

影响聚合硫酸铁盐基度的因数分析

洪金德 朱 钰

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 进行双氧水直接氧化法制备聚合硫酸铁的实验, 研究反应温度、反应时间、硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度的比、总铁浓度和静置熟化时间等对聚合硫酸铁盐基度的影响。结果表明, 在反应温度为 50℃、反应时间为 2~3 h、硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度的比为 1.25~1.35、铁的浓度为 0.1 kg·L⁻¹、静置熟化 48 h 时, 聚合硫酸铁盐基度可稳定在 11% 以上, 反应 0.5 h 后, 加入质量分数为 0.8% 的助聚剂绿矾, 则盐基度可达 14% 以上。

关键词 聚合硫酸铁, 盐基度, 双氧水, 絮凝性能

中图分类号 TQ 314.24

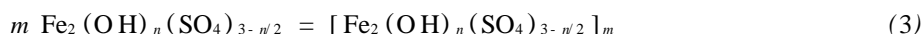
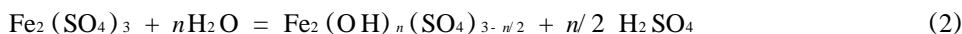
文献标识码 A

无机高分子水处理剂聚合硫酸铁(PFS)的制备方法很多, 既可以用强氧化剂(如 NaClO, KClO₃, H₂O₂, MnO₂, HNO₃ 等)直接氧化, 将亚铁离子氧化为三价铁离子, 再经水解聚合静置熟化制得聚合硫酸铁; 也可以在催化剂(如 NaNO₂)作用下, 利用空气或氧气作氧化剂将亚铁离子氧化, 同样经过水解聚合得到聚合硫酸铁。聚合硫酸铁絮凝性能主要取决于两个因素——含铁量和盐基度。在一定铁浓度的条件下, 盐基度越高, 絮凝性能越好; 但盐基度过高, 稳定性又会下降。因此, 控制适宜的盐基度就成为改善聚合硫酸铁聚合硫酸铁质量的重要途径之一。本实验以 H₂O₂ 作为氧化剂, 考察不同条件对聚合硫酸铁盐基度的影响。

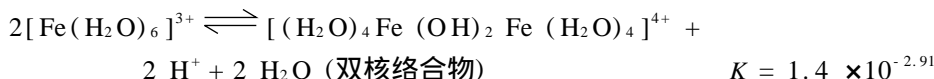
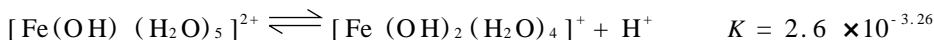
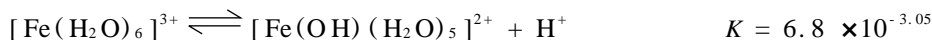
1 实验部分

1.1 制备原理

在酸性溶液中, 二价铁离子被氧化为三价铁离子, 而当溶液中硫酸根浓度不足时, 三价铁离子部分水解, 生成各种高价铁络离子, 在一定条件下聚合得到聚合硫酸铁。其各反应方程式^[1]如下:



上述 3 个反应同存在与一个体系中, 互相影响, 互相促进, 其中反应(1)是氧化反应, 速度较慢, 控制着整个反应的过程。在水溶液中, 三价铁离子以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在, 在水溶液中发生水解反应。其反应式^[2]如下:



由于 Fe^{3+} 水解程度大, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 仅能存在于酸性较强的溶液中。铁的水解反应方程式表明, 溶液的酸性越弱, Fe^{3+} 水解程度越高, 越容易形成各种羟基铁()离子, 进而生成比双核络合物更高的络合物。这意味着反应(2), (3)相当程度上受溶液酸性的影响。

收稿日期 2006-04-17

作者简介 洪金德(1944-), 女, 教授, 主要从事无机高分子絮凝剂的研究。E-mail: hjd@hqu.edu.cn

1.2 聚合硫酸铁的制备

将绿矾溶解于 100 mL 水中,控制原料液中铁的浓度为 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$,调整溶液中硫酸浓度,使得硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度的比值(k)小于 1.5. 控制不同温度,不断搅拌并加入足量氧化剂,随着反应的进行,溶液颜色逐步加深,随时检测溶液中亚铁离子质量分数. 待亚铁离子质量分数降至 0.2% 以下,测定盐基度(B). 实验使用的主要仪器有恒温水浴箱,PHS-3C 精密酸度计,BS2105 电子天平;主要原料有绿矾,浓硫酸,过氧化氢.

1.3 盐基度的测定^[3]

盐基度 B 测定的核心是掩蔽铁,实验采用氟化钾作掩蔽剂,用氢氧化钠标准溶液滴定. 称取约 1.5 g 聚合硫酸铁试样,准确加入 25 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液,再加入 20 mL 煮沸后冷却的蒸馏水,盖上表面皿. 在室温下放置 10 min,加 10 mL 的 $0.5 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化钾溶液,摇匀,随后滴加 5 滴 $0.01 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞指示剂,立即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色为终点. 同时,用煮沸后冷却的蒸馏水作空白试验. 盐基度 B 的计算公式为

$$B = [(V_0 - V) \cdot C \times 0.01862 / m \cdot X] \times 100.$$

上式中, V_0 为空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积, V 为试样测定消耗氢氧化钠标准溶液的体积, C 为氢氧化钠标准溶液浓度, m 为聚合硫酸铁试样的质量, X 为试样中三价铁的质量分数.

2 不同反应条件对聚合硫酸铁盐基度的影响

2.1 硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度的比值

在硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度的比值(k)小于 1.5 的条件下,氧化反应生成的 Fe^{3+} 部分水解形成碱式盐,在适宜条件下进而聚合形成聚合硫酸铁. k 值太高或太低都不利于聚合硫酸铁的生成. 实验结果表明,在其他条件不变的情况下,当 k 值分别为 1.20,1.30,1.35,1.40 和 1.45 时,聚合硫酸铁的盐基度 B (%) 分别为 21.86,16.43,13.43,10.57 和 8.65. 由此可知,随着 k 值逐渐增大,盐基度呈下降趋势. 这说明随着溶液中 SO_4^{2-} 浓度的增加,生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的几率增加, Fe^{3+} 水解倾向降低,聚合硫酸铁盐基度也随之降低. 考虑到聚合硫酸铁稳定性的要求,本实验 k 值取 1.25 ~ 1.35.

2.2 反应温度

对于大多数化学反应来说,当反应物浓度不变时,加热能提高反应速率. 实验结果表明,在其他条件不变的情况下,当反应温度(°C)分别为 24.5,30.0,35.0,40.0,50.0 和 60.0 时,聚合硫酸铁的盐基度 B (%) 分别为 7.70,8.75,9.49,10.37,11.44 和 11.65. 由此可知,聚合硫酸铁盐基度随反应温度的升高而升高,当反应温度升至 50 °C 时,聚合硫酸铁的盐基度已达到较高水平,继续升温盐基度变化幅度不大. 由于本实验为放热反应,若温度过高,一方面会引起氧化剂部分分解,为了达到同样的效果,必将增加氧化剂用量;另一方面,温度高也会使聚合硫酸铁发生分解产生沉淀,降低絮凝能力. 综合考虑,反应温度控制为 50 °C 左右较适宜.

2.3 反应时间

利用硫酸亚铁制备聚合硫酸铁,经历了氧化、水解、聚合等一系列过程,而其中二价铁离子氧化为三价铁离子的速度较慢,控制着整个反应进程,反应时间越长,氧化、聚合反应越完全. 实验结果表明,在其他条件不变的情况下,当反应时间(min)分别为 30,60,90,120,180 和 240 时,聚合硫酸铁的盐基度(%) 分别为 3.86,6.52,7.66,10.71,13.02 和 13.10. 由此可知,聚合硫酸铁盐基度随着反应时间的延长而升高,至 180 min 时,溶液中已检测不出 Fe^{2+} ,且聚合硫酸铁溶液的盐基度处于比较高的水平. 说明此时二价铁离子已经氧化完全,三价铁离子的水解、聚合也较为充分. 继续增加反应时间,盐基度变化不大,因此反应时间控制在 180 min.

2.4 原料液浓度

实验结果表明,在其他条件不变的情况下,在原料液浓度($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$,以原料液中总铁浓度计)分别为 0.08,0.01,0.12 和 0.14 时,聚合硫酸铁的盐基度(%) 分别为 13.16,13.02,10.35 和 8.81. 由此可知,原料液浓度的增高,可使制得聚合硫酸铁中铁的浓度容易达到质量要求. 原料浓度的高低影响着氧化反应速度的快慢,原料浓度高,氧化反应速度则快,当然水解与聚合速度也快,造成絮凝体聚合生成

碱式硫酸铁沉淀而沉降下来,导致盐基度下降.溶液中铁浓度不同时,得到的聚合硫酸铁盐基度也不同.随铁浓度的增加,聚合硫酸铁盐基度呈下降趋势.从盐基度与全铁浓度标准考虑,确定原料液中铁的浓度为 $0.01 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 较适宜.

2.5 静置熟化时间

在上述各最佳条件下,将制得聚合硫酸铁静置熟化,当静置熟化时间(h)分别为 0,24,48 和 72 时,聚合硫酸铁的盐基度(%)分别为 13.02,12.23,11.83 和 11.83.由此可知,随着聚合硫酸铁静置熟化的时间越长,盐基度呈下降的趋势,但总体下降幅度不是很大;存放 48 h 后,其盐基度已基本趋于稳定.因此,在分析聚合硫酸铁的盐基度时,反应结束就马上分析会造成结果略微偏高,存放 48 h 后可基本达到稳定.这是由于水解聚合反应并非瞬间完成,在相当时间内,溶液均处于非平衡介稳状态.在此熟化期内,随着反应进行,水解产物形态组成也不断变化,溶液 pH 值也相应变化,因而出现盐基度随时间发生变化的现象^[4].

2.6 助聚剂

在其他条件不变情况下,反应 0.5 h 后加入助聚剂(本实验的助聚剂采用绿矾),当绿矾质量分数(%)分别为 0,0.4,0.6,0.8 和 1.0 时,聚合硫酸铁的盐基度(%)分别为 13.02,13.29,13.38,14.05 和 13.60.由此可知,在反应 0.5 h 后加入绿矾,聚合硫酸铁盐基度随绿矾质量分数的增加而提高.当绿矾的质量分数为 0.8 % 时,聚合硫酸铁盐基度升高至 14 % 以上,但继续增加绿矾的质量分数,聚合硫酸铁盐基度出现下降趋势.这是由于助聚剂的吸附架桥作用,加快了 Fe^{3+} 向最终存在形态转化,并增加了羟基络合物的结合强度所致.理论上,助聚剂加入量不足时,其作用发挥不出来,故盐基度增大不明显;但如果加入量太多时,由于对溶液中羟基络合物吸附架桥作用增大使其结构变大、重叠或相互排斥,使离子间的碰撞聚合机会减少,阻止了羟基络合物进一步结合羟基,反而可能降低盐基度^[5].

3 结束语

本实验采用双氧水直接氧化法制取聚合硫酸铁,硫酸根离子浓度与三价铁离子浓度比值为 1.25 ~ 1.35,反应温度为 50°C ,反应时间为 2 ~ 3 h,铁的浓度为 $0.10 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,制备聚合硫酸铁盐基度较高.反应 0.5 h 后,加入质量分数为 0.8 % 的助聚剂绿矾,聚合硫酸铁盐基度可提高至 14 %;静置熟化 48 h,聚合硫酸铁盐基度趋于稳定.

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发展[J].环境污染治理技术与设备,2000,1(5):21~27
- 2 大连理工大学无机化学教研室.无机化学[M].北京:高等教育出版社,2003.551~552
- 3 常 青.水处理絮凝学[J].北京:化学工业出版社,2003.113~114
- 4 汤鸿霄.无机高分子絮凝剂的基础研究[J].环境科学,1990,9(3):1~12
- 5 诸爱士,张良全,黄校华,等.助聚剂对聚合硫酸铁盐基度影响研究[J].化学工程与工艺,2002,18(2):180~183

Experimental Study on Factors Effecting Alkalization Degree of PFS

Hong Jinde Zhu Yu

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract In the preparation of H_2O_2 direct oxidizing PFS, the major factors effecting alkalization degree of the polymerized ferric sulphate (PFS) were investigated. Experimental results show that such as, reaction temperature, reaction time, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$, ferric content, resting period, assistfloculant can all influence the alkalization degree of product. Under suitable conditions: the reaction temperature is 50°C , reaction time is 2 ~ 3 h, $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$ is 1.25 ~ 1.35, ferric content is $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, after reaction time is 0.5 h, about 0.8 % of quantity of ferrous sulfates assistfloculant is added in them, alkalization degree can be stabilized above 14 % when product is placed with 48 h.

Keywords polymerized ferric sulphate, alkalization degree, H_2O_2 , flocculation performance