

# 聚合铁盐絮凝剂的研究进展与发展趋势

刘立华 郑雅杰 龚竹青

(中南大学冶金物理化学研究所, 长沙 410083)

**摘要:** 聚合铁盐絮凝剂是一类优质高效的无机高分子絮凝剂, 在水处理领域有良好的应用前景。综述了聚合铁盐絮凝剂的合成原理与方法、基础理论研究进展及应用情况, 探讨了其存在的问题和发展趋势。指出聚合铁盐絮凝剂与多种阴、阳离子, 特别是与有机高分子絮凝剂复合改性是提高效能和拓展应用领域的必然途径。

**关键词:** 聚合铁盐; 絮凝剂; 合成原理与方法; 应用

中图分类号: TQ314.253; TU991.22

文献标识码: A

## Research progress and trend in polymeric ferric salt flocculants

LIU Li-hua, ZHENG Ya-jie, GONG Zhu-qing

(Metallurgical Physical Chemistry Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Polymeric ferric salt flocculants (PFS), a type of high efficient inorganic polymer ones, have good prospects in water treatment. The synthetic principles and methods, fundamental theory and application of PFS are summarized. Some problems and future trends are also discussed. It is pointed out that the composite modification made with varied cations or anions, especially with organic polymer flocculants is an necessarily way to enhance its efficiency and extend its application.

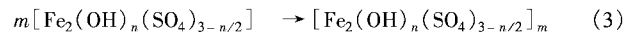
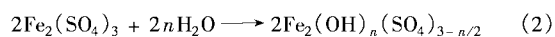
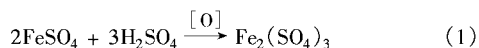
**Key words:** polymeric ferric salt; flocculant; synthetic principle and method; application

有机高分子絮凝剂价格昂贵, 且残存单体或分解产物可能有毒。目前普遍使用的铝盐絮凝剂存在铝毒及余铝后沉淀、低温除浊能力低等问题。而聚合铁盐絮凝剂以其产生的矾花大、絮体密实、沉降快、适用 pH 值范围广、耗量少、效果好、无毒、价格便宜等优点, 成为近年来水处理剂研究的热点。

## 1 合成原理与方法

聚合铁盐是铁盐水解过程的中间产物, 分子中羟铁摩尔比小于 3, 一般是由 O 或 OH 桥连接而成的六配位的铁的多核高聚物, 具有八面体结构, 相对分子质量为  $10^4 \sim 10^5$ 。其合成过程一般包括氧化、水解和聚合等 3 个主要的反应步骤。

以亚铁盐制备聚合硫酸铁 (PFS) 的氧化、水解和聚合反应的反应方程式如下<sup>[1]</sup>:



当  $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{Fe})$  控制在 1.5 以下时, 三价铁离子发生水解, 产生部分氢离子和各种羟基铁离子, 水解产生的氢离子在  $\text{Fe}^{2+}$  氧化过程中被消耗, 通过调整上述比值, 就可以制得所需盐基度的 PFS。一般反应的酸铁摩尔比宜控制在 0.25 ~ 0.35,  $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{Fe})$  在 1.25 ~ 1.35 为宜<sup>[2]</sup>。

### 1.1 氧化法

该法采用氧化剂将亚铁或铁氧化成三价铁。根据氧化过程是否加入催化剂, 又可分为直接氧化法和催化氧化法。

#### 1.1.1 直接氧化法

该法是通过强氧化剂氧化来制备三价铁。几种常见氧化剂制备聚合铁盐的方法见表 1。

从表 1 可知, 前 5 种方法均使用了强氧化剂, 成本高于空气氧化法, 且  $\text{HNO}_3$  和次氯酸盐法产生的有毒气体易造成二次污染; 而直接空气氧化法条件较苛刻, 因此在工业生产中难以普及。

表1 不同氧化剂氧化制备 PFS 方法的比较

氧化方法	制备要点	优点	缺点
过氧化氢氧化法 <sup>[3]</sup>	亚铁与硫酸混合,加热至50℃,缓慢加入H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,至亚铁全部转化为三价铁	反应速度快,亚铁氧化彻底;投资省,杂质少	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 昂贵,成本高,产品浓度低
次氯酸盐法 <sup>[4]</sup>	在一定酸铁比的溶液中加入次氯酸盐,把亚铁氧化成三价铁	反应迅速,亚铁氧化彻底	次氯酸盐价格高,有氯气产生,额外消耗硫酸,产品稳定性差
氯酸盐法 <sup>[5]</sup>	调节适宜的酸铁比,加入氯酸盐,氧化约0.5~1h	工艺简单,反应温和,容易控制,投资省,产品稳定性好	氯酸盐价格高,且带入大量的钾(钠)盐杂质,影响产品质量
氢氧化亚铁转换氧化法 <sup>[6]</sup>	亚铁以石灰或氨水中和成Fe(OH) <sub>2</sub> ,以H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 等氧化剂氧化成Fe(OH) <sub>3</sub> ,加入适量的硫酸,在80℃下反应1.5~2h	设备简单,操作简便,反应温和,成本低	有效铁含量较低,盐基度不高,消耗较多的酸和碱,产品稳定性差
HNO <sub>3</sub> 氧化法 <sup>[7]</sup>	将FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O在150℃下脱水,用HNO <sub>3</sub> 直接氧化制成固体	HNO <sub>3</sub> 价低,反应快,产品可用于工业废水和生活用水的处理	HNO <sub>3</sub> 用量大,伴随着氮氧化物的排出
直接空气氧化法 <sup>[8]</sup>	PFS亚铁在100~300℃的氧化炉中脱水成碱式硫酸铁,再与喷雾状H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 反应制成固体PFS	工艺简单,可直接制成固体产品	亚铁离子氧化率低,不溶物易超标

### 1.1.2 催化氧化法

鉴于直接氧化法存在上述缺点,工业上常加入催化剂,以廉价的空气或氧气作氧化剂生产PFS。据所加催化剂的种类,可将其分为以下几类:

#### (1) NaNO<sub>2</sub> 催化法

这是生产PFS的传统方法。其反应为气液反应,起氧化作用的物质是氮的氧化物,反应速率由气体吸收速率控制。增大气液相的接触面积,如采用雾化法或板式塔<sup>[9]</sup>,或增加反应体系的压力<sup>[2,10]</sup>,有助于提高反应的速率。

该法简单易行,反应条件温和,对设备要求不高,投资省;但氧化时间太长,NaNO<sub>2</sub>的价格高,用量大,产品盐基度较低,产生大量氮氧化物污染环境,且残留的NaNO<sub>2</sub>限制了它的应用范围。为此,已提出了许多改进措施,如加入助催化剂NaI<sup>[11]</sup>、改性剂CP-2<sup>[1]</sup>等提高催化剂的利用率,缩短反应时间,减少环境污染。

#### (2) MnO<sub>2</sub> 催化法<sup>[12]</sup>

将硫铁矿烧渣与质量分数为25%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混和,加入少量的MnO<sub>2</sub>,通入压缩空气,于(90±5)℃下反应25min,趁热过滤,混和液浓缩至相对密度为1.42~1.45,即得成品。

另外,还有采用硝酸催化氧化<sup>[13]</sup>等方法。因此,开发先进的工艺设备和高效低毒或无毒催化剂仍是聚合铁盐合成研究的一个方向和目标。

### 1.2 直接转化法

直接利用某种原料中的三价铁,在适当温度和

酸度下水解和聚合来合成PFS。但该法要求其中的亚铁含量很低或没有,否则产品达不到质量要求。如R. Bernhard等人<sup>[14]</sup>以硫铁矿矿灰为原料,将35%~45%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与矿灰(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为80%)在105~110℃下反应至90%~100%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>消耗掉,过滤除去剩余固体,滤液用水稀释至硫酸铁质量分数为40%~45%即得产品。

### 1.3 部分氧化法<sup>[15]</sup>

该法适用于原料中的铁大部分是三价的,但仍有少部分亚铁存在的原料体系,一般在 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}) < 0.3$ 时,盐基度难以达到10%以上。可充分利用已有的三价铁,节约氧化剂用量;且能在氧化亚铁时,消耗体系的H<sup>+</sup>,并可根据产品盐基度的要求,通过亚铁量来调节产品的盐基度。

### 1.4 胶体分散法<sup>[16]</sup>

合成PFS的关键在于控制好体系的酸度,可通过控制加酸量或加入部分碱来调节。笔者所在课题组把Fe(OH)<sub>3</sub>胶体作为碱分散到硫酸铁溶液中制备PFS。其过程是,以氨水等碱性物质与一部分硫酸铁制备新鲜的Fe(OH)<sub>3</sub>,在30~60℃不断搅拌下,加入到硫酸铁溶液中,反应2h即可制成一定盐基度的液态PFS。此法较好地解决了三价铁盐的获取与水解聚合的酸度矛盾,不会引入新的杂质,产品质量和稳定性也较好。

### 1.5 微生物法<sup>[17]</sup>

硫铁矿的主要成分FeS<sub>2</sub>先经自然氧化得到

FeSO<sub>4</sub>,再经氧化亚铁杆菌作用,生成三价铁,然后以其为氧化剂,将 FeS<sub>2</sub> 氧化成亚铁,生成的硫再经氧化硫酸杆菌转化为硫酸。如此构成一个循环反应过程,最终 FeS<sub>2</sub> 被氧化为 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,再经水解、聚合可制得 PFS。该法生产 PFS,原料丰富,生产设备简单,不需高温高压和催化剂,成本低;但产品中亚铁离子的含量较高,影响净水效果。

### 1.6 聚合铁盐絮凝剂的改性

为提高单一聚合铁盐聚合度、稳定性及净水效果等,对聚合铁盐进行复合改性成为新近研究的热点。一方面,可在合成时加入某种添加剂,使其插入聚合铁的分子网络中<sup>[17]</sup>或与之形成配合物<sup>[18]</sup>;另一方面,在铁盐体系中引入阳离子或阴离子,对聚合铁盐絮凝剂进行复合改性。包括以下 3 类:①加入 Al、Mg、Ca、Zn 等离子进行阳离子改性<sup>[19]</sup>,可以充分发挥各种盐类的优势和它们的协同增效作用;②加入阴离子,特别是高价阴离子,如硅酸根<sup>[20]</sup>,不仅可增加其聚合度,而且可能产生新的物种;③阴、阳离子都加入,形成阴阳离子复合改性体系<sup>[21]</sup>。复合改性一般可以预先分别羟基化聚合后再加以混合,也可以先混合再加以羟基化聚合。

## 2 基础理论研究进展

聚合铁盐絮凝剂的合成、工艺和应用开发研究已进行得相当广泛。但在合成的动力学与热力学、水溶液化学特征、分子形态结构及转化规律、构效关系、作用机理与定量计算模式等基础研究方面尚不够深入。这主要是由于铁盐溶液化学性质异常复杂,影响因素很多,再加上研究手段的限制,致使基础研究相对滞后,这在一定程度上制约聚合铁盐絮凝剂向更高阶段发展。关于聚合铁盐的水溶液化学特征、分子形态及其转化规律和作用机理等基础问题,汤鸿霄<sup>[22]</sup>已做过较全面的综述,近年来,这方面的进展不大。以下就合成的动力学和热力学做一简要概述。

关于氧化反应动力学,不少学者如 M. Cher 等人<sup>[23]</sup>和 T. Chmielewski 等人<sup>[24]</sup>曾研究过这类反应,但未能提出确实可行的机理。M. R. Rönnholm 等人<sup>[25]</sup>在前人的研究基础上,提出了在 60~130℃内,氧气压力为 0.4~1.0 MPa 时氧化反应机理和动力学方程式,具有一定的参考价值。常青<sup>[26]</sup>研究了亚硝酸钠催化氧化体系的氧化速率问题,结果发现,氧化反应速率对 [Fe<sup>2+</sup>] 为零级而对 NO<sub>2</sub>(g) 为一级。进而提出提高气相中 NO<sub>2</sub> 的分压可缩短反应的时

间,这在实践中得到了证实和应用。

对水解聚合反应机理,由于 Fe<sup>3+</sup> 易水解,水解速度很快,且形态多变,缺乏可靠的研究手段,尤其是在线的研究手段,因此研究比较少。主要报道有 Charles M. Flynn Jr<sup>[27]</sup>系统研究了溶液组成、熟化及各种共存离子对 Fe<sup>3+</sup> 水解的影响,提出了水解聚合物的形成与熟化机理:单核聚合物经凝聚或缩合,通过 OH 和 O 桥连聚合,然后去质子化,由两个边缘连接的 Fe(OH, H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> 八面体结构形成双链的 Fe(O, OH, H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> 八面体结构;W. Schneider<sup>[28]</sup>研究了在适中温度条件下 Fe<sup>3+</sup> 溶液的水解聚合物 FeO<sub>i</sub>(OH)<sub>j</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>k</sub> (i + j + k = 6)。结果表明,在严格均匀成核条件下,在高过饱和溶液中,可以得到结构清晰的多核含氧羟基配合物 Fe<sub>p</sub>O<sub>r</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>p-(2r+s)</sup>,在低过饱和液中,Fe<sup>3+</sup>、FeOH<sup>2+</sup>、Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 等是优势形态,以均匀成核为主;单核配合物 Fe(OH)<sub>i</sub><sup>3-i</sup> 与 pH 值相关,二聚体等低聚态的形成速率很快;成核和晶体或阳离子多核物的生长在 pH < 5 时,受阴离子影响较大,任何中等强度的配体对水解的途径都会产生干扰。近年来这方面的研究进展缓慢。

总之,基础理论研究的滞后,是制约聚合铁盐絮凝剂向更高阶段发展的瓶颈,深入开展基础问题的研究是将其推向更高阶段的必然途径。

## 3 应用

聚合铁盐絮凝剂对各种成分复杂的水体适应性强,其应用领域日益广泛,基本上涉及到生活、生产中排放的各类废水,如含砷废水<sup>[29]</sup>、印染废水<sup>[30]</sup>等。聚合铁盐可单独使用,也可与其他助剂或絮凝剂联合使用,如 Ca(OH)<sub>2</sub><sup>[29]</sup>、MZ<sup>[30]</sup>、改性阳离子淀粉<sup>[31]</sup>等。其 pH 值适用范围较宽(为 4.0~11.0)<sup>[32]</sup>,其用量和最佳 pH 值随所处理的水质不同而异,处理效果基本与聚合铝盐相当,某些方面优于聚合铝盐,如除浊和去除 COD 等,而处理成本可降低 30%左右<sup>[33]</sup>。

## 4 存在的问题与发展趋势

### 4.1 主要问题

聚合铁盐絮凝剂本身存在如下缺点:①本身酸度高,对设备的腐蚀性强;②生产多为液体产品,在包装和运输等方面不方便;③残余铁的后移现象,常使处理水带色;④聚合铁盐絮凝剂分子质量有限,粘接架桥能力不够,作用活性基团单一,因而投加量

大,污泥量多,后处理困难。

在聚合铁盐的基础理论研究方面,尚缺乏:①基础性的热力学和动力学参数和完整的制备理论体系;②完整可靠的分子形态结构及其转化规律的鉴定方法;③对聚合铁盐絮凝特性、絮体生长和混凝动力学条件等问题的深入研究;④据水质要求来预告药剂用量的定量计算模式。

#### 4.2 研究发展趋势

在产品的研制方面,可从以下几个方面加以改进:①控制加酸速度、加酸量或加入适宜的稳定剂、改性剂<sup>[1]</sup>,降低产品的酸度;②改进生产方法或与无机矿物(如膨润土、蒙脱土等)复合,开发固体或复合改性的聚合铁盐固体产品;③研制新型高效无毒催化剂和助催化剂,如  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ <sup>[2]</sup>,以减少或取代  $\text{NaNO}_2$ ;④与阴离子、阳离子或多种阴阳离子复合改性,特别是与有机高分子复配<sup>[31]</sup>,使产品向有针对性的特性产品和多功能复合型产品方向发展。

在基础研究方面,需加强以下方面的研究:①合成反应的热力学和动力学基础问题的研究,建立完备的制备理论体系;②建立一套可靠的形态结构鉴定手段和方法,揭示构效关系;③深入混凝动力学的研究,为此需引入分形动力学的研究成果<sup>[34]</sup>,探索絮体生长的规律;④结合构效关系、应用基础的理论成果及其他相关学科的成果,建立根据水质预告药品用量的定量计算模式。

#### 参考文献

- [1] 阮复吕,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(3):289~293
- [2] 卢建杭,刘维屏.无机絮凝剂制备技术进展[J].中国给水排水,1999,15(4):28~30
- [3] 廖为鑫,邓淑珍.聚合硫酸铁的快速生产方法[P].CN,1052293A.1991-06-19
- [4] 哈凤贵,高礼让,林辉英,等.用于净化水的聚合铁生产工艺[P].CN,1051155A.1991-05-08
- [5] 史成武.氯酸盐直接氧化法制备高浓度聚合铁[J].现代化工,1995,15(6):35~36
- [6] 刘运权.聚合硫酸铁的制备方法[J].山西化工,1993(1):8~9
- [7] 易佑华,蒋新月,易玲.固体型聚合硫酸铁的生产方法[P].CN,1105342A.1995-07-19
- [8] 蔡章,吴奇藩.聚合硫酸铁的研制[J].净水技术,1990(3):33~35
- [9] 李凤亭,任晓红.雾化法制备聚合硫酸铁新工艺[J].工业水处理,1996,16(3):20~21
- [10] Nawlakhe W H. Conversion of ferrous to ferric iron for its effective as coagulant[J]. Indian J Environ Health, 1988, 30(2):142~154
- [11] 白玉兴,刘君,李扬.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
- [12] 张玉林.用硫酸红渣与钛白废酸制备聚合羟基硫酸铁[J].化工环保,1993,13(3):183
- [13] 黄仁和,邱俊,曾凡. $\text{HNO}_3$ 催化氧化煤系硫铁矿生产聚合硫酸铁方法与装置研究[J].现代化工,1999,19(10):24~26
- [14] Bernhard R, Eriksson I. Method for the manufacture ferric sulphate by treating ferric oxide with sulfuric acid[P]. SF,451999.1987-11-09
- [15] 周华,易德莲,李忠勇.利用硫铁矿烧渣生产聚合硫酸铁的工艺与应用研究[J].硫酸工业,1996(2):40~41
- [16] 郑雅杰,陈白珍,龚竹青,等.硫铁矿烧渣制备聚合硫酸铁新工艺[J].中南工业大学学报,2001,32(2):142~145
- [17] 张敬东.重金属污染物检测及污水处理技术试验研究[D].武汉:武汉水利电力大学,2000
- [18] 章振斌,李安德.高效混凝剂净水灵的开发及应用[J].石油炼制与化工,1995,26(7):60~61
- [19] 高宝玉,王秀芬.聚合氯化铝铁絮凝剂的性能研究[J].环境化学,1994,13(5):415~420
- [20] Wang Dongsheng, Tang Hongxiao. Modified inorganic polymer flocculant-PFS: Its preparation, characterization and coagulation behavior[J]. Wat Res, 2001, 35(14):3418~3428
- [21] 莫炳禄,公国庆,阮复吕,等.多元共聚铁系净水剂的生产方法[P].CN,1156127A.1997-08-06
- [22] 汤鸿霄.无机高分子絮凝剂的基础研究[J].环境化学,1990,9(3):1~12
- [23] Cher M, Davidson N. The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solution[J]. J Am Chem Soc, 1955, 77:793~798
- [24] Chmielewski T, Charewicz W A. The oxidation of  $\text{Fe}(\text{II})$  in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure[J]. Hydrometallurgy, 1984, 12(1):21~30
- [25] Rönholm M R, Wärnå J, Salmi T, et al. Kinetics of oxidation of ferrous sulfate with molecular oxygen[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54:4223~4232
- [26] 常青.铁聚合反应速率研究[J].环境化学,1995,14(4):338~342
- [27] Flynn Charles M Jr. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts[J]. Chem Rev, 1984, 84:31~41
- [28] Schneider W. Hydrolysis of iron(III)-chaotic olation versus nucleation[J]. Comments Inorg Chem, 1984, 3(4):205~223
- [29] 郭翠梨,张凤仙,杨新宇.石灰-聚合硫酸铁法处理含磷废水的试验研究[J].工业水处理,2000,20(9):27~29
- [30] 陈福根,苗柯. PFS-MZ 高效混凝剂处理丝绸印染废水[J].环境科学与技术,1993(3):31~34
- [31] 郑怀礼,舒型武.新型高效复合絮凝剂 PFCNS 的制备与性能研究[J].现代化工,2001,21(11):28~30
- [32] 林齐平.聚合硫酸铁的开发与应用[J].工业水处理,1994,14(2):9~11,37
- [33] 山昭今.聚合硫酸铁——安全、优良的饮用水混凝剂[J].给水排水,1996,20(10):51~53
- [34] Lee Dugon, Bonner James S, Garton Lavrie S, et al. Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: A fractal rectilinear approach[J]. Wat Res, 2000, 34(7):1987~2000