

改性聚合硫酸铁的制备及性能研究

诸爱士,倪文斌

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310023)

摘要:研究了聚合硫酸铁(PFS)的制备及聚合硫酸铁的改性,确定了最佳的改性条件,考察了PAM、PFS及改性PFS的混凝效果。结果表明:改性PFS的混凝效果明显优于未改性的PFS与PAM。

关键词:聚合硫酸铁;制备;改性;混凝;性能

中图分类号: TQ314.253

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)01-0020-04

聚合硫酸铁(PFS)也称碱式硫酸铁或羟基硫酸铁,其分子式一般可表示为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$,是一种较新型的无机高分子絮凝剂,它在水溶液中存在着多种络离子,它们以 OH^- 作为架桥形成多核络离子,从而变成较大的无机高分子化合物。与其他各种絮凝剂相比,聚合硫酸铁具有生产成本低、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无机絮凝剂,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]。其效果的好坏主要取决于产品的总铁含量与盐基度,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^[4]聚铁的盐基度必须达到8%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。笔者以 KClO_3 为氧化剂制备PFS,研究了在制备中用助聚剂将PFS进行改性,确定了合适的条件,并对其混凝性能进行了研究。结果表明,改性PFS混凝效果明显优于未改性PFS及PAM。

1 实验部分

材料与药品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CR), KClO_3 , 98%浓 H_2SO_4 , 高岭土, 助聚剂, PAM等, 均为AR

分析方法 总铁含量与盐基度测定采用HG2153—91规定

实验仪器 GS12—2电子恒速搅拌器、721型分光光度计等

1.1 PFS的合成及改性

在反应器内以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,用 KClO_3 直接氧化,在规定温度下反应一定时间制备PFS,以相同的方法在反应中加入一定量的适宜助聚剂制备改性PFS。

1.2 混凝实验及评价

配制一定浓度的高岭土悬浮液,每次实验水样用量为500 mL,加入混凝剂,快速搅拌60 s后,改为慢速搅拌10 min,而后静置2 h后^[5],取上清液在721型分光光度计上测透光率 $T\%$ 。透光率实质是残余浊度的表征,从而可用来评定混凝效果, $T\%$ 值越大,说明混凝性能越佳^[6]。

收稿日期: 2003-05-20

作者简介: 诸爱士(1966—),男,浙江湖州人,副教授,主要从事化工教学与研究。

2 实验结果与讨论

2.1 影响聚合硫酸铁合成因素的研究

考察了搅拌速度、加料方式、反应温度、原料浓度、氧化剂用量、硫酸用量和反应时间等条件对产品总铁含量及盐基度的影响后得出:搅拌速度为 200 r/min,氧化剂 KClO_3 以固体一次加入,反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$;物料配比为 $n_{\text{FeSO}_4} : n_{\text{KClO}_3} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 : 0.18 : 0.3$,原料 FeSO_4 浓度为 30.6%,反应时间 2.5 h,产品全铁含量达到 11.80%,盐基度达 12.19%为最佳。

2.2 影响改性聚合硫酸铁合成因素的研究

在以上确定的条件下,主要考察了改性剂-助聚剂的种类及加入量对产品指标的影响,并验证了原料浓度、反应温度等条件。

2.2.1 助聚剂种类的影响

在三口烧瓶中加入绿矾 50 g,水 30 mL 搅拌溶解,再加入 3 mL 浓硫酸,加热到 25 $^{\circ}\text{C}$,然后称取 4 g KClO_3 和 0.2 g 助聚剂加入反应,2.5 h 后对产品进行分析,测得数据如表 1。数据表明,不同的助聚剂对盐基度的增加有不同的影响,这是由于种类不同所引起的。

2.2.2 助聚剂加入量的影响

操作同 2.2.1,考察助聚剂 Zp-1 加入量对盐基度及全铁含量的影响(助聚剂量用助聚剂与绿矾的质量百分比表示),所得数据见表 2。

表 1 助聚剂种类的影响

项目	空白(不加)	Zp-1	Zp-2	硅藻土
盐基度/%	11.80	13.27	12.87	12.37
全铁/%	11.73	11.72	11.71	11.67

表 2 助聚剂加入量的影响

助聚剂用量/%	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
盐基度/%	11.80	12.30	13.27	13.98	14.37	13.94
全铁/%	11.73	11.72	11.70	11.70	11.69	11.71

数据表明,在助聚剂加入少时盐基度增加不多,作用不明显,量多时由于溶液中羟基络合物吸附架桥作用增大,羟基结构变大,重叠或相互排斥,使离子碰撞聚合机会减少,阻止了羟基络合物进一步结合,从而降低盐基度,同时会产生沉淀。助聚剂加入量为 0.8% 时,盐基度为最大;在 1.0% 时盐基度有所下降。产品的总铁含量基本不变,这是由于在没有沉淀产生的情况下加入助聚剂不会影响总铁含量。

2.2.3 原料浓度与反应温度等的验证

考察了原料浓度与反应温度等条件对产品指标的影响,结果表明在 2.1 中得出的 FeSO_4 浓度与温度条件下产品指标均为最佳。

2.3 混凝效果的对比

2.3.1 高岭土水溶液浓度与透光率的关系

测定了高岭土浓度与透光率的对应关系并制作一标准曲线,如图 1 所示。

2.3.2 混凝条件确定

为了便于比较混凝效果,本文采用目前常用的效果理想的聚丙烯酰胺(PAM)作参照物。

实验所考察的混凝实际上是凝聚和絮凝两种过程的综合效应^[7,8],在不同过程中所使用的搅拌速度和时间对混凝效果均有一定的影响。实验中使用的原水浓度为 1 g/L,投加 PAM 1.0 g,搅拌时间按文献[9]、[10]、[11]定为快速搅拌 1 min,慢速搅拌 10 min,静置 2 h,通过搅拌速度的考察,得到 200 r/min 快速搅拌 1 min,然后 100 r/min 慢速搅拌 10 min 可得到最佳的混凝效果,因此,在以后的实验中都使用这最佳搅拌条件。考察了温度对混凝效果的影响,发现水温的提高对净水剂的混凝效果也起到了一定的增强作用,这与分子热运动有关,但当温度达到 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,去除率提高的幅度已经不大。考虑到实际应用情况,故其后的实验都采取室温条件,其温度变化在 17~19 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

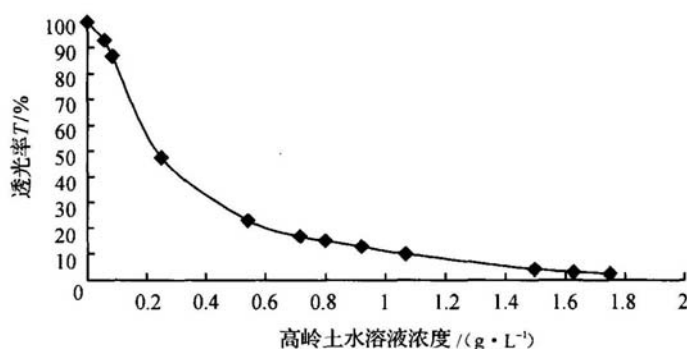


图 1 高岭土浓度与透光率的对应关系图

2.3.3 混凝效果的比较

搅拌速度与实验温度同 2.3.2, 对 PFS 与改性 PFS 的混凝效果进行测定, 并与 PAM 进行比较。

2.3.3.1 pH 适用范围的比较^[12,13] 实验原水浓度为 5 g/L 的情况下投加 0.2 g PFS, 搅拌速度取最佳值, 温度为室温, 考察原水 pH 对混凝效果的影响, 得到实验结果如表 3 所示。

结果表明, PFS 在 pH 值 3~9.5 使用时都有比较好的混凝效果, 特别是当达到 pH8.4^[14]左右的时候, 混凝效果最佳。这是因为 PFS 主要依靠在水解时产生的羟基络合物来混凝水中的杂质, 在溶液中随 pH 值的升高, 其水解—络合—沉降都有进一步升高的趋势, 多种络合物再形成更大的氢氧化物交联体, 这些多核羟基高价络离子及其水解产生的高度交联的疏水性的氢氧化物聚合体是 PFS 絮凝性能优良的主要内因^[6], 而 pH 略显碱性的条件最有利于这些离子水解产生。因此, PFS 混凝效果最佳的使用是 pH8.4, 而 PFS 的改性不影响其使用的 pH 范围。通过考察发现 PAM 在中性溶液中使用才具有良好的效果, 故 PFS 及改性 PFS 的使用 pH 范围要比 PAM 宽。

2.3.3.2 用量的比较 实验原水浓度 1 g/L, 搅拌速度用最佳值, pH 用中性条件, 用不同的混凝剂处理考察混凝效果, 结果如表 4 所示。

从实验数据可以看出, 实验室制得的 PFS(盐基度为 11.4%, 总铁含量为 11.8%)及改性 PFS(盐基度为 13.84%, 总铁含量为 11.7%)混凝效果明显好于 PAM。PFS 只要较少的量就可获得较高的混凝效果, 尤其是改性 PFS, 效果更显著。这是因为改性 PFS 中加了助聚剂。助聚剂的加入一方面提高了产品的盐基度, 产品盐基度越高, 混凝性能越好; 另一方面, 使用的助聚剂本身也是一种絮凝剂, 改性 PFS 在使用中由于两者的共同混凝效用而使得混凝效果更加突出。在 PFS 投加量增大的情况下虽然实际去除率已经达到了 100%, 但因 PFS 本身具有一定的颜色, 所以处理后的实验原水呈淡黄色, PFS 使用越多这种情况越明显, 因而溶液的透光率下降而导致表观去除率下降, 观察其处理后水样, 水样中已不见悬浮颗粒。由此可见, PFS 及改性 PFS 的混凝效果好于 PAM。考虑到 PFS 使用的浓度高时所引起的颜色问题, 补充了在投加少量 PFS 时处理不同浓度的原水的实验, 在这个投加量下与实验原水混合后, 其浓度很稀, 颜色的影响基本可以忽略不计。在实验中投加 PAM 0.2 g, PFS 0.2 g, 改性 PFS 0.1 g, 考察在不同实验原水浓度下的混凝效果, 得到的结果见表 5。实验结果表明, 自制改性 PFS 混凝效果非常理想, 只需 0.1 g 的量, 其混凝效果即可达到或超过 2 倍量的 PAM 和 PFS 的混凝效果。制备过程中由于加入助聚剂而增加的成本完全可由使用量的大幅度减少来补偿。

3 结 论

(1) 在反应体系中原料 FeSO_4 质量浓度为 30.6%, 25℃时加入绿矾质量 0.8% 的合适的助聚剂, 反应 2.5 h, 可获得盐基度为 14.37% 和全铁含量为 11.69% 的

表 3 pH 对混凝效果的影响

项目	pH	透光率	去除率
1	3.1	79.9	97.9
2	5.1	84.0	98.0
3	6.4	87.3	98.4
4	8.4	95.0	99.2
5	9.3	88.0	98.5

表 4 不同混凝剂在相同浓度下的混凝效果比较

项目	投加量/g	PAM 去除率	PFS 去除率/%	改性 PFS 去除率/%
1	0.03			92.6
2	0.05		100	100
3	0.10		99.2	100
4	0.15		93.5	98.4
5	0.20		90.6	93.5
6	0.30	86.7	84.5	88.2
7	0.35		83.8	84.5
8	0.50	89.6	76.7	
9	1.00	90.9	53.9	
10	1.50	91.8	17.4	
11	2.00	87.4		
12	2.50	83.8		
13	3.00	82.0		

表 5 不同浓度实验原水混凝实验

原水浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	PAM 去除率/%	PFS 去除率/%	改性 PFS 去除率/%
0.6	79.3	97.3	91.9
1.0	88.7	100	96.7
2.0	94.4	100	100
3.0	95.8	98.4	98.9
4.0	96.9	98.3	98.4
5.0	96.8	98.4	98.3
6.0	96.8	98.5	97.9

改性 PFS。

(2)PFS 与改性 PFS 的最适宜使用 pH 值为 8.4 左右;在相同的混凝条件下,改性 PFS 的混凝效果明显优于不改性的 PFS 与 PAM,能降低处理成本。

参考文献:

- [1] 郑怀礼,龙腾锐,袁宗宜. 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] HG 2153—91,水处理剂 聚合硫酸铁[S]. 北京:中华人民共和国化学工业部,1991.
- [5] 余伟鸣. 含高岭土的原水处理的混凝剂的选择[J]. 中国给水排水, 2000, 16(3): 47—48.
- [6] 邝钜炽,张 军. 壳聚糖混凝效果的实验研究[J]. 工业用水与废水, 2001,32(2):8—10.
- [7] 李伟英. “混凝”新释义及混凝技术[J]. 工业用水与废水, 2001, 32(2): 37—39.
- [8] 杜锡蓉,陈东辰,王珊珊. 聚合硫酸铁的混凝机理[J]. 山东建筑工程学院院报, 1998,(1): 78—82.
- [9] 杨建辉. 劳服司产复合聚铁性能及净水效果[J]. 泸天化科技, 1998,(1): 47—49.
- [10] 孙向东,王云祥,常同胜. 聚硅硫酸铁的合成及性能研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(1): 20—21,25.
- [11] 朱 虹,王仲秋. 聚磷硫酸铁在活性染料废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2001, 21(6): 24—26.
- [12] 李 晖. 自制聚合硫酸铁对不同工业废水的净化条件及效果研究[J]. 西南民族学院学报, 1998, 24(4):396—398.
- [13] 刘 红,许佩瑶,谭雪梅. 聚合硫酸铁-聚硅酸复合絮凝剂处理高浓度乳化液废水的研究[J]. 工业水处理, 2000,20(7): 34—36.
- [14] 阮复昌,莫炳禄,徐公想,等. 铁系净水剂混凝过程的计算机模拟[J]. 化学反应工程与工艺,1998 ,14(1):66—70.

Study on the synthesis and performance of the modified polymerized ferric sulphate

ZHU Ai-shi, NI Wen-bin

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: In this paper, the synthesis and the modification of PFS were studied. The optimum conditions were determined. The test results show that the flocculation performance of the modified PFS is much better than that of PFS and PAM.

Key words: PFS; synthesis; modification; flocculation; performance