

聚合硫酸铁的制备及改性研究进展

张瑛洁¹, 杨 榕¹, 曹天静¹, 李大鹏¹, 徐淑芬¹, 廖 霞¹, 马 军²

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林市 132012; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,
城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 黑龙江哈尔滨 150090)

[摘要] 聚合硫酸铁是一种铁系无机高分子絮凝剂, 具有良好的絮凝和吸附作用, 广泛用于饮用水、生活污水和工业废水的处理中。综述了聚合硫酸铁的制备方法和特点, 以及改性聚合硫酸铁的研究现状与发展趋势。

[关键词] 聚合硫酸铁; 改性; 絮凝; 水处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)09-0011-04

Research progress in the preparation and modification of polyferric sulfate

Zhang Yingjie¹, Yang Rong¹, Cao Tianjing¹, Li Dapeng¹, Xu Shufen¹, Liao Xia¹, Ma Jun²

(1. School of Chemical Engineering, Northeast University of Electric Power, Jilin 132012, China;

2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Polyferric sulfate (PFS), a kind of ferric-salt inorganic polymer flocculant, has good flocculation and adsorption capacities. It has widely been used for the treatment of drinking water, sanitary sewage and industrial wastewater. The preparation and characteristics of PFS, and research status and development trend of modified PFS are summarized.

Key words: polyferric sulfate; modification; flocculation; water treatment

聚合硫酸铁(PFS)是一种新型无机高分子絮凝剂, 具有水解速度快、絮凝体密度大、pH 适用范围广、对设备腐蚀性小、生产成本低等特点。PFS 中和悬浮颗粒电荷的能力很强, 比表面积大、吸附能力强, 能很好地去除水中的悬浮物、微生物、有机物、硫化物、重金属离子等杂质, 且脱色、除臭、破乳及污泥脱水等功能较强, 广泛应用于工业水、城市污水和饮用水的处理中。

聚合硫酸铁在水中存在着多种形态的铁络合离子, 如 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 等。它们以—OH 架桥形成多核络合离子, 这些多核络合离子能与水以任意比例互溶, 发挥电性中和、吸附架桥作用^[1], 使胶体微粒集聚, 压缩胶粒的双电层, 降低其 Zeta 电位, 使胶体颗粒脱稳, 相互碰撞而黏结进而形成絮状沉淀, 由于沉淀的表面积达 200~1 000 m²/g, 具有很强的吸附能力^[2], 优于其他铁盐或

铝盐絮凝剂。笔者对聚合硫酸铁的制备方法及其改性研究进行简要介绍。

1 制备原理

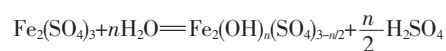
二价铁离子在酸性条件下, 经催化氧化、水解、聚合三步反应, 可制得聚合硫酸铁:

(1) 氧化反应(慢反应)



氧化反应控制着整个反应过程, 其目的是将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。氧化反应中只有控制 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)<1:2$ ^[3], 硫酸亚铁才能被氧化为硫酸铁。

(2) 水解反应(快反应)

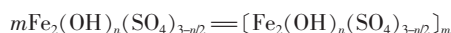


当整个反应体系中硫酸根数量不足时, 氧化后的三价铁离子会发生水解, 生成高价羟基铁络离子,

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50978067); 国家科技支撑计划(2006BAJ08B05); 水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002, 2009ZX07424-005, 2009ZX07424-006); 东北电力大学博士科研启动基金(BSJXM-200904)

同时羟基相互交联,形成聚合硫酸铁。

(3) 聚合反应(快反应)



水解和聚合反应的顺利进行,消耗了氧化反应的产物 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,使氧化反应的平衡向右移动, FeSO_4 不断被氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,直至反应完全。由于三价铁离子水解产生了羟基铁络离子,因此 PFS 作为中性分子所需的硫酸根量要少一些。

制备聚合硫酸铁的原料来源很广,大多容易获得,价格低廉。可采用工业废渣和废酸作原料,如硫酸亚铁、四氧化三铁、废铁屑、钢铁酸洗废液、钛白粉生产废料、绿矾和亚铁盐溶液等;还可用铁矿石进行制备,如赤铁矿、菱铁矿、磁铁矿、硫铁矿烧渣等。其中以硫酸亚铁为原料的生产工艺简单、成品杂质少,生产出的 PFS 重金属离子含量少,可用于饮用水处理^[4]。

2 氧化方法

氧化反应是聚合硫酸铁制备过程的关键步骤,现就氧化方法进行介绍。按照氧化方式的不同,可分为直接氧化法、催化氧化法、生物氧化法和其他氧化法。

2.1 直接氧化法

该法制备聚合硫酸铁时主要采用某种强氧化剂,在酸性溶液中将二价铁氧化为三价铁。此方法的工艺路线较简单、反应速度快、对设备要求不高、产品质量好、一次性投资少,多用于工业生产。直接氧化法所用氧化剂有 H_2O_2 、 HNO_3 、 KClO_3 或 NaClO_3 、 NaClO 、 MnO_2 、 Cl_2 、 O_2 、高锰酸钾等,根据氧化剂类型可分为 H_2O_2 氧化法、 HNO_3 氧化法、 $\text{KClO}_3/\text{NaClO}_3$ 氧化法和 NaClO 氧化法等。

H_2O_2 氧化法不会将其他离子引入反应体系中,制得的 PFS 杂质含量少、稳定性高,但在有光或痕量金属离子(Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等)存在时易被催化分解,成本较高,且只能生产液体聚合硫酸铁。胡成松等^[5]在常温常压下,以 H_2O_2 为氧化剂、钛白粉厂副产品硫酸亚铁为原料制得聚合硫酸铁,所制 PFS 的稳定性好、品质高。

HNO_3 氧化法利用 HNO_3 的强氧化性,缩短了反应周期,产品质量好,而且反应过程中释放的 NO_2 还可继续参与氧化,但需增加尾气处理装置,否则易污染环境。高磊红等^[6]以 HNO_3 为氧化剂制备了 PFS,操作性与混凝效果好,稳定性在 5 个月以上。

将制得的 PFS 与硫酸铁、硫酸铝进行比较,发现 PFS 在去除浊度、COD 和色度方面都有明显优势。

$\text{KClO}_3/\text{NaClO}_3$ 氧化法工艺简单、设备投资少、产品稳定,可用于生产固体聚合硫酸铁^[7],但产物中有残留的 Cl^- 和 ClO_3^- ,不宜用于饮用水处理,且 KClO_3 价格较贵,限制了其大规模工业生产。

NaClO 氧化法采用的 NaClO 为碱性氧化剂,稳定性不佳,制得的 PFS 稳定性差,不宜长期贮存。在制备过程中,为达到酸性条件需添加大量 H_2SO_4 ,增加了成本;且副反应生成的氯气只有部分参加氧化反应,仍需后续处理,难以实现工业化。

直接氧化法由于使用了昂贵的氧化剂,反应速度加快,反应进行得更彻底,但同时成本也较高。加之部分氧化剂会引进残留物,须增加后处理工艺,增加了费用,工业化生产难度大。

2.2 催化氧化法

在催化剂的作用下,以空气或氧气为氧化剂将亚铁离子氧化为铁离子,再经水解和聚合获得聚合硫酸铁的方法为催化氧化法。此方法生产成本相对较低,在实际生产中应用较广,但需在较高的温度和反应压力下进行,反应时间长,且为脱去反应过程中产生的大量氮氧化物气体,需要安装废气净化装置。常用催化剂主要为氮氧化物,如 NaNO_2 、 HNO_3 等。反应在气液两相间进行,催化剂投入量较大。对于 NaNO_2 催化剂,由于其本身具有致癌作用,且投加量大,产品中亚硝酸根离子容易超标,限制了其在饮用水处理中的应用。

向群等^[8]以亚硝酸钠为催化剂,用空气或氧气氧化硫酸亚铁,制得品质稳定的聚合硫酸铁,反应中助催化剂碘化钠的加入大大提高了反应速率,缩短了反应时间,减少了催化剂用量。阮复昌等^[9]在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下、高压反应釜中以硝酸为催化剂制备了 PFS,并考察了温度、压力、催化剂、硫酸用量等因素对反应速率和产品质量的影响。研究表明最佳温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.2\sim 0.3\text{ MPa}$ 、催化剂质量分数为 2.0% 、硫酸浓度为 $0.75\sim 0.78\text{ mol/L}$ 。有研究者研制了一种利用氮氧化物催化机理生产聚合硫酸铁的装置。将氮氧化物与酸性硫酸亚铁溶液通过喷射器分散在填充氧气的循环管内,使气液充分接触并吸收,提高了反应速率^[10]。

2.3 生物氧化法

生物氧化法以工业硫酸亚铁或硫铁矿为原料,在室温下通入空气作氧化剂,加入营养物质和微生物

物在需氧反应器内进行生物催化反应,并用 H_2SO_4 调节 pH 以达到优化控制。 FeSO_4 在微生物作用下经氧化、水解、聚合反应得到生物聚合硫酸铁。关晓辉等^[11]研制了一种新型高效生物聚合硫酸铁絮凝剂,以氧化亚铁硫杆菌为主的混合细菌作生物催化剂,考察了其聚合形态及除浊性能。实验结果表明硫铁的物质的量之比为 1.3、pH=1.4 时,除浊效果最佳。姜国芳等^[12]采用浸矿微生物氧化亚铁硫杆菌在室温下制备了 PFS,其对高岭土悬浊液和城市生活污水的除浊率均高达 95%。

此方法可在常温常压下实现清洁生产,操作方便、成本低,产品盐基度高、酸度低,所含微生物可提高活性泥渣的活性,处理效果好。产品的除浊、除有机物性能好,形成的矾花密实、沉降速度快。缺点是产品中的亚铁离子含量较高,影响净水效果。

2.4 其他氧化法

2.4.1 一步氧化法

一步法是近年来发展较快的聚合硫酸铁制备方法^[13]。先将氧化剂(H_2O_2 、 KClO_3 或 KMnO_4)溶于非酸性含钾溶液中,然后在一定温度下将氧化剂溶液加入到一定浓度的酸性 FeSO_4 溶液中进行反应,最终制得固体 PFS。该法可在常压下反应,无需专门反应釜;避免使用 H_2SO_4 等强酸性物质,减轻了设备腐蚀;设备利用率高,无有毒有害气体生成,具有良好的社会效益,前景广阔。

2.4.2 两步氧化法

两步氧化法是催化氧化法与直接氧化法的结合。以空气作氧化剂,将一定量的工业副产品 FeSO_4 及废酸在 65℃ 下反应 3 h,降温至 40℃ 时加入 NaNO_2 继续反应、熟化,再加入适量聚丙烯酰胺,静置可得红褐色 PFS^[14]。采用两步法生产 PFS 时需准确控制原料的物质的量比并判断反应进行的程度,以确保产品具有良好的絮凝性能和稳定性。

2.4.3 部分氧化法

该法是将三价铁矿石或废渣用硫酸溶解,加入 FeSO_4 调节盐基度,用强氧化剂将原料中的 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ,得到棕红色的液体 PFS。由于使用了含三价铁的矿石或废渣,可减少氧化剂用量,降低生产成本,但利用 FeSO_4 调节盐基度会导致 PFS 的盐基度难于控制。制得的液体 PFS 铁质量分数高达 14% 以上,通过蒸发浓缩可得到固体 PFS^[15]。

2.4.4 微波法

将微波技术应用于聚合硫酸铁制备工艺中,可

诱导硫铁矿烧渣酸浸液部分还原,然后氧化聚合制备聚合硫酸铁。该方法将还原工艺所需的反应时间缩短到 35~45 min,降低了能耗,解决了现有还原工艺设备体积大、聚合过程中传热不均导致产品质量不稳定的问题^[16]。

3 聚合硫酸铁的改性

在聚合硫酸铁的基础上加入少量改性剂,改变或调整酸的组成和配比,在硫酸铁分子簇的网络结构中引入某些活性基团取代硫酸根离子,可制备出综合性能优于普通聚合硫酸铁的改性聚合硫酸铁。

改性聚合硫酸铁是对传统聚合硫酸铁的优化和提高,其性能主要取决于总铁含量和盐基度。盐基度越高,其分子聚合度就越大,形成的羟基络合物具有更多的电荷和更大的表面积,絮凝性能也随之提高。改性 PFS 可广泛用于工业用水、饮用水、污水处理系统中。与传统的聚合硫酸铁相比,其水解速度快、絮凝体密度大、沉降迅速,能够有效去除水中的有机物、悬浮物及金属离子等,在除浊、脱色、抗菌、破乳方面也有明显效果。根据改性物质的不同,可将聚合硫酸铁改性分为以下几类:

3.1 无机离子改性

无机离子的引入可以增加絮凝剂的聚合度和盐基度。在聚合硫酸铁中引入 Cl^- 可显著提高絮凝效果,加药量少,去除 COD 和浊度效果良好^[17]。刘峙嵘等^[18]在 PFS 中引入磷酸根离子,合成了一种新型无机高分子净水剂用于处理印染废水,对 COD、 S^{2-} 、色度和浊度的去除率较高。

有研究表明,多种离子的复配也可以提高 PFS 的絮凝性能。马晓鸥等^[19]在复合絮凝剂聚硅酸硫酸铁中引入硼,抑制了硅酸分子间因羟基缩水而产生的凝胶现象,制备出具有特殊带状结构的新型絮凝剂。与 PFS 和 PFSS 相比,该絮凝剂的除浊、脱色、除 COD 性能均有所提高。

3.2 有机高分子改性

无机高分子絮凝剂存在分子质量低、用量大、后处理困难等缺点,且对胶体物质的吸附能力差;而有机高分子价格高、最佳投药范围窄、残余药剂具有毒性,将这两者结合起来进行改性,能达到取长补短、增强絮凝效果、扩大应用领域的目的。

刘立华等^[20]用高分子有机物与 PFS 制备了复合絮凝剂,并从分子结构和溶剂化的角度探讨了复配稳定机理。熊绪杰等^[21]用乙酸制得改性 PFS,提高

了盐基度,能有效去除印染废水的色度。

3.3 自制改性剂改性

阮复昌等^[22]通过试验配制出高效改性剂 CP-2,并开发了制备高盐基度改性 PFS 的新工艺,提高了改性 PFS 的稳定性。张心亚等^[23]在 PFS 中加入少量自制 MPT 改性剂,减缓了酸度对反应过程的影响,促进 Fe^{3+} 快速生成多羟基铁络合物,从而提高 PFS 的盐基度和反应速率。诸爱士等^[24]采用助聚剂大幅提高了产品的盐基度,且产品的全铁含量基本不变。

4 结论及展望

聚合硫酸铁具有很强的除浊、脱色、去除有机污染物及重金属的能力,且生产原料廉价易得,生产方法多样,发展前景广阔。但其同时也存在着原料利用率低、能耗高、反应周期长、投资大、生产效率低、后处理工序复杂等不足。因此,在今后的研究中应对 PFS 的制备机理进行深入系统地研究,并通过改性引入活性官能团,增强 PFS 的絮凝效果,使 PFS 的应用更加广泛。

[参考文献]

- [1] 潘碌亭,吴锦峰. 聚合硫酸铁制备技术的研究与进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 1-5.
- [2] 马育莲,赵竞中,黄锦玲,等. 聚合硫酸铁的合成与应用[J]. 天津城市建设学院学报, 1997, 3(2): 56-60.
- [3] 张清一,庞翠玲,欧阳欢. 聚合硫酸铁合成及影响因素的研究[J]. 四川有色金属, 2007(4): 53-56.
- [4] 陈辅君,李风亭,杜锡荣. 聚合硫酸铁的合成研究[J]. 中国给水排水, 1995, 11(1): 42-44.
- [5] 胡成松,唐金斌,陶冠红. 聚合硫酸铁合成新工艺[J]. 应用化工, 2004, 33(2): 55-56.
- [6] 高磊红,王未肖,高淑娥,等. 聚合硫酸铁的制备与应用[J]. 河北化工, 2002(5): 19-20.
- [7] 张学才,宋晓敏,沈学全,等. 固相反应制备固体聚合硫酸铁[J]. 安徽理工大学学报:自然科学版, 2004, 24(3): 65-68.
- [8] 向群,陈明亮,吴华秀. 聚合硫酸铁的制备[J]. 化工时刊, 2004,

18(1): 57-58.

- [9] 阮复昌,郑冀鲁,莫炳禄. 聚合硫酸铁的合成试验[J]. 化工学报, 2001, 52(1): 24-27.
- [10] 李风亭. 国外氮氧化物催化法合成聚合铁新工艺[J]. 工业水处理, 1998, 18(5): 9-10.
- [11] 关晓辉,王磊,马啸飞,等. 改性生物聚合硫酸铁的制备及其性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(32): 58-62.
- [12] 姜国芳,谢宗波,乐长高,等. 氧化亚铁硫杆菌制备聚合硫酸铁的工艺研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 66-69.
- [13] 汪多仁. 一步法制备固体聚合硫酸铁新工艺[J]. 化工环保, 1997, 17(4): 211-214.
- [14] 郑怀礼,龙腾锐,袁宗宣. 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.
- [15] 郑雅杰,龚竹青,刘兴渝,等. 部分氧化法制备聚合硫酸铁的方法: 中国, 1446752[P]. 2003-10-08.
- [16] 林大泽,张永德,王光辉,等. 微波技术用于硫铁矿烧渣酸浸液制备聚合硫酸铁工艺: 中国, 1948164[P]. 2007-04-18.
- [17] 卫艳新,许俊翠. 聚合氯硫酸铁絮凝剂处理城市生活污水的研究[J]. 安徽化工, 2007, 33(5): 56-57.
- [18] 刘峙嵘,王旭,韩国芹. 聚合磷硫酸铁的合成研究[J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 19-20.
- [19] 马晓鸥,康思琦,刘小军,等. 含硼聚硅酸硫酸铁混凝剂的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2000, 20(11): 42-44.
- [20] 刘立华,李菁. 有机高分子与聚合硫酸铁的复配特性[J]. 化学研究, 2006, 17(1): 56-60.
- [21] 熊绪杰,邹龙生. 改性聚合硫酸铁的制备及其在印染废水处理中的试验[J]. 应用化工, 2007, 36(1): 87-89.
- [22] 阮复昌,莫炳禄,公国庆,等. 改性聚合硫酸铁的合成研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(13): 289-293.
- [23] 张心亚,王海南,傅和青. 改性聚合硫酸铁的合成与性能[J]. 黄冈师范学院学报, 2000, 20(3): 30-34.
- [24] 诸爱士,吴盛林,来春伟,等. 聚合硫酸铁改性研究[J]. 实验室研究与探索, 2004, 23(2): 12-14.

[作者简介] 张瑛洁(1969—), 2009年毕业于哈尔滨工业大学,博士,教授。E-mail: zhangyingjiejl@yahoo.com.cn。通讯联系人: 马军, E-mail: majun@hit.edu.cn。

[收稿日期] 2011-07-20(修改稿)

• 国内外水处理技术信息 •

一种复合絮凝剂及其制备方法——伍钧,杨刚,薛永亮,等. CN 101717144

本发明公开了一种复合絮凝剂及其制备方法,该絮凝剂以聚硅酸铝铁与壳聚糖按质量比(0.5~1):1制得;所述聚硅酸铝铁中, $n(\text{Al}):n(\text{Fe})=1:1$ 、 $n(\text{Al}+\text{Fe}):n(\text{SiO}_2)=1:1$ 。将聚硅酸铝铁和壳聚糖按照适当比例复合可产生协同增效

作用,得到的复合絮凝剂具有性能稳定、储存性能好、使用方便等优点,明显优于现有的聚硅酸铝铁絮凝剂和壳聚糖絮凝剂。

(王月卿供稿)