 3 s,接触时间为 1 ms,并参考四甲基硅烷((CH₃)₄Si, TMS)。

性能评价:对所制备的混凝剂性能通过对腐殖酸、浊度、五价砷、磷酸根的去除率进行评价。所测定方法:采用紫外分光光度计在特定波长下测试待处理溶液起始浓度 C₀ (mg · L⁻¹), 处理后的浓度 C_e (mg · L⁻¹), 则对该待处理溶液去除率 A = (C₀ - C_e) / C₀ * 100% 得以计算出。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

从图 1 中可以清晰的发现煤矸石原矿经过 950 ℃ 烧结后的特征峰主要与 Opal - A (SiO₂) 和莫来石物相对应,在球磨设置条件转速为 300 r/min、时间为 2 h

时可以看见煤矸石的特征峰强度稍微减弱,但特征峰依然很明显。当转速提到 600 r/min,煤矸石的特征峰骤然减弱,甚至消失,样品整体接近非晶状态,只有少量残留弱峰存在。说明在球磨过程中,随着转速的提高会使煤矸石所受的能量密度加大,让煤矸石晶体在不断能量的输入下得到有效破坏,这与文献^[13, 15]中所表述的一致。在经过加酸混磨后的物相整体呈现非晶相,且存在的

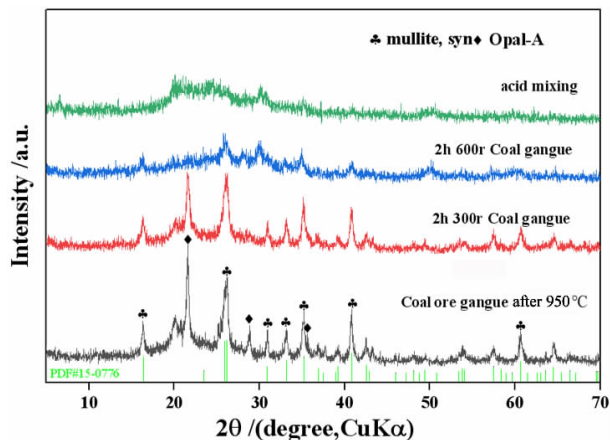


图1 机械力化学球磨煤矸石前后及加酸前后 XRD 变化图
Fig. 1 XRD pattern before and after mechanical chemistry and ball milling of coal gangue

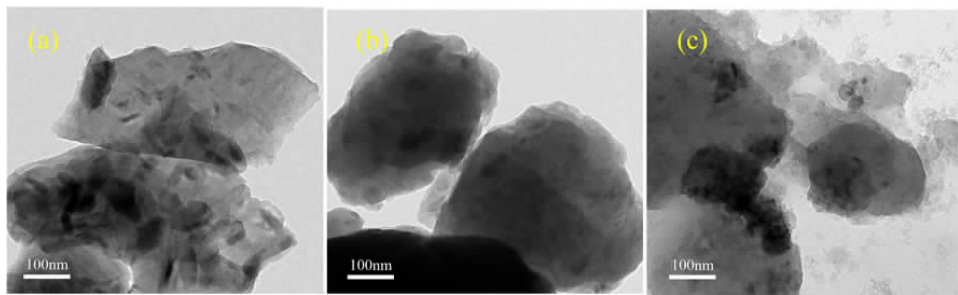


图2 (a)煤矸石原矿;(b)2 h/600 r/min 煤矸石样;(c)加酸混磨之后的样品
Fig. 2 (a) coal gangue ore; (b) 2 h, 600 r/min coal gangue sample; (c) sample after acid mixing

2.3 ^{27}Al 、 ^{29}Si MAS NMR 分析

如图 3 (a)所示,煤矸石原矿的 ^{27}Al NMR 光谱主要包含两个典型区域:化学位移在 57.6 ppm 处有一分布较宽的强信号归属于四配位的 Al;化学位移在 12.6 ppm 和 0.776 ppm 的尖峰归属于六配位的 Al。说明煤矸石原矿中的 Al 形式为八面体 AlO_6 位点和四面体位点共存。煤矸石原矿的 ^{29}Si 光谱中化学位移仅在 -90.1 ppm 处有一尖锐而又窄的强峰归属于四面体中的 $\text{Q}^3(0\text{Al})$ 位点,其中: Q^3 表示四面体中 Si 的聚合度,3 表示配位数,0 Al 表示 Si 周围四面体 Al 的个数为 0^[19]。此外,位于 -114 ppm 存在着的信号峰归

微弱特征峰整体向左进行偏移,说明硫酸进入了样品中,经过分析产物是含有 Al, Si, SO_4^{2-} , OH 四种物质共同组成的非晶相。通过 XRD 可以说明机械力化学会有有效的破坏煤矸石中高岭石的晶体结构,并通过加酸生成可溶性水合硫酸铝。

2.2 TEM 分析

如图 2 所示,煤矸石原矿的透射电镜(a)图可以清晰的看到,样品呈现层状并且有着很明显的棱角,原矿的结晶状态较好,在经过机械力化学转速为 600 r/min 处理 2 h 后,如(b)所示,样品的棱角已基本消失,整体形状呈现圆球形,样品的表面有着凹凸不平的形貌,整体比表面积增大,这可以理解为随着机械研磨时间的加长,煤矸石的物理结构遭到破坏,由层状大颗粒转变为小颗粒甚至发展到晶体结构发生缺陷,颗粒的大小与能量密度有着直接的关系,由于细小颗粒有着较高表面能或发展到化学变化而促使颗粒与颗粒之间进行团聚^[18]。通过加酸之后如图(c),可以看出之前团聚的样品得到了一定程度的扩散,这理解为 SO_4^{2-} 的加入会争夺颗粒表面的 Al 并生成硫酸铝物相,同时不规则的样品表面会增大与目标污染物接触机会。

属于 Q^4 ,说明样品中存在着三维键合的四配位硅^[20],这与四配位 Al 的存在一致,考虑为煤矸石受风化影响导致一部分羟基脱除,这与 XRD 表述为莫来石物相一致。

研磨后煤矸石的 ^{27}Al 、 ^{29}Si 光谱可以如图 3 (b)所示, ^{27}Al 在化学位移向左偏移至 59.5 ppm 附近,通过曲线拟合程序确定每个峰的面积可以看出:经过机械力化学球磨后的煤矸石中的 Al 的整体峰面积降低了 52.65%,说明煤矸石样品得到了一定程度的破坏,并使得 57.6 ppm 峰偏移至 59.5 ppm,四配位 Al 的所占比例有较大幅度上的降低,证明这部分的 Al 得到了一定程度的活化;0.776 ppm 处的位点的消弱归属于

六配位的 Al 被进一步转变成四配位的 Al,并期间伴随着 Al – OH 的断裂^[21];在 12.3 ppm 位点附近的峰面积基本保持不变这可以归属于刚玉。在 2 h 600 r/min 的高能球磨下,²⁹Si 的化学位移整体向 -100 ppm 集中,之前的 Q³(OAl) 信号的偏移表明球磨会使煤矸石中的高岭石结构进一步产生非晶相、不同程度的晶格缺陷等,增加了煤矸石的无序度,这与 XRD 中整体样品呈现非晶相是一致的;此外²⁹Si 在化学位移 -114 ppm 处被 -100 ppm 取代,解释为研磨过程中结构中的 -OH 发生质子迁移作用,并与其他羟基生成水分子或被无定形二氧化硅 Si – O 捕获质子而形成 Si – OH 等结构,这之前学者表述的产物为非晶化且具

有随机结构的含水干凝胶表述一致^[13, 15]。

在经过加酸后的²⁷Al、²⁹Si 化学位移如图 3 (c) 所示:²⁷Al 的整体峰面积重新增加了 37.45%,并在 -12.7 ppm 出现了新的化学位移点,此峰尖而宽,这归属于 SO₄²⁻ 与 Al 的结合而引起化学位移的向右偏移,经过拟合程序得到该部分面积占总面积的 60%,说明反应后的样品中存在着大量的水合硫酸铝物相;²⁹Si 的化学位移从 -100 ppm 向右偏移至 -104 ppm 且峰面积略有减少,这归属为浓硫酸的加入会吸水,导致 Si 单元由于受到不同化学环境的羟基的作用而导致的偏移,更多的偏向非晶硅物相,同时也说明了机械力化学活化工艺还为提高 Si 的活性提供了可行性。

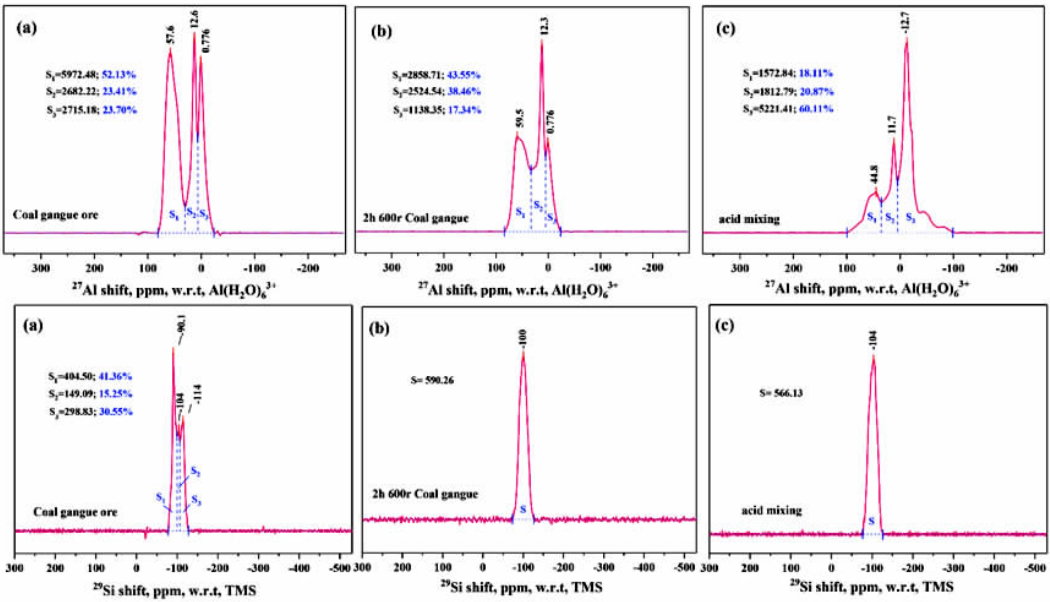


图 3 煤矸石中高岭石中²⁷Al、²⁹Si MAS NMR 化学位移及积分分析图

Fig. 3 Chemical shift and integral analysis of ²⁷Al、²⁹Si MAS NMR in kaolinite from coal gangue

3 样品评价与讨论

3.1 加酸量和时间对样品的影响

为了测试合成样品的性能,将样品简单的通过对高岭土悬浮液模拟浊度进行评价,以此来模拟该产品对于水中细微悬浮颗粒物的去除效果,待处理液浓度为 50 mg · L⁻¹,体积 200 mL,如图 4 所示。

从图 4 (a)中可以看到:2 g 煤矸石样品中随着浓硫酸的增多对浊度的去除率呈现先升后降,硫酸 0.4 g 时由于加酸量较少,新物质水合硫酸铝生成量比较少,因此效果较差,在硫酸量 0.8 g 时得到的粉末产品达到与市售絮凝剂聚硅酸硫酸铝铁效果相似,该效果说明这个产品可以直接作为絮凝剂使用。而随着酸

量增加到 1.2 g 时,由于酸量过多,此时罐子中呈现湿磨状态,使得在混磨的效果并没有被凸显,混磨后的样品呈现湿状态,在取样及保存上有一定困难,因此效果不好,并且由于添加酸量过多,会造成在实际处理污水污染物过程成过多的消耗碱度。因此我们选取 2 g 煤矸石 + 0.8 g 硫酸进行球磨时间和投加样品量试验条件的探讨。

从图 4 (b)中可以得出:随着制备混凝剂的投加量增加,样品对高岭土浑浊液的去除效果得到提升,并且随着混磨时间的延长,样品的对高岭土浑浊液的去除效果得到了显著提升,混磨时间为 5 h 附近达到最高值,在理论投加量(以 Al 计,15 mg · L⁻¹)有着高效的去除率。证明浓硫酸合成的粉末能够作为一种经济而又高效的混凝剂。

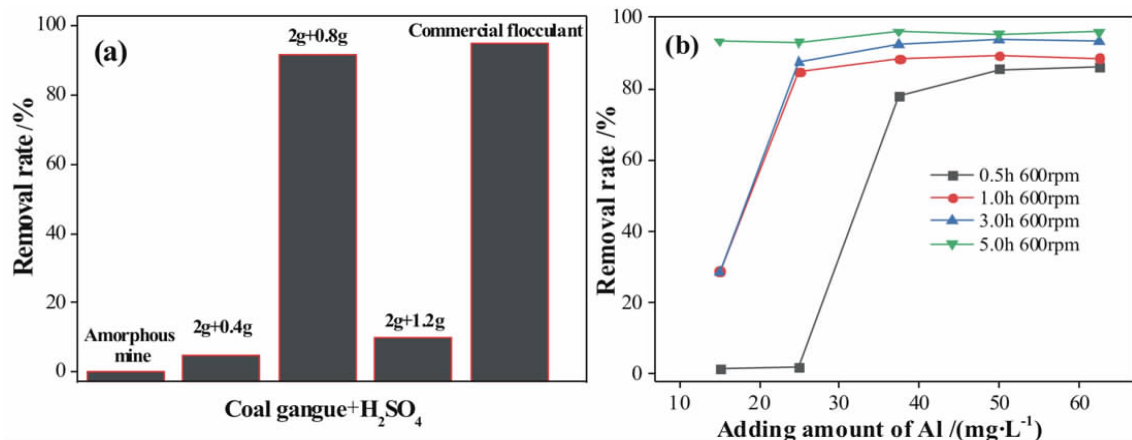


图4 (a)图中表示不同加酸量后的成品对高岭土浑浊液去除效果,投加量(以Al计)为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (b)图中表示2 g 煤矸石+0.8 g H_2SO_4 样品在不同混磨时间所展现对高岭土浑浊液去除的效果(投加量以Al计)

Fig. 4 (a) shows the removal effect of the finished product on kaolin turbid liquid after different acid addition, the dosage (in terms of Al) is $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) The figure shows the effect of 2 g coal gangue + 0.8 g H_2SO_4 sample on the removal of kaolin turbid liquid at different mixing time (The amount of sample added is measured in terms of Al)

3.2 对所制备的混凝剂进行综合评价

为了考察所制备的混凝剂的性能,将制备的混凝剂对腐殖酸、正磷酸根和五价砷的去除效果来进行模拟该混凝剂对实际有机物和水中离子的去除性能。

以模拟有机物的腐殖酸待处理溶液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,体积200 mL;磷酸根离子和五价砷酸根离子待处理溶液浓度皆为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,体积200 mL。

如图5(a)所示:所制备的混凝剂在处理200 mL 腐殖酸样品中,只需5mg(以Al计)的样品能对腐殖

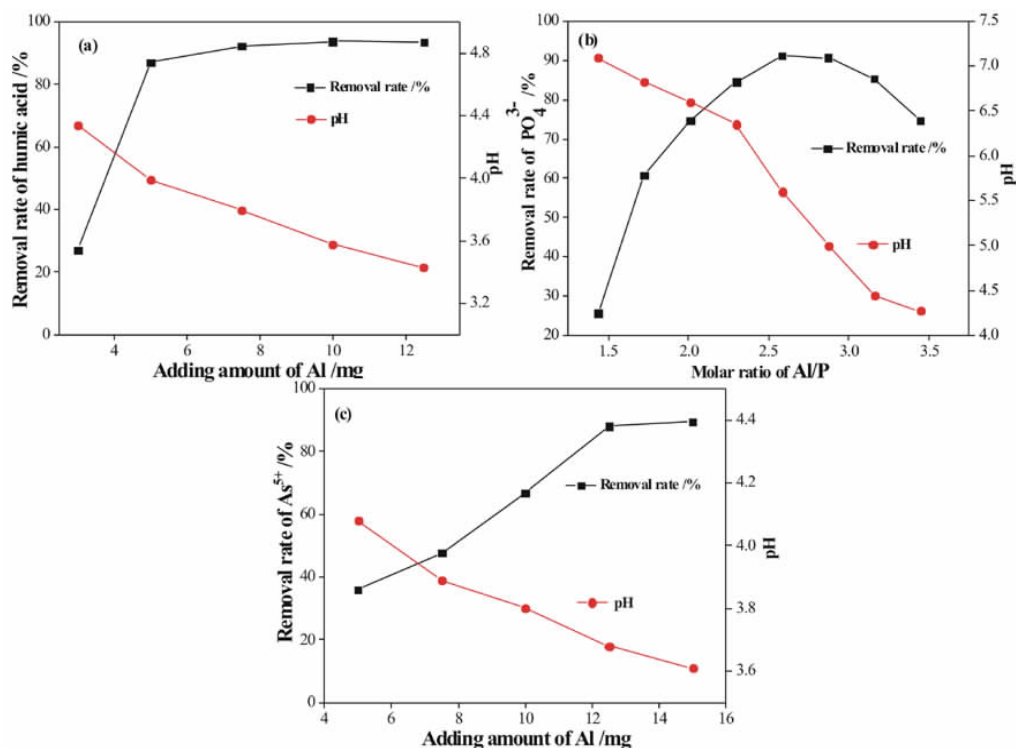


图5 (a)表示混凝剂对腐殖酸的去除效果图; (b)表示混凝剂对 PO_4^{3-} 的去除效果图; (c)表示混凝剂对五价砷As(V)去除效果图

Fig. 5 (a) shows the removal effect of coagulant on humic acid; (b) shows the removal effect of the coagulant on PO_4^{3-} ; (c) shows the effect of coagulant on the removal of pentavalent arsenic As (V)

酸的去除效果达到 93.73%,这是因为混凝剂样品中的 Al 在水中会进行水解带正电荷,对带负电的腐殖酸通过压缩双电层和吸附电中和作用等作用使其得到去除,腐殖酸的高去除率侧面的为该混凝剂去除水体有机物提供了可能;同样,如(b)所示在处理 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 200 mL 的正磷酸根溶液时,随着混凝剂用量的增加,以 Al/P 的比例表示,溶液的 pH 值逐渐降低,而磷酸盐的去除率先增加后减小。在 pH 值约 5.5 时,磷酸盐去除率达到最大值 91.2%;除此之外,混凝剂样品去除 As(V) 的效果图如图(c)所示:随着混凝剂投加量的增多,五价砷的去除率逐渐提高,可以达到 89.6%。以上结论说明,所制备的混凝剂能够有效地去除腐殖酸、正磷酸盐和五价砷,侧面说明了所制备的混凝剂具有高活性并能够有效地去除水体中的有机物和离子形态污染物质,并在某种程度上该混凝剂可以成为现有铝基混凝剂的替代品。

4 结论

通过引入机械力化学工艺球磨活化含高岭石类煤矸石并加酸一步制得铝基混凝剂,制备过程均处于固体状态,不产生废水、废液。通过 XRD、TEM、CP/MAS NMR 对样品进行了详细的分析,并采用高岭土悬浮液、正磷酸盐、五价砷和腐殖酸等溶液的去除率对制备的混凝剂性能进行评价,各自的去除率分别能达到 95.95%、91.2%、89.6% 和 93.73%,说明制备的混凝剂具有高活性并能够有效地去除污水体中的有机物、悬浮颗粒物和离子型污染物。所制备混凝剂原材料廉价、容易获取,制备的工艺简单、经济、无污染,避免了土地占用等环境污染问题和安全问题的同时,还提供了一种实用经济价值的产品,制备更高品位的混凝剂,为含高岭石类煤矸石尾矿的利用和清洁生产提供了一个新思路。

参考文献:

- [1] 胡雪婷,塔林托亚,赵斯琴,等.由煤系高岭土制备硫酸铝及其絮凝性能[J].应用化工,2017,46(6):1074-1077.
- [2] 郭利娜.内蒙伊利石型黏土矿制备白炭黑及聚合硫酸铝研究[D].西安:西安科技大学,2018.
- [3] 张洪,王明勇,丘关南,等.用工业废铝渣和废酸制备聚合硫酸铝的研究[J].轻工科技,2017,33(3):93-94.
- [4] Hassan A, Arif M, Shariq M. Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment—a review of mechanical properties and microstructure[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 223: 704-728.
- [5] Su Z, Guo L, Zhang Z, et al. Influence of different fibers on properties of thermal insulation composites based on geopolymer blended with glazed hollow bead[J]. Construction and Building Materials, 2019, 203: 525-540.
- [6] Ayodele O B, Abdullah A Z. Exploring kaolinite as dry methane reforming catalyst support: influences of chemical activation, organic ligand functionalization and calcination temperature[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 576: 20-31.
- [7] Zhang Z H, Zhu H J, Zhou C H, et al. Geopolymer from kaolin in china: an overview[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 31-41.
- [8] He P, Jia D, Lin T, et al. Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites[J]. Ceramics International, 2010, 36(4): 1447-1453.
- [9] Firdous R, Stephan D, Djobo J N Y. Natural pozzolan based geopolymers: a review on mechanical, microstructural and durability characteristics[J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 1251-1263.
- [10] Melo C R, Riella H G, Kuhn N C, et al. Synthesis of 4a zeolites from kaolin for obtaining 5a zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic[J]. Materials Science and Engineering: B, 2012, 177(4): 345-349.
- [11] Cagnetta G, Robertson J, Huang J, et al. Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 85-102.
- [12] Qu J, Zhang Q, Li X, et al. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review[J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 185-192.
- [13] Makó é, Senkúr Z, Kristóf J, et al. Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 294(2): 362-370.
- [14] Horváth E, Frost R L, Makó é, et al. Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite[J]. Thermochimica Acta, 2003, 404(1-2): 227-234.
- [15] Frost R L, Horváth E, Makó é, et al. Modification of low- and High-Defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270(2): 337-346.
- [16] Solihin, Zhang Q, Tongamp W, et al. Mechanochemical synthesis of kaolin - KH_2PO_4 and kaolin - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer[J]. Powder Technology, 2011, 212(2): 354-358.
- [17] Lei Z, Cagnetta G, Li X, et al. Enhanced adsorption of potassium nitrate with potassium cation on H_3PO_4 modified kaolinite and nitrate anion into Mg-Al layered double hydroxide[J]. Applied Clay Science, 2018, 154: 10-16.
- [18] 方燕,陶奇,陈爱清,等.机械研磨高岭石的固体 ^{29}Si 、 ^{27}Al 核磁共振光谱研究[J].矿物学报,2017,37(6):677-683.
- [19] Tao Q, Fang Y, Li T, et al. Silylation of saponite with 3-Aminopropyltriethoxysilane[J]. Applied Clay Science, 2016, 132-133: 133-139.
- [20] Temuujin J, Okada K, MacKenzie K J D, et al. Characterization of porous silica prepared from mechanically amorphized kaolinite by selective leaching[J]. Powder Technology, 2001, 121(2): 259-262.
- [21] 司鹏,乔秀臣,于建国.机械力化学效应对高岭石铝氧多面体的影响[J].武汉理工大学学报,2011,33(5):22-26.

Mechanochemical Activated Coal Gangue One – step Preparation of High – efficiency Coagulant

ZHAO Yue^{1,3}, WANG Xiaoyan¹, YUAN Wenyi², ZHANG Qiwu³

1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Research Centre for WEEE Recycling, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

3. School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

* Corresponding author, E – mail: wangxy@sspu.edu.cn

Abstract: Taking kaolinite as an example, A novel process to prepare aluminum – sulfuric acid coagulant is examined by the high – energy ball milling activation of Coal gangue, followed by co – grinding with concentrated sulfuric acid, instead of the traditional high – temperature activated acid – alkali process. The prepared coagulant is characterized by X – ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and nuclear magnetic resonance (CP/MAS NMR). Besides, the performance of the coagulant was evaluated by the removal rate of pollutants such as turbidity, orthophosphate, pentavalent arsenic, and humic acid. The results show that the coagulant has high activity and the removal rates of the above four pollutants reach 95.95%, 91.2%, 89.6% and 93.73%, respectively. The prepared coagulant can be used as a substitute for the existing aluminum – based coagulant. The preparation process is simple, clean production and environmental – friendly, in addition, it expands a new route to utilize kaolinite – rich tailings of coal mining gangue etc and provides the use of high efficient coagulant cheaper possibility.

Key words: clean production; kaolinite; coal gangue; high – energy ball mill; coagulant

引用格式:赵越,王晓岩,苑文仪,张其武. 机械力化学活化煤矸石一步制备高效混凝剂[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):16–22.

Zhao Y, Wang XY, Yuan WY and Zhang QW. Mechanochemical activated coal gangue one – step preparation of high – efficiency coagulant[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 16 – 22.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn