

聚合硫酸铁盐基度影响因素研究

诸爱士,张良俭,俞新峰,黄校华

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘要:研究了直接氧化法制备聚合硫酸铁过程中产品盐基度的影响因素.结果表明 pH 值、加料方式、反应温度、反应时间、原料浓度、助聚剂、存放时间等均会影响盐基度.在 pH 为 1.3 时,原料液中绿矾的质量为 16.89%,氧化剂配成溶液一次加入,并加入绿矾质量的 0.6% 左右的助聚剂,在 30℃ 下反应 2h 以上,产品存放 24h 后可使盐基度稳定在 20% 以上.

关键词:聚合硫酸铁;絮凝剂;盐基度

中图分类号: TQ314.2;X703.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-7680(2002)01-0017-04

聚合硫酸铁(PFS)也称碱式硫酸铁或羟基硫酸铁,简称聚铁.其分子式一般可表示为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$.它是一种无机絮凝剂,与其他各种絮凝剂相比,它具有生产成本低,净化过程投加量少,适用 pH 范围广,杂质(浊度、COD、悬浮物等)去除率高,残留物浓度低,矾花沉降速度快,脱色效果好等特点.所以近年来发展很快,正在逐步取代碱式硫酸铝等絮凝剂,广泛应用于工业废水、城市污水、工业用水以及生活饮用水等的净化处理^[1,2].

聚合硫酸铁的生产方法多种多样^[1-7],既可以用强氧化剂(如 HNO_3 、 H_2O_2 、 NaClO 、 KClO_3 和 MnO_2 等等)将亚铁离子直接氧化为三价铁离子,再经水解和聚合而得到聚合硫酸铁,也可以在催化剂作用下,利用空气或氧气将亚铁离子氧化,同样经水解和聚合而得到聚铁.聚铁的质量好坏主要取决于二个指标,即总铁含量及盐基度,其中盐基度显得尤为重要.盐基度(其定义为 $n/6 \times 100\%$)越高,产品聚合度 m 值也越高,其形成的矾花也越大,絮凝效果也越好,絮体的沉降速度越快^[3].我国规定^[8]聚铁的盐基度必须达到 12% 以上,日本标准的盐基度为 8.33% ~ 16.67%^[2].因此提高盐基度就成为改善产品质量的一条重要途径.

本文以 KClO_3 为氧化剂,着重考察了不同条件对聚铁盐基度指标的影响,得到较佳的条件.

1 实验部分

1.1 试剂与设备

实验原料:绿矾(化学纯)、浓硫酸(分析纯)、 KClO_3 (分析纯);

收稿日期:2001-11-14

作者简介:诸爱士(1966-),男,浙江湖州人,浙江科技学院生物与化学工程学系讲师,学士,主要从事化工教学与研究.

实验设备:电子恒速搅拌器,数控超级恒温槽;

分析药品:浓盐酸、浓硫酸、浓磷酸、氯化亚锡、氯化高汞、重铬酸、二苯胺磺酸钠、高锰酸钾、氢氧化钠、氯化钾、酚酞(均为分析纯);

分析仪器:酸式滴定管、微量滴定管、分析天平.

1.2 反应机理^[1,9]

氧化反应 $6\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$

水解反应 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2} + n/2\text{H}_2\text{SO}_4$

聚合反应 $m[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}] \rightleftharpoons [\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$

1.3 工艺流程

实验选用 KClO_3 作氧化剂直接氧化制备聚铁,见图 1.在反应釜中按一定的配比加入绿矾和水.加浓硫酸调 pH 值,以 150 r/min 的速度搅拌,当温度达到设定值,加 KClO_3 反应,再聚合、冷却后过滤得到聚铁溶液,取样分析.

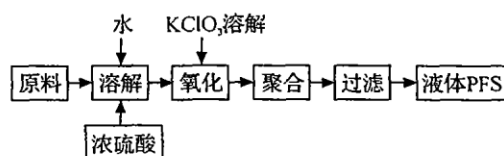


图 1 制备聚铁溶液工艺流程图

1.4 分 析

按 HG2153—91 规定对溶液的盐基度进行分析测定.

2 结果与讨论

2.1 pH 值、原料配比的影响

根据文献[5]、[9]、[10]等报道,pH 值即硫酸的用量对反应产品的盐基度有明显的影响,其适宜的用量在绿矾与硫酸的摩尔比为 1:0.20 左右或 pH 值在 1.3 左右,过高或过低均使盐基度下降.又据文献[9]、[11]报道,绿矾与 KClO_3 的摩尔比为 1:0.18(质量比为 12.5:1)时盐基度最高.因此以下各实验 pH 值均控制在 1.3,绿矾与 KClO_3 的摩尔比为 1:0.18,本文不作详细考察.

2.2 加料方式的考察

称取绿矾 25 g,加入 100 mL 水搅拌溶解,移取 0.5 mL 浓硫酸,调节 pH 值为 1.3,倒入三口烧瓶,用恒温水浴加热到 60 °C(根据文献[12]报道反应温度在 60—80 °C,本次实验先选 60 °C,具体待下步考察),并以 150 r/min 的速度搅拌 10 min,将 KClO_3 2 g 溶于 50 mL 水中,配制成溶液,一次加入搅拌进行氧化反应 0.5 h,再聚合 2.5 h 后过滤,滤液分析.其它不变,改 KClO_3 加入方式为固体一次性加入和配制成溶液滴加,重复实验,分析产品数据如表 1.

表 1 加料方式对盐基度的影响

加料方式	一次性固体 KClO_3 投入	溶液滴加	溶液一次投入
盐基度/%	16.91	11.53	17.60

由表中数据可知,在相同条件下, KClO_3 配制成溶液一次加入盐基度高于其他两种方式.这是由于滴加投料太慢跟不上反应,固体一次加入需溶解并局部浓度高,反应剧烈,溶液有沉淀产生,总铁损失大,因此 KClO_3 加入以配成溶液一次加入为宜,以下实验均以此方式投加氧化剂.

2.3 反应温度的影响

操作同 2.2,绿矾 25 g,加水 150 mL,调 pH 值,改变温度,考察温度对盐基度影响,结果见表 2.

表2 反应温度的影响

温度/℃	20	25	30	35	40	60
盐基度/%	20.75	21.98	22.26	21.80	19.40	17.60

表2结果表明,反应温度对盐基度有影响,这是与温度对反应速度有影响所致.过高导致反应过快,絮体过大而沉降,反使盐基度下降.反应温度以25~35℃为宜,一般常温反应即可.

2.4 反应时间与盐基度关系

将绿矾25 g、 KClO_3 2 g在60 mL水中反应,反应温度为30℃,其他相同,考察溶液盐基度与反应时间的关系,结果见表3.

表3 反应时间的影响

反应时间/min	30	60	90	120	180
盐基度/%	25.68	23.06	18.58	17.05	16.56
Fe^{2+} 转化率/%	58.1	71.5	78.3	89.5	100.0

表3数据表明,随着反应的进行,盐基度由高到低,至120 min后变化不大,但120 min前 Fe^{2+} 转化率小于90%, Fe^{2+} 含量超标,此前盐基度大是由于未完全反应引起,是假象,其值会随时间而变的,参见2.7,故整个反应时间应控制在2 h以上,3 h时测不出 Fe^{2+} .

2.5 原料浓度对盐基度的影响

操作同2.2,反应温度为30℃,只是改变体系用水量,即改变反应原料的浓度(以绿矾质量分数表示),考察产品盐基度的变化,结果见表4.

表4 浓度对盐基度的影响

浓度/%	12.02	14.04	16.89	21.19	28.41
盐基度/%	21.61	22.26	24.15	20.73	16.56

由表4中数据不难看出,在原料浓度过高的情况下,产品的盐基度反倒降低了,且会产生比较多的沉淀,而在浓度为16.89%的情况下,产品的盐基度最高,且沉淀也几乎没有.这是由于浓度高低影响氧化反应速度的快慢,低则慢,高则快,水解与聚合也快,造成絮凝体聚合生成碱式硫酸铁沉淀而沉降下来,同时导致盐基度下降.

2.6 加入助聚剂的影响

操作同2.2,绿矾25 g,加水150 mL,反应温度30℃,在反应0.5 h后加入0.15 g助聚剂Zp-1或Zp-2,聚合2.5 h后过滤分析,并与未加时相比较,测得数据如表5.

表5 助聚剂的影响

项目	未加	助聚剂 Zp-1	助聚剂 Zp-2
盐基度/%	22.26	26.53(19.2%)	24.60(10.5%)

注:表中括号内的数据为增幅

由表5中数据可知,助聚剂的加入可提高盐基度,增幅分别为19.2%、10.5%,这是由于加入的助聚剂实为高分子类絮凝剂,根据混凝理论^[13]其作用是通过吸附架桥或表面吸附而使三价铁盐在水体中水解形成的羟基络合物进一步与羟基结合而使盐基度提高,具体机理有待进一步研讨.但助聚剂加入量要适当,太低或过高均会影响效果^[13].通过对用量的考察,发现其用量一般控制在绿矾质量的0.6%左右时效果最好.称取一定量的助聚剂配成溶液分析,发现其本身不具有盐基度.

2.7 产品存放时间与盐基度关系

将反应体系分别反应 1 h 和 2 h 后结束,测其盐基度随存放时间的变化,并将加助聚剂的反应体系反应 2 h 后亦测盐基度与存放时间关系,结果见表 6.

表 6 存放时间的影响

存放时间/h	0	8	24	48	72
盐基度/%(反应 60 min)	27.06	27.55	18.29	13.20	13.11
盐基度/%(反应 120 min)	23.08	20.99	16.34	15.98	15.90
盐基度/%(加助聚剂 Zp-1)	26.54	26.50	23.14	22.88	22.81

表 4 数据表明未完全反应的体系其盐基度随时间变化的幅度很大,且其稳定后盐基度亦较低.加助聚剂的产品存放 24 h 后基本稳定,这与反应产物的聚合沉降有关,助聚剂亦能促进反应,增加稳定性.因此在分析产品的盐基度时反应结束立即分析,结果偏高,为真正体现产品质量宜存放 24 h 以后再分析.

3 结 论

实验表明,控制 pH 在 1.3,绿矾与 KClO_3 摩尔比为 1:0.18 时,氧化剂加料方式、反应温度、反应时间、原料浓度、助聚剂、存放时间均对盐基度有影响,提高盐基度的较佳条件如下:

- (1) 氧化剂的加入方式以配成溶液一次投加;
- (2) 反应温度控制在 25 ℃至 35 ℃;
- (3) 反应时间应保证 2 h 以上;
- (4) 原料浓度以绿矾质量分数 16.89% 为最宜;
- (5) 加入 0.6% 左右聚剂可大幅度提高盐基度;
- (6) 存放 24 h 以上产品基本稳定,盐基度大于 20%.

参考文献:

- [1] 郑怀礼,龙腾锐,袁宗宣. 聚合硫酸铁制备方法研究及其发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000,1(5):21-27.
- [2] 阮复昌,莫炳禄,公国庆,等. 聚合硫酸铁的生成机理[J]. 高校化学工程学报, 1996,10(2):210-213.
- [3] 阮复昌,莫炳禄,公国庆,等. 各种聚合硫酸铁生产方法评比[J]. 化学工业工程, 1997,14(1):55-59.
- [4] 崔玉华,王炼红. 聚合硫酸铁的生产应用与技术进展[J]. 化工商品科技情报, 1997,(3):39-42.
- [5] 周小红. 聚合硫酸铁的制备和应用[J]. 黎明化工, 1994,(4):23-25.
- [6] 张敬东. 用硫铁矿制备铁系净水剂实验研究[J]. 适用技术市场, 1996,(2):3-5.
- [7] 朱庆红,张玉洲. 一步法生产聚合硫酸铁工艺[J]. 安徽化工, 1993,(4):33-35.
- [8] HG2153-91,水处理剂—聚合硫酸铁[S].
- [9] 刘峥嵘,梁喜珍,刘健强. 聚合磷酸铁合成的进一步研究[J]. 化工时刊, 2000,(3):26-29.
- [10] 阮复昌,郑冀鲁,莫炳禄,等. 聚铁溶液 pH 值及盐基度的相关性研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2000,16(2):175-179.
- [11] 哈风贵,高礼让,林辉英. 用于净化水的聚合硫酸铁生产工艺[P]. 中国专利:1051155A, 1991-05-08.
- [12] 郑三级. 氯酸钾氧化法制备聚合硫酸铁[J]. 湖南化工, 1999,29(4):34-35.
- [13] 张 开. 高分子界面科学[M]. 北京:中国石化出版社, 1996.

(下转第 25 页)

(上接第 20 页)

Study on factors effecting alkalization degree of polymerized ferric sulphate

ZHU Ai-shi, ZHANG Liang-quan, YU Xin-feng, HUANG Xiao-hua

(Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: In this paper, the major factors effecting the alkalization degree of polymerized ferric sulphate in its preparation process by direct oxidizing method were investigated. Experimental results showed that such as pH value, charging ratio and method, reaction temperature and reaction time, concentration of material, assistfloculant and resting period can all influence the alkalization degree of product. Under suitable conditions: the oxidizing agent by aqueous solution is added in system at one time, the pH is 1.3, the concentration of material (the mass percent of ferrous sulfate) is 16.89%, the reaction temperature is 30°C, the reaction time is 2h, about 0.6% of quantity of ferrous sulfates assistfloculant is added in them, at last the alkalization degree of product can be stabilized above 20% after the product is lefted for 24h.

Key words: polymerized ferric sulphate; flocculence; alkalization degree