

文章编号: 1000- 5463(2003) 02- 0071- 05

聚合硫酸铁合成试验研究

方建章¹, 黄少斌²

(1. 华南师范大学化学系, 广东广州 510631; 2. 华南理工大学应用化学系, 广东广州 510640)

摘要: 对所制备的聚合硫酸铁的性能进行测试分析, 并对制备过程中各种影响因素进行了实验研究, 结果表明, 在制备过程中加入助催化剂碘化钾, 能有效地降低亚硝酸钠的用量, 缩短反应时间, 本研究工艺简单, 具有一定的应用价值。

关键词: 聚合硫酸铁; 催化剂; 制备

中图分类号: X705 文献标识码: A

STUDY ON THE SYNTHESIS OF PFS AND ITS SYNTHESIS ENVIRONMENT

FANG Jian- zhang¹, HUANG Shao- bin²

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;

2. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The synthesis of PFS and its synthesis environment are investigated. The result shows that the addition of KI catalyst during the synthesis course can reduce the dosage of Na_2NO_2 and synthesis time. The synthesis process is simple and valuable.

Key words: PFS; catalyst; synthesis

无机高分子絮凝剂是一类新型的水处理药剂。近年来, 研制和应用聚合铝、聚合铁、聚合硅及各种复合型絮凝剂成为热点^[1, 2], 无机高分子絮凝剂的品种已逐步系列化, 有数十种专利。其中应用最广的无机絮凝剂有铁盐和铝盐两大类。聚合硫酸铁(PFS)是一种盐基性高价无机高分子絮凝剂, 主要用于废水处理。聚合硫酸铁在废水处理中具有用量少、杂质(COD、色度、浊度等)去除率高、腐蚀性小、适用pH值和温度范围广以及其混凝絮团沉淀速度快和脱水性能优良等特点, 这些特点是一般铁盐和铝盐所不具有的。

在PFS的合成过程中^[3~6], 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 转化为PFS有3个反应同时存在。在3个反应中氧化反应是起决定作用的步骤, 如果用强氧化剂直接氧化, 反应速度快, 但用量大、成本高、不利于工业生产。而用空气或氧气作为氧化剂, 由于动力学的原因, Fe^{2+} 在酸性条件下氧化为 Fe^{3+} 的过程十分缓慢。因此, 催化剂的研究和应用是很有意义的。80年代PFS问世以来, 国内专家学者如张民权等^[7~9]对催化剂的研究和应用作了许多工作, 提出了一种尚未公开的催化剂, 其用量为总质量的2.5%, 反应时间跨度数小时。

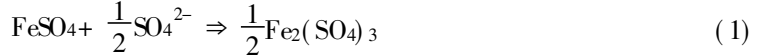
本文在PFS的合成工艺流程的基础上, 选择碘化钾(KI)为助催化剂, 使 NaNO_2 的用量进一

步降低,反应时间进一步缩短,减低了 NaNO_2 的残留量,并已将产品用于陶瓷废水、钢铁废水和造纸废水的混凝处理,证实其有好的应用性能和优点.

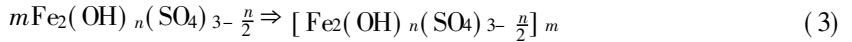
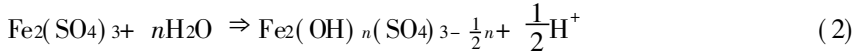
1 试验方法

1.1 制备原理

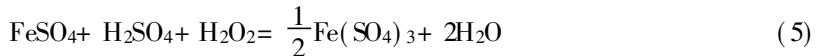
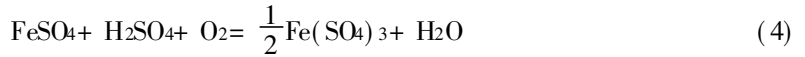
硫酸亚铁在硫酸溶液中可被氧化为硫酸铁,其反应式如下:



如果反应体系中的硫酸根的量不足,则氧化后水中的氢氧根将取代硫酸根而产生大量的铁络离子 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$,而络合的铁离子又通过其中的氢氧根互相交联,形成一个巨大的无机高分子化合物——聚合硫酸铁,反应式如下:



从反应式(1)的计量关系可知,只有当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 比总 $[\text{Fe}]$ 的比值小于 1.50 时,才可以形成碱式硫酸铁,并使其后的反应(2)和(3)得以连贯地进行下去,生成聚合硫酸铁.从上述 3 个反应式可知,二价亚铁的氧化是起始反应,也是最关键的一步.二价亚铁的氧化方法很多,如用氧化剂 H_2O_2 、 NaClO_3 、 MnO_2 等氧化,或在催化剂存在下用空气进行氧化.本文分别用 H_2O_2 和空气作为氧化剂在高浓度硫酸亚铁和硫酸溶液中进行氧化反应,其反应式分别如下:



反应中溶液的酸度也是一个非常重要的条件.从上述反应式(2)可知,酸度太高和太低都不利于生成质量稳定的聚合硫酸铁.就国内外对聚合硫酸铁制备的文献而言,含铁质量需在 160 g/L 以上,相应的酸度控制在 pH 值为 0~1 范围内.

1.2 制备方法

本文分别用 H_2O_2 和空气作为氧化剂在催化剂 NaNO_2 、或催化剂 NaNO_2 和助催化剂 KI 存在下,来研制聚合硫酸铁.反应皆采用 500 mL 的三口烧瓶,在三口烧瓶中加入计量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸,使反应体系中硫酸根与总铁摩尔浓度之比为 1:30.试验中采用 H_2O_2 为催化剂的氧化法,不需要通空气来制备聚合硫酸铁,其它采用亚硝酸钠为催化剂的反应体系,皆在反应过程中采用空气氧化法,在三口烧瓶中通入过量的空气,作为氧化剂来制备聚合硫酸铁.

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对亚铁转化为高铁的速率

2.1.1 H_2O_2 氧化法制备聚合硫酸铁 采用 H_2O_2 氧化法来制备聚合硫酸铁,加 1.5 mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和计量的硫酸于三口烧瓶中,在 30 °C 冷水浴中恒温,电动搅拌,将质量分数为 30% 的 H_2O_2 用分液漏斗以 2.5 mL/min 的速度均匀地滴加入内,反应为放热反应,每隔 10 min 测定

亚铁和总铁的浓度, 计算出三价铁的质量分数, 反应至测不出亚铁为止, 反应时间为 60 min, 反应数据见表 1 中样品 1, 亚铁转化为高铁的速率(见图 1)。

表 1 聚合硫酸铁样品性能

测试项目	样品 1	样品 2	样品 3
氧化剂	H ₂ O ₂	空气	空气
催化剂	无	NaNO ₂	NaNO ₂ + KI
密度/(g·cm ⁻³)	1.42	1.43	1.46
$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	157	163	164
$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	< 1	< 1	< 1
粘度/(mPa·s)	13	14	15P
聚合度	0.8	0.7	0.7
pH 值	< 1.0	< 1.0	< 1.0

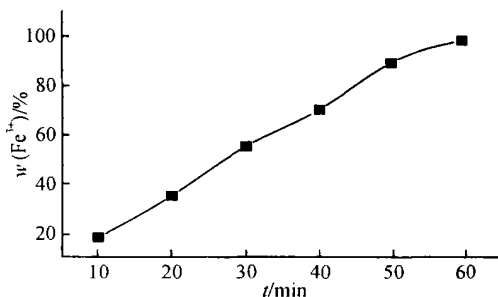


图 1 H₂O₂ 作氧化剂亚铁氧化为高铁的质量分数

2.1.2 空气氧化法制备聚合硫酸铁 用亚硝酸钠为催化剂来制备聚合硫酸铁, 加 1.5 mol 的 FeSO₄·7H₂O 和计量的硫酸于三口烧瓶中, 在 60℃ 恒温水浴中进行, 通入空气, 将亚硝酸钠以 1 g/h 的速度, 用分液漏斗均匀的滴入, 每隔 1 h 测定溶液中亚铁和总铁的浓度, 计算出三价铁的质量分数, 反应至测不出亚铁为止, 反应时间为 16 h, 反应数据见表 1 中样品 2, 亚铁转化为高铁的速率见图 2, (如在 50℃ 恒温水浴中进行, 则反应时间大大增加, 反应数据在此不作描述)。

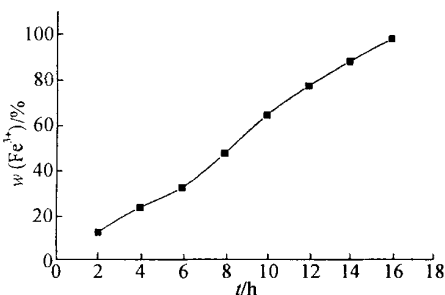


图 2 亚硝酸钠作催化剂亚铁氧化为高铁的质量分数

用亚硝酸钠为催化剂以及用碘化钾为助催化剂来制备聚合硫酸铁, 加 1.5 mol 的 FeSO₄·7H₂O 和计量的硫酸于三口烧瓶中, 因加入助催化剂后, 反应体系的反应温度可在较低状况下进行, 因此反应在 50℃ 恒温水浴中进行, 反应时将亚硝酸钠和碘化钾分别以 1 g/h 和 0.35 g/h 的速度用分液漏斗均匀地同时滴加入内, 每隔 1 h 测定溶液中亚铁和总铁的浓度, 计算出三价铁的质量分数, 反应至测不出亚铁为止, 反应数据见表 1 中样品 3, 亚铁转化为高铁的速率见图 3。

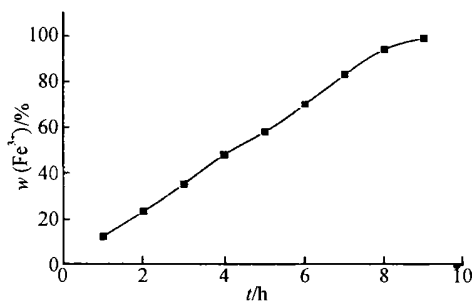


图 3 亚硝酸钠作催化剂碘化钾为助催化剂亚铁氧化为高铁的质量分数

2.1.3 聚合硫酸铁的性能测试及结果 表 1 中样品 1 为只用 H₂O₂ 为氧化剂来制备 PFS, 样品 2 为用空气为氧化剂, 用催化剂 NaNO₂ 来制备 PFS, 样品 3 为用空气为氧化剂, 用催化剂 NaNO₂ 和助催化剂 KI 来制备 PFS, 分别对其亚铁离子浓度、总铁浓度、聚合度、酸度、比重及粘度等几项性能指标进行了测定, 得到上述 3 种反应的试验数据(见表 1)。

从表 1 可见, 试制的 3 种产品, 性能指标相近, 在反应条件相近情况下, 所用催化剂的量不同。根据图 1、图 2 和图 3 的数据可看出, 以过氧化氢为氧化剂的反应速度最快, 1 h 就可以完

成,但消耗的过氧化氢约 150 mL,用量过大,不适合工业生产;而用亚硝酸钠作催化剂的反应体系,反应时间最长,用亚硝酸钠作催化剂和用碘化钾为助催化剂的反应体系,反应时间相对缩短,反应速率比不加助催化剂的速率成倍增加,亚硝酸钠的用量也大大的减少.

2.2 制备过程中其它因素的研究

2.2.1 催化剂用量对 Fe^{2+} 转化率的影响 研究催化剂用量对 Fe^{2+} 转化率的影响,用亚硝酸钠为催化剂以及用碘化钾为助催化剂来制备聚合硫酸铁,将亚硝酸钠配成质量浓度为 0.6、1.0 和 1.2 g/mL 的溶液,将碘化钾配成质量浓度为 0.028 g/mL 的溶液.反应时加 1 mol 的

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和计量的硫酸于三口烧瓶中,在 50℃ 恒温水浴中进行反应,将特定质量浓度的亚硝酸钠和碘化钾分别以 10 mL/h 的速度,用分液漏斗均匀地同时滴加入三口烧瓶,每隔 1 h 测定溶液中亚铁和总铁的质量浓度,计算出三价铁的质量分数,反应至测不出亚铁为止,催化剂用量对 Fe^{2+} 转化率的影响见图 4.

由图 4 知,在碘化钾的用量恒定情况下,亚硝酸钠投量过大或过小,皆不利于亚铁转化为三价铁,有一亚硝酸钠最佳投量.

2.2.2 助催化剂用量对 Fe^{2+} 转化率的影响

研究助催化剂碘化钾用量对 Fe^{2+} 转化率的影响,用亚硝酸钠为催化剂以及用碘化钾为助催化剂来制备聚合硫酸铁,将亚硝酸钠配成质量浓度为 1.0 g/mL 的溶液,将碘化钾配成质量浓度分别为 0、0.014、0.028 和 0.040 g/mL 的溶液,反应时加 1 mol 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和计量的硫酸于三口烧瓶中,在 50℃ 恒温水浴中进行反应,将特定质量浓度的亚硝酸钠和碘化钾分别以 10 mL/h 的速度,用分液漏斗均匀地同时滴加入三口烧瓶,每隔 1 h 测定溶液中亚铁和总铁的浓度,计算出三价铁的质量分数,反应至测不出亚铁为止,计算每小时亚铁的平均转化率见图 5.

由图 5 可知 KI 的浓度对亚铁转化速率的影响,也存在一最佳值.

2.2.3 反应温度对 Fe^{2+} 转化速率、产品粘度和聚合度的影响 研究反应温度对 Fe^{2+} 转化速率、产品粘度和聚合度的影响,因亚硝酸钠的催化作用实际上是气体 NO 的作用,因此反应温度是一重要的条件.使用亚硝酸钠和碘化钾的质量浓度分别为 1.0 g/mL 和 0.028 g/mL,反应时加 1 mol 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和计量

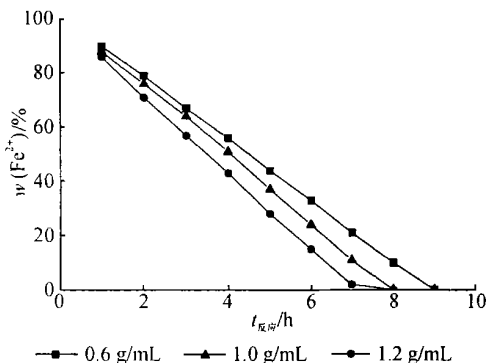


图 4 催化剂用量对 Fe^{2+} 转化率的影响

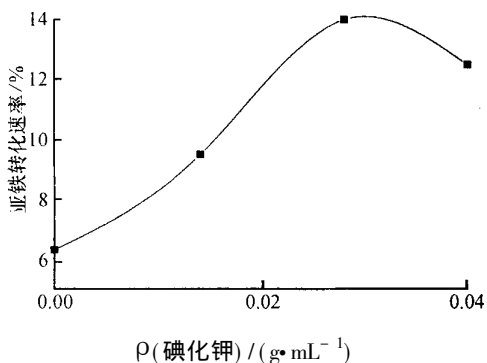


图 5 助催化剂 KI 的质量浓度对亚铁转化速率的影响

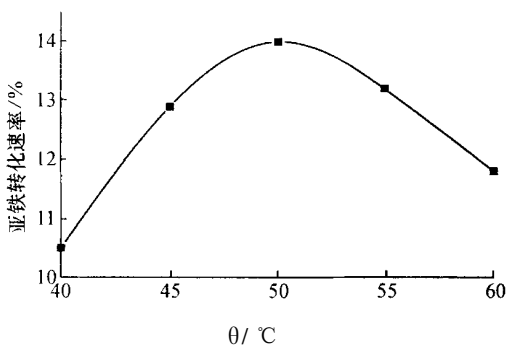


图 6 反应温度(θ)与亚铁的平均转化速率的关系

的硫酸于三口烧瓶中,在恒温水浴中进行反应,将特定质量浓度的亚硝酸钠和碘化钾分别以 10 mL/h 的速度,用分液漏斗均匀地同时滴加入三口烧瓶,反应至测不出亚铁为止,计算完成反应后,亚铁平均每小时的转化速率见图 6,反应温度与产品粘度的关系见图 7,反应温度与产品聚合度的关系见图 8.

由图 6 可知,温度在 50℃ 的时候 Fe^{2+} 的氧化速率最快,温度的升高和降低都不利于亚铁转化为三价铁.由图 7 和图 8 可知,温度的升高有利于粘度的提高,不利于聚合反应的进行,随着温度的升高,聚合度呈下降的趋势,因此选择 50℃ 为反应温度是较为适宜的.

3 结论

加入助催化剂碘化钾 KI,有利于加速聚合硫酸铁 PFS 的合成,使催化剂亚硝酸钠投加量大大减少, Fe^{2+} 的氧化速率比传统的方法提高 2~3 倍.

在碘化钾的用量恒定情况下,亚硝酸钠投量过大或过小,皆不利于亚铁转化为三价铁,存在一亚硝酸钠投量最佳值.

温度在一定程度上的升高有利于粘度的提高,不利于聚合反应的进行,亚铁转化为三价铁也存在一最佳温度值.

参考文献:

- [1] 屈雪如,杨宝田,金革. 聚合硫酸铁絮凝剂处理印染水试验研究[J]. 辽宁化工, 1985(4): 41-45.
- [2] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的几点新认识[J]. 工业水处理, 1997, 17(4): 1-4.
- [3] 杨炳良,裴贞庭,李梅君. 利用副产硫酸亚铁和废酸合成新型混凝剂-聚合硫酸铁的研究[J]. 净水技术, 1986(3): 15-18.
- [4] 百玉兴,刘群,李杨. 聚合硫酸铁合成中催化剂的研究[J]. 工业水处理, 1996, 16(2): 9-11.
- [5] 李小江. 聚合硫酸铁生产新工艺[J]. 工业废水处理, 1995, 15(1): 5-6.
- [6] 王富琼,王贞茹. 碱式氯化铝的分析[J]. 武汉化工, 1985(3): 20-30.
- [7] 王季忠,夏季春. 净水厂聚铁的合成应用及与硫酸铝的使用比较[J]. 净水技术, 1997, 4: 32-33.
- [8] 张民权,莫炳禄,聂荫福. 聚合硫酸铁(PFS)生产新工艺的研究[J]. 工业水处理, 1994, 16(1): 23-25.
- [9] 李明玉,袁金芳,唐启红,等. 聚合硫酸铁的制备及在造纸废水处理中的应用[J]. 化学研究, 2000, 11(1): 29-31.

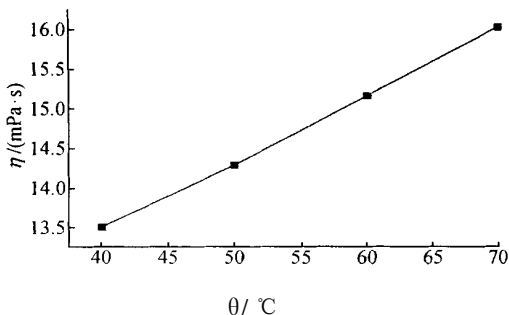


图 7 反应温度(θ)与产品粘度(η)的关系

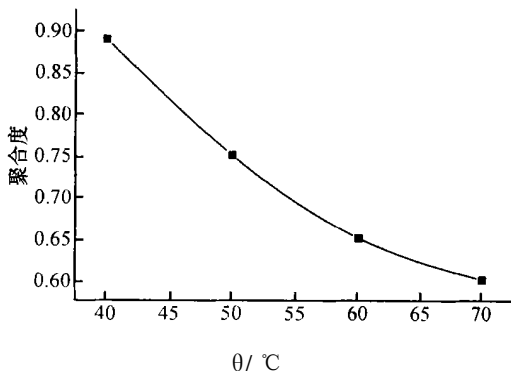


图 8 反应温度(θ)与聚合度的关系