

絮凝剂 PFCS 的制备及其性能研究*

孙剑辉 夏四清 孙瑞霞

(河南师范大学环境科学研究所, 新乡 453002)

摘要 利用 H_2SO_4 - HCl 混酸溶解轧钢废钢渣的溶出液作原料, 制成一种新型无机高分子絮凝剂聚合氯硫酸铁(简称 PFCS)。试验了它的絮凝性能, 并与聚合硫酸铁(简称 PFS)的絮凝效果进行了比较。实验结果表明: PFCS 在 $\text{pH}=6-9$ 的范围内具有良好的絮凝去浊性能; 絮凝条件相同, 将浊度为 425 度的黄河水样处理至 5 度以下, PFCS 的投用量仅需 10 mg/L, 而 PFS 的投用量至少需 25 mg/L。PFCS 的絮凝沉降效果较 PFS 要好。

关键词 聚合氯硫酸铁, 絮凝剂, 轧钢废钢渣, 资源化。

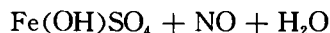
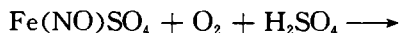
为了开发利用钢铁厂大量的轧钢废钢渣, 本工作在聚合硫酸铁(PFS)^[1]和聚合氯化铁(PFC)^[2]制备研究的基础上, 利用轧钢废钢渣的酸溶出液作原料, 研制出一种新型无机高分子絮凝剂聚合氯硫酸铁(简称 PFCS), 并与常用的无机高分子絮凝剂聚合硫酸铁的絮凝效果进行了比较。

1 聚合氯硫酸铁的制备

1.1 制备原理

PFCS 同 PFS 和 PFC 均系含有羟基的高价铁盐聚合物。制备此类聚合物的关键是控制 OH^- 与 Fe^{3+} 的摩尔比值, 有研究^[3]表明: 当 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}] \leq 0.4$ 时, 聚合铁中 Fe^{3+} 的形态主要为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 和 $[\text{Fe}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ 的低聚物, 在絮凝中既可以发挥专属吸附的电中和凝聚脱稳作用, 又可以发挥粘结架桥及卷扫絮凝作用, 有很好的絮凝效能。在 PFCS 的制备中, 控制 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ 值在 0.3—0.4 之间。

轧钢废钢渣的酸溶出液中约含有 42% 的 Fe^{2+} , Fe^{2+} 的氧化选用氧气作氧化剂, 硝酸作催化剂。反应机理为: 在硫酸酸性溶液中, 硝酸分解产生 NO_2 , NO_2 可直接氧化部分 Fe^{2+} , 同时产生 NO 。NO 可同 Fe^{2+} 形成一种黑褐色络合物 $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$, 此络合物能迅速地同 O_2 作用生成 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。



控制溶液中 H_2SO_4 和 HCl 的量, 其中存在的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 可发生聚合, 制成 PFCS。

由上可见, 由于 NO_x 的参与, 改变了亚铁被 O_2 氧化的过程, 使得在酸性条件下很难被 O_2 氧化的亚铁(反应速度常数趋向于零)^[4]变得容易被氧化。

1.2 制备方法

在装有锚式搅拌器的搪瓷反应釜中加入计量的轧钢废钢渣混酸溶出液, 控制反应温度为 50—60℃, 从反应釜底部通入氧气, 从高位槽滴加催化剂 HNO_3 和控制 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ 值的 H_2SO_4 , 使之进行催化氧化聚合反应。制备过程中不断对反应液中 Fe^{2+} 离子进行测定, 待亚铁离子完全氧化($\text{Fe}^{2+} \leq 0.01\%$)后结束反应, 反应时间为 1 h 左右。反应完成后, 静置冷却至室温, 放料包装。经测定, 此方法制备的 PFCS 的主要指标(8 批平均值)为: 密度 1.42 g/cm³; Fe^{3+} 11.36%; Fe^{2+} 0.01%; 碱化度 10.50%; pH 0.84。该 PFCS 的成分可用通式 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_n(\text{Cl})_{4n}(\text{SO}_4)_{2n}]_m$ 表示, 其中 $n < 1$, $m = f(n)$ 。

* 河南省科技攻关项目

收稿日期: 1996-03-05

2 聚合氯硫酸铁的絮凝性能

2.1 实验方法

将通过 0.1 mm 筛孔(150 目)的硅藻土在 105℃ 下干燥 1 h, 放置于干燥器内备用。称取一定量的上述硅藻土于研钵中, 加入少许蒸馏水调成糊状并研细, 移至 1000 ml 量筒中, 加蒸馏水至刻度, 充分搅拌均匀后贮于具塞玻璃瓶内, 作为浑浊度原液。准确移取一定体积的浑浊度原液, 置于 1000 ml 容量瓶中, 加蒸馏水至刻度, 摇匀, 以此溶液作为试验用模拟水样, 其浊度为 300 度。

在放有 500 ml 模拟水样的烧杯中加入一定量的絮凝剂, 于 120 r/min 条件下搅拌 1 min, 60 r/min 搅拌 10 min, 搅拌停止后静止沉降 10 min, 观察絮体的状态及沉降速度, 并吸取上清液用浊度计测定浊度。

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 pH 值对絮凝效果的影响

在水样中投加 15 mg/L (以 Fe^{3+} 计 1.7 mg/L) PFCS, 调节 pH 值, 实验结果见图 1。图 1 表明, PFCS 絮凝剂在 pH 值 6—9 范围内都具有良好的絮凝效果, 其中 pH 值为 7—8 时絮凝效果最佳。此絮凝剂适宜的 pH 值范围同 PFS 基本一致^[5]。

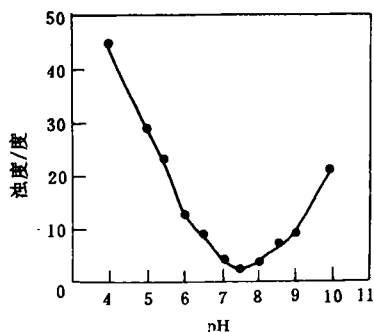


图 1 pH 值对絮凝效果的影响

2.2.2 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

在 pH 为 7.50 的条件下, 试验了 PFCS 用量对絮凝效果的影响, 同时与 PFS (杭州硫酸厂生产, 下同) 进行比较。实验结果示于图 2。图 2 结果表明, PFCS 同 PFS 一样具有良好的絮凝

去浊性能, 在两者投用量相同的条件下, PFCS 絮凝效果大大优于 PFS, 且 PFCS 的最佳投用量亦低于 PFS。

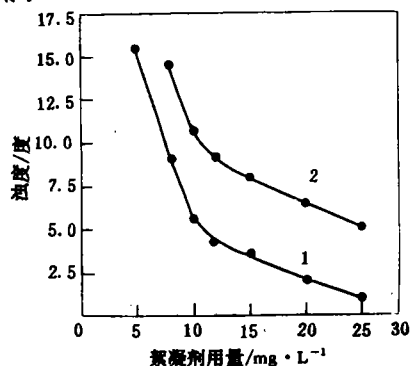


图 2 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

1. PFCS 2. PFS

2.2.3 PFCS 絮凝体的沉降性能

在 pH 为 7.5、絮凝剂投用量为 15 mg/L 的条件下, 试验了 PFCS 絮凝体的沉降性能, 并与 PFS 进行了比较。实验结果见图 3。图 3 结果表明, PFCS 絮凝体具有良好的沉降性能, 且 PFCS 絮凝体的沉降性能优于 PFS。实验发现, PFCS 絮凝体较 PFS 絮凝体大, 形成速度和下沉速度亦快。PFCS 较 PFS 絮凝形成的絮凝体大, 是由于 PFCS 分子中含有较高电负性的 Cl^- 离子, 在水体中 PFCS 并没有完全电离, 有相当一部分 PFCS 是以线性高分子状态存在, 其吸附架桥功能强于 PFS。

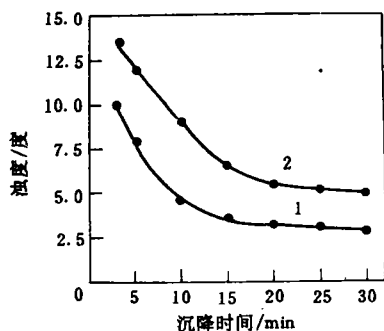


图 3 絮凝剂沉降性能曲线

1. PFCS 2. PFS

2.2.4 处理黄河水效果分析

实验时向浊度为 425 度的黄河水中投加不同剂量的絮凝剂, 除静止沉降时间延长至 15

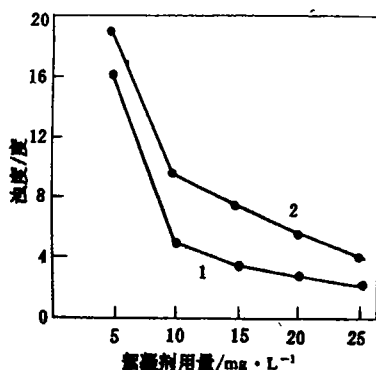


图4 黄河水处理效果曲线

1. PFCS 2. PFS

min 外, 其它实验条件同前。实验结果见图 4。图 4 表明, PFCS 处理黄河水的效果亦远远优于 PFS。当 PFCS 的投用量为 10 mg/L (以 Fe^{3+} 计 1.1 mg/L) 时, 即可使处理后黄河水浊度低于 5 度, 符合我国生活饮用水卫生标准要求, 且吨水药剂处理费用仅为 0.02 元, 是处理黄河水的廉价高效净水剂。

3 结论

(1) 利用轧钢废钢渣的 H_2SO_4 与 HCl 混酸溶出液, 可制备新型无机高分子絮凝剂 PFCS。PFCS 的质量取决于 $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ 值。

(2) 选用 HNO_3 作催化剂, 可改变酸性条件下亚铁被 O_2 氧化的历程, 降低反应的活化能, 使其反应速度大为提高。本工艺具有操作简便, 反应时间短, 生产成本低, 设备利用率高等优点。

(3) PFCS 具有优良的絮凝去浊性能, 在条件相同的情况下, PFCS 的絮凝效果优于 PFS, 极具开发应用前景。

参 考 文 献

- 1 日铁矿业. 聚合硫酸铁溶液的制造方法. 日特公昭 51-17516
- 2 Antoine Leprince et al. Journal of AWWA, 1984, (10): 93
- 3 常青, 汤鸿霄. 环境科学学报, 1985, 5(2): 185
- 4 陈辅君等. 中国给水排水, 1995, 11(1): 42
- 5 林齐平. 工业水处理, 1994, 14(2): 9

(上接第 58 页)

这样从理论上讲, 1 摩尔氧化铁可与 4.5 摩尔硫化氢反应。

同样也可以看出, 氧化铁脱硫精度不如氧化铜和氧化锌, 可能金属氧化物的混合物的研究有更好的效果, 也是下一步工作的重点。

3 结论

粒度对氧化铁脱除硫化氢有较大的影响, 减小粒度可以提高 Fe_2O_3 的硫容和脱硫精度; 同其它氧化物相比, 氧化铁虽然脱硫精度较低, 但有较高的硫容; 温度对氧化铁脱硫也有较大的影响, 随着温度的升高, 穿透时间越来越短。

参 考 文 献

- 1 Husnu Atakui et al. Fuel, 74(2): 187-191
- 2 Young-Soo Lee et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34: 1181-1188
- 3 Susan Lew et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31: 1890-1899
- 4 Pareek V K et al. Catalysis Letters, 1994, 27: 11-25
- 5 Desai M et al. Preprint Division of Fuel Chemistry of ACS, 1991, 35(1): 87-94
- 6 李友斌. 环境工程, 1995, 13(1): 56
- 7 Motoo Yumura and Edward Furimsky. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1985, 24: 1165-1168
- 8 Tamhankar S S et al. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1986, 25: 429-437
- 9 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993

terephthalic acid (TA) anaerobic degradation. Experiment results indicated that nitrate accelerated sludge growth by denitrification and at the same time, more microorganisms or groups degrading TA were induced and formed. After six-week, the specific TA degradation rate reached 18.75 mg/(gVSS · d) and 10.28 mg/(gVSS · d) respectively by denitrify and methanogenic acclimation. The results also showed that it is possible to transfer TA degradation from denitrification to methane fermentation smoothly within 2—3 weeks.

Key words: nitrate, terephthalic acid (TA), acclimation, anaerobic degradation.

Reclamation Treatment of the Oil Refinery Wastewater Sludges by Sulphuric Acid Catalytic Carbonification. Yang Runchang and Zhou Shutian (Dept. of Chem. Eng., Xiangtan Univ., 411105); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 54—56

The results from the study showed that the sulphuric acid may allow sludges in the wastewater to carbonize and then separate from the wastewater under the conditions of applied pressure of 0.5—0.7 MPa, temperature of 150—170°C and pH of 1.7—1.8. The granular activated carbon can be produced using the carbon cinder carbonized from wastewater sludges by KHCO_3 activation. The main quality indices of the product are better than GB/T 13804-92 (China) secondary granular activated carbon. It was found that catalytic carbonification of sludges is lower cost approach of treating wastewater sludges from oil refinery with waste acid.

Key words: wastewater sludge, reclamation, activated carbon, oil refinery wastewater treatment.

Performance of Ultrafine Fe_2O_3 for High Temperature Removal of H_2S . Hou Xianglin et al. (State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 57—58

High temperature removal of H_2S is very important in IGCC process. Using ultrafine particles of Fe_2O_3 as H_2S sorbent at high temperature was described in this paper, influences of particle size and temperature were studied, performance of Fe_2O_3 particles prepared by supercritical fluid drying was compared with analytical reagent and

Fe_2O_3 particles prepared by amorphous citrate precursors. Sulfur capacity increased as particle size decreased. Breakthrough time became shorter with increase of temperature. Compared with other metal oxides, sulfur capacity of Fe_2O_3 was higher.

Key words: ultrafine Fe_2O_3 , high temperature desulfurization, H_2S sorbent.

Preparation of Flocculant PFCS and Study on Its Properties. Sun Jianhui et al. (Environ. Sci. Institute of Henan Normal University, Xinxiang 453002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 59—61

New inorganic polymeric flocculant poly sulfuric chloride ferri ferrous (PFCS) has been prepared by using dissolving rolling waste steel residue with mixing acid H_2SO_4 -HCl as raw material. The flocculating effect of PFCS has been tested and compared with that of poly sulfuric ferri ferrous (PFS). The experimental results showed that the flocculating effect and removing turbidity are very good in pH range of 6—9. The quantity of PFCS was only 10 mg/L when Yellow River water was treated from 425 turbidity degree to below 5 degree, but the least quantity of PFS was 25 ml/L at the same flocculating conditions. The flocculating effect of PFCS is much better than that of PFS at the same conditions.

Key words: poly sulfuric chloride ferri ferrous, flocculant, rolling waste steel residue, resource recovery.

Study on the Preparation of Polyaluminum Ferric Chloride from Gangue. Gao Baoyu et al. (Dept. of Environ. Eng., Shandong University, Jinan 250100); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 62—63

Poyaluminum ferric chloride (PAFC), a new type of inorganic flocculant, was prepared by gangue, a kind of waste from coal-mine, and hydrochloric acid as raw materials. The structure of PAFC was studied by transmission electron microscope (TEM), IR spectroscopy and X-ray diffraction. The effect of PAFC in industrial wastewater treatment was tested. The experimental results showed that it is feasible to prepare PAFC from gangue; PAFC produced is the compound of polyaluminum chloride and polyferric chloride. After the wastewaters from coal-mine and oilfield were treated with PAFC in 40 mg/L, the removal ratios of COD, SS and oil are about