

# 聚合硫酸铁的研制及应用\*

洪金德

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

**摘要** 介绍采用强氧化剂直接氧化法制 PFS(聚合硫酸铁)的原理和方法,讨论反应中各种因素对氧化反应和产品性能的影响. 本产品应用于印染废水的处理,效果良好.

**关键词** 聚合硫酸铁,直接氧化,废水处理

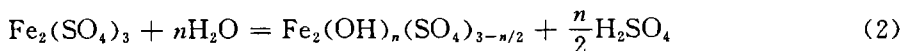
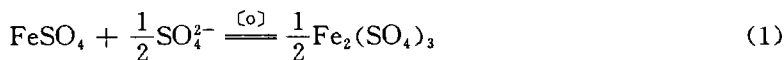
**分类号** TQ 314.253

PFS 是近年来发展起来的一种新型无机高分子絮凝剂,具有用量少、絮凝能力强、沉淀速度快、适应性强等特点. 70 年代中期日本研究成功,80 年代投入工业化生产和应用,近年来销量有逐年上升趋势. 我国是 80 年代初开始此方面研究工作,1983 年首次报道了研制成功 PFS 液体产品并在电厂水处理厂中得到应用<sup>[1]</sup>. 十多年来,陆续报道的一些 PFS 制备方法,多以日本专利的催化氧化法为基础. 这种方法存在的问题:(1) 用  $\text{NaNO}_2$  作催化剂,氧气或空气作氧化剂,氧化反应速率慢,反应时间长达 17~18 h,不利于工业化生产的要求;(2)  $\text{NaNO}_2$  是一种有毒的致癌物质,它既限制了 PFS 在饮用水净化处理中的应用,还会在制备过程中产生  $\text{NO}_x$  而造成环境二次污染. 针对这些问题,我们经实验提出用强氧化剂过氧化氢直接氧化法制备 PFS,探索反应过程中诸多因素对反应的影响,寻求合理的制备条件;研究此产品应用于印染废水的处理过程中各种因素的影响和最佳处理条件,为产品推广应用提供依据.

## 1 聚合硫酸铁的制备

### 1.1 制备原理<sup>[2~4]</sup>

在酸性溶液中, $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化剂氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,如反应式(1);当溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度不足时, $\text{Fe}^{3+}$  就会发生部分水解,产生各种高价铁络离子,如反应式(2),同时其中  $\text{OH}^-$  又相互交联成为一个巨大的无机高分子化合物,如反应式(3). 即



由于  $\text{Fe}^{3+}$  水解产生结合不同数目  $\text{OH}^-$  的羟基络离子,因此 PFS 作为中性分子所需  $\text{SO}_4^{2-}$  数量

\* 本文 1995-06-28 收到

要少一些,即只有当溶液中 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t < 1.5$ (摩尔比)时,式(2),(3)的反应才能进行.

上述三个反应同存在于一个体系中,相互影响,相互促进. 式(1) 是氧化反应,速度较慢,控制着整个反应的进程,因此要加快反应速率,关键是找一种有效的无毒的氧化剂和催化剂,才能加快反应速率;式(2),(3) 的顺利进行,消耗了氧化产物  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,使式(1)的反应向右移动,因而  $\text{FeSO}_4$  不断被氧化直至反应完全.

1.2 制备方法

原料:  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 方法: 强氧化剂过氧化氢直接氧化法. 实验步骤: 将一定量的  $\text{FeSO}_4$  溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,加热搅拌使  $\text{FeSO}_4$  溶解,按化学计量数调整溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量,使  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t < 1.5$ ; 控制适宜温度加入氧化剂,此时反应激烈,溶液的颜色转变为红棕色,并放出热量;随着反应的进行,溶液的颜色逐渐加深,反应时间约为 2~4 h. 检测溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的质量分数(%),当 $[\text{Fe}^{2+}] < 0.2$  时,反应已达到要求,测全铁 $[\text{Fe}]_t$  质量分数( $W_{[\text{Fe}]_t}$ )、粘度( $\eta$ )、碱化度( $B$ )、pH 值和密度( $\rho$ ).

2 实验结果与讨论

2.1 产品性能指标比较

我们所研制的产品是一种具有一定粘度的液体(外观为红棕色),其性能指标与文献值<sup>[5]</sup> 比较见表 1.

表 1 聚合硫酸铁产品主要性能(质量)指标比较

主 要 指 标	本 文 产 品	文 献 值	
		一 等 品	合 格 品
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} (20^\circ\text{C})$	1.45~1.55	$\geq 1.45$	$\geq 1.33$
$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} (20^\circ\text{C})$	10.7~12.1	11.0~13.0	
$W_{[\text{Fe}]_t}/(\%)$	11.7	$\geq 11.0$	$\geq 9.0$
$W_{\text{Fe}^{2+}}/(\%)$	0.10~0.20	$\leq 0.10$	$\leq 0.20$
pH (原液)	~0.72	0.5~1.0	
$B/(\%)$	12.65~14.94	$\geq 12.00$	$\geq 8.00$

2.2 影响氧化反应完全程度的主要因素

(1) 氧化剂用量. 氧化剂用量对产品质量指标有决定性影响. 当氧化剂加入量不足时,溶液中仍含有较多的  $\text{Fe}^{2+}$ ,说明氧化反应不完全;若加入过量氧化剂,这固然可以保证氧化反应的完全程度,但却引起药品的不必要浪费. 经过试验,我们认为氧化剂的用量为化学计量数的 150%~200%较为适宜.

(2) 氧化剂加入速度. 氧化剂的滴加速度也直接影响到反应的完全程度. 加入速度较慢,尽管有利于物料的充分接触,氧化反应的进行,但反应完全所需时间太长,不利于工业生产上的要求,从经济上来说也是不合理的;但若滴加速度过快,氧化剂有可能来不及与物料充分接触反应就分解掉,起不到氧化剂的氧化作用. 因此,本实验控制氧化剂的滴加速度为  $1.0 \sim 1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  所得效果较好.

(3) 反应温度的影响. 温度的高低对反应速率有很大的影响. 温度低一些,反应速率慢,完成全部反应所需时间过长,这在生产上是不利的. 但是,温度过高,一方面会引起氧化剂部

分分解,使得氧化剂量不足,不利于反应的进行;另一方面反应温度高也需要增加一些设施的投入,增加费用支出,也会使能源产生不必要的浪费. 经过实验,我们确定的温度范围为 30~60 °C.

(4) 溶液 pH 值的影响. 在酸性介质中,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0.77(\text{V})$ ,  $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1.77(\text{V})$  所以在酸性溶液中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  能把  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ . 但若溶液 pH 值过低,也是不利于氧化反应的进行. 经过试验,我们认为 pH 值在 0.5~1.0 之间较为合适.

### 2.3 影响产品碱化度的主要因素

碱化度表示羟基( $-\text{OH}$ )在物质分子中所占的比例,是控制产品质量的关键,对 PFS 的混凝效果有决定性影响. 产品碱化度较高,混凝效果也较好;若碱化度过高,不仅 PFS 在制备过程中会产生沉淀,且产品放置过程稳定性也会降低,甚至失去部分絮凝能力,所以碱化度的控制对产品质量极为重要.

(1)  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t$  比值的影响. 为获得碱式硫酸铁,必须使  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t < 1.5$ , 氧化反应生成的  $\text{Fe}^{3+}$  才能部分水解形成碱式盐. 这个比值是通过加入浓硫酸量的多少来调整的,太高或太低都不利于 PFS 的生成. 通过实验,我们认为  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t$  的比值在 1.25~1.35 之间较为合适.

(2) 溶液 pH 值的影响. 体系 pH 值不同,  $\text{Fe}^{3+}$  的水解反应速度和最终水解产物也不相同(图 1)<sup>[7]</sup>. 从图 1 可见,要获得高价多核铁络离子,溶液的 pH 值应控制低一些. 实验发现,随着溶液 pH 值的增大, PFS 产品碱化度也相应增大,但碱化度过大时,产品稳定性较差,容易解析出黄色沉淀物; pH 值降低,溶液酸度随之增大,尽管此时产品较为稳定,但测出产品的碱化度又较小,不易达到质量要求. 所以,我们

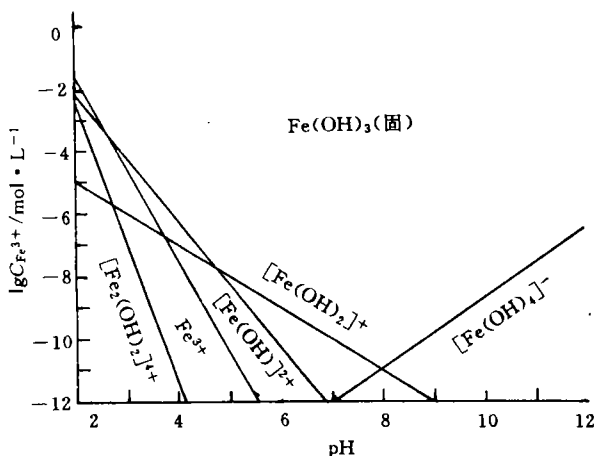


图 1  $\text{Fe}^{3+}$  水解产物浓度与 pH 关系

认为溶液的 pH 值在 0.5~1.0 之间较为合适.

另外,产品的粘度也主要受温度和  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}]_t$  比值的影响.

## 3 PFS 产品在印染废水处理中的应用

本试验以泉州鲤耀化学品的印染废水为治理对象,其主要成分为生产过程中所用的染料和助剂. 废水性质: 色度约 1 250 倍,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值约为  $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 久置有异臭.

### 3.1 试验方法

取 1 000 ml 废水置于烧杯中,调整废水的 pH 值. 在搅拌速度为  $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,加入 PFS 产品,搅拌 1 min,静置沉淀 20~30 min,取上层清液进行分析.

### 3.2 影响废水处理的因素

(1) PFS 投加量( $V_{\text{PFS}}$ )对废水处理效果的影响. 从图 2 可见,随着 PFS 投加量(每升废水

中所投加的毫升量)的增加,废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率( $d$ )及脱色率( $k$ )也随着提高;投加到一定量后, $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 和色度去除率反而下降.这是由于 PFS 过量时,水解产生的多核络离子虽然增多,但不能无限增加交联架桥的机会,架桥作用所必须的粒子表面吸附活性点少了,架桥变得困难.同时,又会由于粒子间的相互排斥而出现分散稳定现象.

(2) 体系 pH 值对废水处理效果的影响.从图 3 可见,体系 pH 值在 5~11 范围内, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率可以达到 70%以上,在 pH 值 5~9 范围内,色度去除率达 80%以上,最高可达 98%.

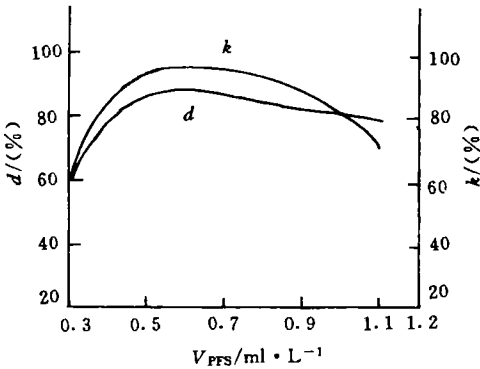


图 2 PFS 投加量对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和脱色率的影响

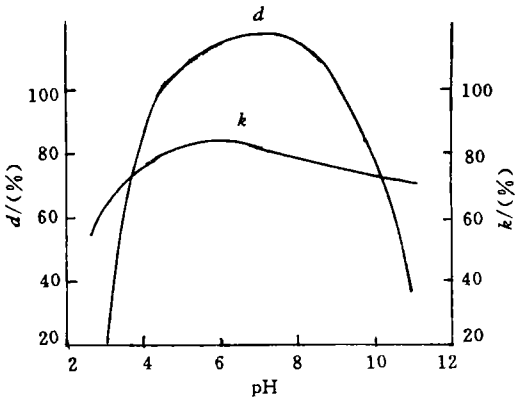


图 3 体系 pH 值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和脱色率的影响

(3) 搅拌时间对废水处理效果的影响.从图 4 可见,搅拌时间为 1~3 min 时,废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率可达 85%以上,脱色率也达到 96%,但随着搅拌时间的延长,两者都呈现下降的趋势.

一般认为,废水处理的混凝过程可分为两个阶段.第一阶段是混合,此时要求进行强烈搅拌,使混凝剂迅速地与水混合,并进行水解和缩聚反应,形成微絮粒.第二阶段是絮凝阶段,微絮粒进一步聚集,形成尺寸较大的絮凝体自水体中分离出来.若此时继续进行强烈搅拌,反而会使生成的絮凝体破碎,不利于絮凝沉淀的进行.因此,从实验中我们得出,搅拌速度为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,搅拌时间 1~3 min,静置沉淀 20~30 min,可得较好的处理效果.

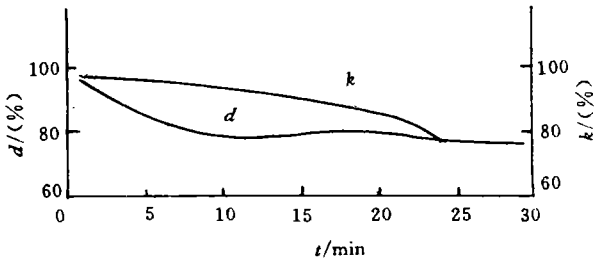


图 4 搅拌时间( $t$ )与  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率和脱色率的关系

### 3.3 试验结果

综合各影响因素,我们认为 PFS 处理印染废水的适宜条件为:投药量:0.5~0.7 mL PFS/L 废水;体系 pH 值:5~9;投药方式:电动搅拌一次性投入;搅拌时间:1~3 min,静置 20~30 min. 处理结果见表 2.

表 2 聚合硫酸铁处理印染废水结果

处理前后 废 水	$\text{COD}_{\text{Cr}}$		脱 色		pH	浊 度
	COD 值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$d/(\%)$	色度/倍	$k/(\%)$		
处理前废水	1 000		1 250		7~14	25
处理后废水	130	87	53	95.7	6~8	~0

从表 2 中可见,废水处理后的各项指标,符合国家 GB8978-88 规定的纺织、印染工业废水排放控制指标(表 3)。

## 4 结束语

(1) 本工艺采用强氧化剂直接氧化法制备聚合硫酸铁,具有工艺简单,反应条件易于控制,反应时间短,产品质量好等特点。

(2) 本产品应用于印染废水的处理获得良好的效果,其脱色率达到 90% 以上,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率也在 80% 以上,处理后废水 pH 值在 6~8 之间,达到排放标准。而且投药量少,絮凝颗粒大,沉淀速度快,适应范围较广,操作方便。

(3) 处理费用低,用本产品处理印染废水药剂费用约为  $1.1 \sim 1.5 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ ; 目前该厂用碱式  $\text{AlCl}_3$  处理废水的费用约为  $1.5 \sim 1.8 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ ,而且难于达到排放标准。因此,本产品是一种具有开发应用前景的混凝剂。

## 参 考 文 献

- 1 化工部天津化工研究院,天津第一发电厂. 聚铁凝聚剂在发电厂水处理中的工业性试用. 工业水处理, 1983, (3): 13~15
- 2 余锡宾. 新型水处理混凝剂聚合硫酸铁. 化工时刊, 1991, (10): 31~32
- 3 郑士忠. 固体聚合硫酸铁的合成及基本性能研究. 净水技术, 1994, (2): 15~18
- 4 李凤亭. 混凝剂聚合硫酸铁反应机理的探讨. 给水排水, 1994, (8): 39~40
- 5 邵维仁. 聚合硫酸铁产品的质量检验. 工业水处理, 1994, (1): 30~32
- 6 路琼华. 工科无机化学. 上海: 华东化工学院出版社, 1988. 318~320
- 7 马青山. 絮凝化学和絮凝剂. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 53~55
- 8 北京环境科学学会. 工业企业环境保护手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 181~182

## Preparation of Polymerized Ferri Sulfate and Its Application

Hong Jinde

(Dept. of Chem. & Biochem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** For preparing polymerized ferri sulfate, the author describes principle and method of direct oxidation by strong oxidizer; and discusses the effects of various factors in reaction on oxidation reaction and product properties. The product has been applied to wastewater disposal in textile printing with good results.

**Keywords** polymerized ferri sulfate, direct oxidation, wastewater disposal