

# 利用钛白生产中的副产物制备聚合硫酸铁

龙腾锐<sup>1</sup>, 郑怀礼<sup>2</sup>, 舒型武<sup>2</sup>

(1. 重庆大学(B区)城建环境学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学(B区)化学化工学院, 重庆 400045)

[摘要] 以化工厂钛白副产物七水硫酸亚铁为原料, 用过氧化氢作氧化剂, 合成了絮凝剂聚合硫酸铁。研究表明: 硫酸亚铁与过氧化氢的摩尔比达到 10.6 时, 硫酸亚铁可完全被氧化; 硫酸亚铁与浓硫酸的摩尔比为 10.4 时, 制取的聚合硫酸铁可获得较高的碱化度。通过对产品絮凝性能的研究发现, 自制聚合硫酸铁对人工模拟水样有较高的除浊率, 与阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂配合使用, 可达到相同的除浊效果, 且投药量显著减少。

[关键词] 絮凝剂; 聚合硫酸铁; 副产物硫酸亚铁; 综合利用

[中图分类号] X781 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2002)01-0049-03

钛白(学名二氧化钛)除作为高档白色颜料广泛用于涂料行业外, 还广泛用于现代工业、农业、国防等方面, 其社会需求量和出口创汇额逐年上升。目前, 我国大约有 100 多家钛白生产单位, 总设计生产能力超过 100 kt/a, 实际产量接近 70 kt/a。国内钛白粉厂绝大部分都采用硫酸法工艺, 每生成 1 t 钛白粉产生副产物七水硫酸亚铁(铁矾,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 3 t 左右, 按粗略估计, 全国钛白粉厂每年至少产生 200 kt 以上的副产物七水硫酸亚铁<sup>[1]</sup>, 除少量用作净水剂、肥料和饲料添加剂外, 绝大部分被当作废品处理或长期堆放, 任其流失, 这既浪费资源, 又污染环境。因此, 用钛白粉副产物七水硫酸亚铁来合成用途广泛的絮凝剂, 其意义深远。

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

试验用试剂: 钛白粉副产物七水硫酸亚铁, 取自重庆新华钛白化工厂, 其中七水硫酸亚铁的质量分数为 90% 左右; 30% (质量分数, 下同) 的过氧化氢; 98% (体积分数, 下同) 的浓硫酸; 商品阳离子高分子 CPF-110; 商品聚合硫酸铁(云阳精细化工厂产, 固态); 其他试剂均为分析纯。

试验用仪器: HI-4 型多位磁力搅拌机(深圳天南海北实业有限公司产); JJ-4 型六联电动搅拌机(江苏金坛中大仪器厂产)。

### 1.2 主要分析方法

碱化度(B), 表示羟基( $\text{OH}^-$ ) 在物质分子中所占的比例, 它是关系到产品稳定性及混凝性的重要技术指标, 测定方法见参考文献[2]。

$$B = \frac{[\text{OH}^-]}{3[\text{Fe}^{3+}]} \times 100\%$$

浊度是采用浊度仪结合硅藻土目视比色法测定。

### 1.3 聚合硫酸铁的制备

#### 1.3.1 聚合硫酸铁的制备原理

在工业生产中, 聚合硫酸铁常常是在催化剂作用下用空气或氧气氧化硫酸亚铁, 在实验室则常常采用强氧化剂(如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaClO}$ 、 $\text{KClO}_3$ ) 直接氧化<sup>[3]</sup>。为了试验的方便, 我们选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂来直接氧化硫酸亚铁, 再经水解、聚合可制成一定碱化度的聚合硫酸铁。

#### 1.3.2 聚合硫酸铁的制备方法

取一定量的硫酸亚铁, 加蒸馏水溶解, 根据硫酸亚铁的量加入 98% 的浓硫酸和 30% 的过氧化氢, 反应约 0.5 h, 即得红棕色粘稠状产品。

### 1.4 混凝搅拌试验方法

取 3 g 干燥的硅藻土, 置于 20 L 自来水中, 作

[收稿日期] 2001-04-19

[基金项目] 重庆市应用基础研究基金项目(渝科委计[1999]43)

[作者简介] 龙腾锐(1939—), 湖南省新邵市人, 重庆大学城建环境学院教授, 博士生导师, 主要研究方向为市政环境。

为模拟水样(浊度为 135 度),往 1000 mL 烧杯中加入一定量的混凝剂,进行快速搅拌(300 r/min)约 0.5 min,然后进行中速搅拌(100 r/min)约 1 min,再进行慢速搅拌(60 r/min)约 3 min,静置沉降 5 min,最后于上清液液面下约 2 cm 处取液测定浊度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 氧化剂用量

把过氧化氢加入到硫酸亚铁溶液中,会发生以下 2 个反应:



由于第 1 个反应放出大量的热,因此第 2 个反应不可避免地要消耗一部分过氧化氢。为此,氧化过程采用在低温下将过氧化氢慢慢地滴入,溶液的颜色逐渐加深。经过多次试验发现,当硫酸亚铁与过氧化氢的摩尔比为 10.6 时,生成的红棕色液体的颜色不再加深,说明硫酸亚铁已完全被氧化。

### 2.2 硫酸亚铁与浓硫酸摩尔比对聚合硫酸铁碱化度的影响

碱化度是聚合硫酸铁的重要质量指标,直接决定产品的化学结构形态和一些特性,而影响碱化度的关键又在于酸度的控制。通常用来表示酸度的方式有 3 种,即  $n(\text{Fe}^{3+}) : n(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $n(\text{H}^+) : n(\text{FeSO}_4)$ ,  $n(\text{FeSO}_4) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ <sup>[4]</sup>, 其中,  $n$  为物质的量的法定符号。而最常用的为  $n(\text{FeSO}_4) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , 即  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。我们选用  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  来表示酸度,考察其对聚合硫酸铁碱化度的影响。 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  对聚合硫酸铁碱化度影响的试验结果列于表 1。

表 1 酸度对聚合硫酸铁碱化度的影响

$n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	碱化度, %
10.30	11.5
10.35	11.7
10.40	13.1
10.45	12.2

由表 1 可知,用本法合成聚合硫酸铁,  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  在 10.35 至 10.45 之间时可获得较高的碱

化度。制取聚合硫酸铁,  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4)$  可取 10.40。

### 2.3 自制聚合硫酸铁和其他絮凝剂处理模拟水样的比较

用自制的聚合硫酸铁、副产物硫酸亚铁和商品聚合硫酸铁分别对模拟水样进行絮凝试验,考察其投加量对水样絮凝效果的影响,结果见图 1、图 2 和图 3。

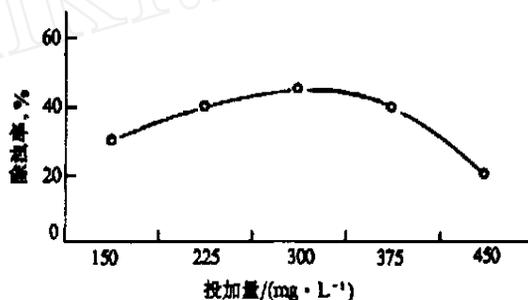


图 1 硫酸亚铁投加量与除浊率的关系

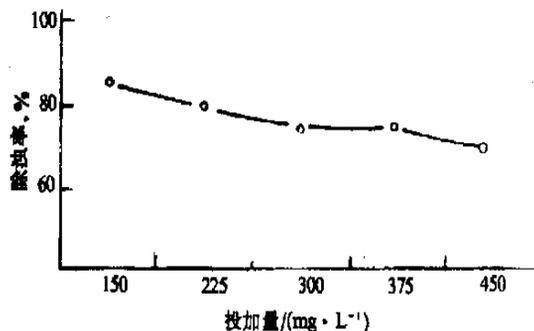


图 2 商品聚合硫酸铁投加量与除浊率的关系

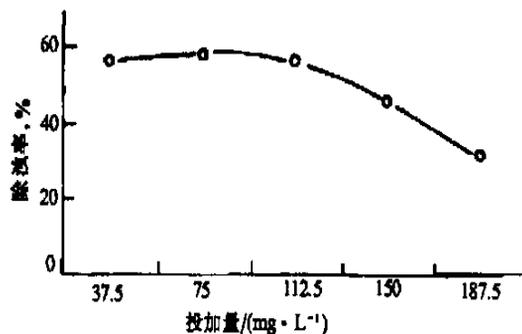


图 3 自制聚合硫酸铁投加量与除浊率的关系

由图 1 可见,硫酸亚铁的投加量为 300 mg/L 时,除浊效果最佳,但除浊率仅为 45%。由图 2 可见,商品聚合硫酸铁的投加量为 150 mg/L 时,除浊率也只能达到 85%。由图 3 可以看出,自制聚合硫酸铁的絮凝效果明显优于硫酸亚铁,投加量为 75 mg/L 时,除浊率即可达到 98% 以上。试验过程中发现,用硫酸亚铁处理后的水样浑浊,分层缓慢,静置 30 min 矾花仍难以沉降;用商品聚合硫酸铁处理后的水样中形成的矾花体积大,产生的污泥多,对后续处理工艺造成困难;用自制聚合硫酸铁处理后的水样分层快,上层液清亮,形成的矾花体积小而密实。说明自制聚合硫酸铁的絮凝性能大大优于副产物硫酸亚铁,同时也优于商品聚合硫酸铁。

#### 2.4 自制聚合硫酸铁与阳离子高分子配合使用情况

将自制聚合硫酸铁与阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂配合使用进行絮凝试验,结果表明,在自制聚合硫酸铁中加入少量阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂,聚合硫酸铁的投加量则大大减少,而除浊率基本不变,也即达到相同的除浊效果时其投药量仅为单一使用聚合硫酸铁投加量的一半;加入阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂后,絮体的沉降速度也比单一使用聚合硫酸铁的加快。分析原因,沉降速度快主要是因为阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂的网捕架桥功能较聚合硫酸铁强。因此,在处理实际废水时,自制聚合硫酸铁和少量阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂配合使用,可以大大减少投药量。

### 3 效益

以重庆新华钛白化工厂为例,该厂每年约产生

700 t 副产物七水硫酸亚铁,绝大部分以 200 元/t 作为废品卖掉,少量任其流失。如果把其用来生产用途广泛的聚合硫酸铁絮凝剂,以全铁的质量分数为 12% 计算,则可生产液态聚合硫酸铁 5000 t,其市场价为 800 元/t 以上,除掉其他的原料、运行及管理费,仍可带来巨大的经济效益,同时又可保护环境。

### 4 结论

a) 用生产钛白的副产物七水硫酸亚铁为原料制备聚合硫酸铁,既能变废为宝,又能保护环境。硫酸亚铁与过氧化氢的摩尔比达到 10.6 时,硫酸亚铁可完全被氧化;硫酸亚铁与浓硫酸的摩尔比为 10.40 时,制取的聚合硫酸铁的碱化度较高。

b) 自制聚合硫酸铁的絮凝效果明显优于硫酸亚铁和云阳精细化工厂生产的商品固态聚合硫酸铁,对人工模拟硅藻土水样表现出良好的絮凝效果。

c) 自制聚合硫酸铁和阳离子高分子 CPF-110 絮凝剂配合使用,达到相同的除浊效果时投药量仅为单一使用聚合硫酸铁投加量的一半。

#### 参考文献

- 1 谢海云. 钛白生产中废酸和硫酸亚铁综合利用及产品开  
发[J]. 昆明理工大学报, 2000, 25(4): 10~14
- 2 邵维仁. 聚合硫酸铁产品质量检验[J]. 工业水处理,  
1994, 14(1): 30~32
- 3 郑怀礼. 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): 21~28
- 4 林齐平. 聚合硫酸铁的开发与应用[J]. 工业水处理,  
1994, 14(2): 10~12

## Preparation of Polyferric Sulfate from By-product in Titanium Dioxide Production

Long Tengru<sup>1</sup>, Zheng Huaili<sup>2</sup>, Shu Xingwu<sup>2</sup>

(1. Faculty of Urban Construction & Environment, Chongqing University (B Region), Chongqing 400045, China; 2. Faculty of Chemistry and Chemical Technology (B Region), Chongqing University, Chongqing 400045, China)

## 分析与检测

微波消解法测定农药  
废水中的总磷

葛飞,易晨俞,戴友芝  
(湘潭大学 环境工程系,湖南 湘潭 411105)

[摘要] 介绍了一种测定农药废水中总磷的新的预处理方法——微波消解法。其消解时间从传统法的 40 min 缩短到 8 min,精确度和准确度与传统的消解法相比无显著性差异。

[关键词] 微波消解;测定;总磷;农药废水

[分类号] TU991.2 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2002)01-0052-03

传统方法测定废水中的总磷,样品的预处理多采用硝酸-高氯酸加热消解或过硫酸钾高压锅消解<sup>[1,2]</sup>,这两种方法均存在消解时间长、操作繁琐、需谨慎等缺点,不适宜进行样品的大批量测定。笔者在进行光催化氧化处理农药废水的研究中,采用了一种新的微波消解法进行样品的预处理。试验表明,由于微波消解直接向样品释放能量,从而使消解效率大大提高,消解一个样品的时间从传统法的 40 min 缩短至 8 min,并可 1 次进行 6 个样品的消解。同时,微波消解法测定总磷的精密度和准确度较好,与过硫酸钾高压锅消解法相比,方法无显著性差异。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

试验用仪器:722 S 分光光度计,MS-3 型微波消解 COD 测定仪,聚四氟乙烯密封消解罐,50 mL 比色管。

试验用试剂:5% (质量分数) 过硫酸钾,10% (质

量分数) 抗坏血酸。

### 1.2 标准溶液的配制

钼酸铵溶液:溶解 13 g 钼酸铵于 100 mL 水中,溶解 0.35 g 酒石酸于 100 mL 水中,在不断搅拌下将钼酸铵溶液缓慢地加入到 300 mL (1+1) 硫酸中,再加入酒石酸溶液,混合均匀。将此溶液贮存于棕色瓶中,放入冰箱中保存。

磷标准溶液:准确称取 110 下干燥 2 h 的磷酸二氢钾 0.2197 g,用水溶解并加入 5 mL (1+1) 硫酸,定容至 1000 mL 容量瓶中。此标准溶液中磷的质量浓度为 50.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

磷标准使用液:移取 10 mL 磷标准溶液至 250 mL 容量瓶中,定容,待用。此标准溶液中磷的质量浓度为 2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### 1.3 测定步骤

#### 1.3.1 消解

[收稿日期] 2001-04-12

[作者简介] 葛飞(1971—),女,湖南省湘潭市人,湘潭大学讲师,主要从事环境监测的教学。

**Abstract:** A polyferric sulfate flocculant has been prepared using ferric alum, the by-product in titanium dioxide production, as raw material and hydrogen peroxide as oxidant. The results show that when the molar ratio of ferric alum to hydrogen peroxide is 10.6, ferric alum can be completely oxidized; when the molar ratio of ferric alum to concentrated sulfuric acid is 10.4, the polyferric sulfate flocculant has higher basicity. The study on the products flocculating performance shows that it has a higher removal rate of turbidity for simulated water; and has the same effect when used together with cationic polymer flocculant, reducing significantly its dosage.

**Key words:** flocculant; polyferric sulfate; by-product; ferric alum; comprehensive utilization