

含铁污泥制备聚合硫酸铁的研究

高东东, 朱海杰, 王 臣, 彭帅帅

安徽浩悦环境科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年6月13日; 录用日期: 2023年7月13日; 发布日期: 2023年7月21日

摘 要

本文主要论述了使用机械加工产生的含铁污泥制备聚合硫酸铁的技术研究, 具体研究硫酸浸溶液中铁浓度以及制备的聚合硫酸铁的性能, 考察酸浸时、固液比、酸使用量和温度对浸出液中铁浓度的影响; 双氧水和硝酸使用量对制备的聚合硫酸铁的性能影响。确定酸浸和制备反应的最佳条件。

关键词

含铁污泥, 聚合硫酸铁, 氧化

Study on Preparation of Polyferric Sulfate from Ferric Sludge

Dongdong Gao, Haijie Zhu, Chen Wang, Shuaishuai Peng

Anhui Haoyue Environmental Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Jun. 13th, 2023; accepted: Jul. 13th, 2023; published: Jul. 21st, 2023

Abstract

This article mainly discusses the technological research on preparing polymeric ferric sulfate from iron-containing sludge generated by mechanical machining. It specifically investigates the concentration of iron in sulfuric acid leaching solution and the performance of the prepared polyferric sulfate. It examines the impacts of acid leaching time, solid-liquid ratio, acid dosage and temperature on the concentration of iron in the leaching solution. It also explores the effects of hydrogen peroxide and nitric acid dosage on the performance of the prepared polyferric sulfate. The optimal conditions for acid leaching and preparation reaction are determined.

Keywords

Iron-Bearing Sludge, Polyferric Sulfate, Oxidation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着近些年我国工业快速发展,机加工厂每年都会产生大量的铁泥。铁污中含有铁屑、砂粒、油污等,如置之不理会对环境造成一定的污染。因此,铁泥的回收处理显得尤为重要。如果仅仅是将其填埋,那么其中金属便无法再被利用,势必会造成可回收资源的浪费。

近年来,由于政府对环境的越来越重视,我国的环保政策也越来越严格。越来越多的人进入到对铁泥的回收利用上,随着研究和探索的深入,发现铁泥中含有的铁单质相对较高,所以可以用其来制备多种产品,如硫酸亚铁、聚合硫酸铁和氧化铁红等。

铁泥制备硫酸亚铁:硫酸亚铁外观为白色无气味粉末。其结晶水合物在常温下为水合物,俗称“绿矾”,浅绿色晶体。在工业上硫酸亚铁是很多含铁产品的生产原料,其在工农业生产和日常生活中使用非常普遍。医学上硫酸亚铁用于治疗缺铁性贫血症,也可作为局部收敛剂和补血剂。

张丽清[1]以工业废料铁泥和铁粉为原料,通过酸浸、还原、pH调节和结晶工序,制备出了七水合硫酸亚铁。实验重点考察pH值和乙醇用量对七水合硫酸亚铁结晶率和产品纯度的影响。还考察了温度和硫酸亚铁溶液的初始浓度对其结晶率的影响。通过此工艺,在水-乙醇相中七水合硫酸亚铁结晶率很高,制得的产品符合HG/T2935-2000标准。

铁泥制备氧化铁红:氧化铁红具有优越的耐光性、耐高温、耐碱、耐大气影响等性能,广泛应用于油漆、建筑、橡胶、涂料、塑料等工业中,还可以作为软磁铁氧化体、电子电讯元件的材料[2]。

铁泥制备聚合硫酸铁:聚合硫酸铁(PFS)主要有硫酸亚铁制得,是一种性能优越的无机高分子混凝剂,广泛应用于饮用水、工业用水和各种工业废水、城市污水等净化处理[3]。聚合硫酸铁工业生产上制备方法有直接氧化法和催化氧化法等,Ling Li等更是以粉煤灰为原料,制备出一种复合混凝剂[4]。

目前,聚合硫酸铁生产一般以硫酸亚铁为原料,通过催化氧化或直接氧化进行生产。直接氧化法利用 NaClO_3 、 KClO_3 直接将二价铁氧化,催化氧化法则是以 NaNO_2 或 HNO_3 为催化剂,使用氧气进行氧化。 NaClO_3 氧化法中副反应生成氯气,氯气可以作为氧化剂继续氧化亚铁离子,提高反应效率,但若氯气逸出体系,会给环境造成污染。使用 KClO_3 氧化制得的产品中会含有少量氯酸盐物质,影响产品质量,不便于对要求较高水质的水源进行处理,并且氯酸钾价格较高,会增加生产成本。本研究以硝酸催化氧化路线为基础,使用含铁污泥为原料,经过酸浸、过滤、氧化和过滤四个步骤制得液体聚合硫酸铁。

2. 概述

2.1. 含铁污泥指标

实验所用含铁污泥取自安徽某机械加工工厂产生的污泥,指标如下表1所示。

Table 1. Index of iron sludge**表 1.** 含铁污泥指标

项目	Fe	Zn	Ni	Cr	Cu
含铁污泥	63.7%	0.0192%	0.0098%	0.035%	0.15%

2.2. 聚合硫酸铁制备工艺流程

使用一定量的硫酸溶液对含铁污泥进行浸出,趁热过滤后得到硫酸亚铁溶液,缓慢向制得的硫酸亚铁溶液中加入双氧水、硝酸保温并通入空气反应一段时间进行氧化,过滤即可得到聚合硫酸铁溶液。制备聚合硫酸铁过程主要发生以下三种反应[5] [6]:

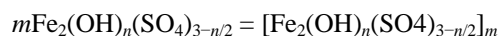
(1) 氧化反应



(2) 水解反应



(3) 聚合反应



3. 实验部分

3.1. 主要实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

Table 2. The main equipment and instruments of the experiment**表 2.** 实验的主要设备和仪器

设备仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	FA2104A	北京普析通用仪器有限责任公司
磁力恒温搅拌器	90-4	上海精密科学仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海精密科学仪器有限公司

3.2. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

Table 3. Main experimental reagent**表 3.** 主要实验试剂

原材料及试剂	分子式	规格	来源
含铁铁泥	----	----	安徽某机加工厂
双氧水	H_2O_2	500 g	国药集团
硝酸	HNO_3	500 mL	国药集团
硫酸	H_2SO_4	500 mL	国药集团

3.3. 实验步骤

取 100 g 含铁污泥,按照一定的固液比加水,在搅拌的状态下缓慢加入浓硫酸,硫酸投加完成后升

至恒定温度，保温搅拌 2 h 后滤去残渣，制得硫酸亚铁溶液，留样测定亚铁溶液中铁含量。

向制得的硫酸亚铁溶液中加入一定量的双氧水，升至恒定温度保持 1 h。缓慢加入一定量硝酸溶液，通入空气进行氧化，恒温保持 1 h。过程中检测溶液中 Fe^{2+} ，当检测不到 Fe^{2+} 时，即反应结束。流程图如图 1 所示。

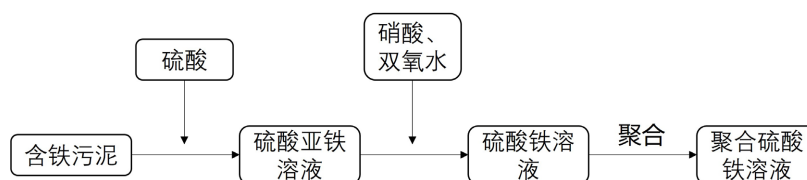


Figure 1. Flowchart of PFS
图 1. 聚合硫酸铁制备流程图

3.4. 聚合硫酸铁的分析

全铁含量采用重铬酸钾法测定，亚铁含量、盐基度按照 GB14591-2006 中的方法进行测定。

4. 结果与讨论

本实验通过单因素实验分别对固液比、硫酸浓度、酸浸温度、反应时间对硫酸亚铁溶液 Fe^{2+} 浓度的影响，及双氧水使用量、硝酸使用量对聚合硫酸铁性能的影响进行研究，利用单因素法寻找适宜的实验条件。

4.1. 硫酸亚铁溶液中铁含量的影响

4.1.1. 固液比的影响

100 g 含铁污泥在硫酸用量 30 ml，温度为 50°C ，酸浸 2 h 条件下，考察不同固液比对硫酸亚铁溶液中 Fe 浓度的影响，结果见表 4。

Table 4. The effect of solid-liquid ratio

表 4. 固液比的影响

固液比	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
Fe 含量(mg/L)	66,810	139,600	171,800	95,810	98,250

从上述实验结果可知，随着固液比的提高，浸出的硫酸亚铁溶液 Fe 含量不断升高；当固液比超过 1:3 之后，硫酸亚铁溶液中的 Fe 含量开始降低。因此，确定浸出最佳固液比为 1:3。

4.1.2. 硫酸用量对硫酸亚铁溶液浓度的影响

Table 5. Effect of H_2SO_4 dosage

表 5. 硫酸用量的影响

硫酸用量(15 ml)	15	30	45	60
Fe 含量(mg/L)	85,260	162,505	171,400	163,640

100 g 含铁污泥，固液比 1:3，温度为 50°C ，酸浸 2 h 条件下，考察不同硫酸用量对硫酸亚铁溶液中 Fe 浓度的影响，结果见表 5。

随着硫酸用量的增加，硫酸亚铁溶液中的铁含量不断升高，但是当硫酸量超过 30 ml 以上时，制备

的硫酸亚铁溶液中铁浓度提升较小。当硫酸的用量提高时，溶液中的铁浓度更高。但过滤过程中随着溶液温度的逐渐降低，溶液中有硫酸亚铁晶体析出，滤纸易堵塞，延长过滤时间并增加了过滤难度。并且析出的晶体截流在固相内，未能进入溶液中，导致增加硫酸用量并未获得更高铁含量的硫酸亚铁溶液。综合考虑，确定硫酸用量为 30 ml。

4.1.3. 酸浸时间对硫酸亚铁溶液浓度的影响

100 g 含铁污泥，硫酸用量为 30 ml，固液比 1:3，温度为 50℃，条件下，考察酸浸时间对硫酸亚铁溶液中 Fe 浓度的影响，结果见表 6。

Table 6. Effect of acid leaching time

表 6. 酸浸时间的影响

酸浸时间(h)	1	2	3	4
Fe 含量(mg/L)	53,548	159,740	171,580	175,541

从上述实验结果可知，随着反应时间的增长硫酸亚铁溶液中铁浓度逐渐增高，超过 2 小时后，铁浓度增长的趋势放缓。综合考虑效率因素确定最佳反应为 2 小时。

4.1.4. 温度对硫酸亚铁溶液浓度的影响

100 g 含铁污泥，硫酸用量为 15 ml，固液比 1:3，酸浸时间 2 h，条件下，考察温度对硫酸亚铁溶液中 Fe 浓度的影响，结果见表 7。

Table 7. Effect of temperature

表 7. 温度的影响

温度(℃)	50	60	70	80
Fe 含量(mg/L)	103,587	154,774	135,495	118,488

当温度在 60℃得到的硫酸亚铁溶液中铁浓度最高，这与硫酸亚铁的溶解度曲线相一致。因此确定 60℃为最佳反应温度。

4.2. 聚合硫酸铁的性能影响

4.2.1. 双氧水用量对聚合硫酸铁性能的影响

100 g 含铁污泥，硫酸用量 15 ml，固液比 1:3，酸浸时间 2 h 趁热过滤，硝酸投加比例按照滤液:硝酸 = 5:1 (体积比)条件下，考察双氧水使用量对聚合硫酸铁性能的影响，结果见表 8。

Table 8. Effect of H₂O₂ Dosage

表 8. 双氧水用量的影响

双氧水体积比	1:10	1:15	1:20
全铁含量(%)	15.11	11.66	12.69
盐基度(%)	7.41	7.11	7.56

从上述实验结果可知，三组实验的全铁含量以及盐基度均已达到聚合硫酸铁国标中合格品的要求。双氧水用量的提高会影响聚合硫酸铁中全铁含量，而对盐基度的影响比较小，因而确定双氧水的体积比为滤液:双氧水 = 20:1。

4.2.2. 硝酸用量对聚合硫酸铁性能的影响

100 g 含铁污泥, 硫酸用量 15 ml, 固液比 1:3, 酸浸时间 2 h 趁热过滤, 双氧水投加比按照滤液:双氧水 = 20:1 (体积比)条件下, 考察硝酸使用量对聚合硫酸铁性能的影响, 结果见表 9。

Table 9. Effect of HNO₃ dosage

表 9. 硝酸用量的影响

硝酸体积比	1:10	1:20	1:30
全铁含量(%)	12.61	13.45	13.02
盐基度(%)	7.45	10.66	5.01

从上述实验结果可知, 三组实验制得的聚合硫酸铁的全铁含量及盐基度仍能满足国标中的合格品要求。随着硝酸的使用量的减少, 盐基度指标变化较为明显, 可达到国标中一级品的要求。硝酸使用量的减少降低了聚合硫酸铁溶液的酸度, 有利于铁离子的水解[7]。但是当硝酸使用量降低至 1:30 时, 盐基度会大幅度下降。这是因为硝酸量不足, 导致亚铁含量过高, 三价铁含量减少, 铁离子的水解程度减弱。因此, 确定硝酸的体积比为滤液:硝酸 = 20:1。

4.2.3. 优化条件下聚合硫酸铁性能

根据实验数据, 拟定聚合硫酸铁制备实验条件如下, 100 g 含铁污泥, 硫酸用量 15 ml, 固液比 1:3, 酸浸时间 2 h 趁热过滤, 双氧水投加比按照滤液:双氧水 = 20:1, 硝酸投加比例按照滤液:硝酸 = 20:1。制得的聚合硫酸铁产品性能见表 10。

Table 10. Performance of PFS under optimized conditions

表 10. 优化条件下聚合硫酸铁性能

全铁含量(%)	盐基度(%)	亚铁含量(%)
13.11	9.68	0.05

制得的聚合硫酸铁产品达到国标中合格品要求, 进一步的絮凝实验也验证了制得的聚合硫酸铁具备良好的絮凝效果, 可加速污水中悬浮物的沉淀。

5. 结论

1) 以某机械加工厂的含铁污泥为原料, 采用酸浸回收, 并进一步制备絮凝剂聚合硫酸铁(PFS)。实现了此类含铁污泥的资源回收技术路线, 可以缓解铁泥直接填埋造成的资源浪费以及环境压力。

2) 经过实验探究并考虑到在实际运用中的经济成本、生产效率等因素, 确定最佳工艺条件为: 硫酸用量为 30 ml, 固液比 1:3, 酸浸时间 2 h, 硫酸亚铁溶液:双氧水:硝酸(体积比) = 1:20:20, 制备的聚合硫酸铁性能符合国标要求。

3) 制备的聚合硫酸铁具有良好的絮凝效果, 具有一定的经济效益。

参考文献

- [1] 张丽清, 刘新锋, 周华锋, 等. 由工业废料铁泥制备 Fe₂SO₄·7H₂O 的研究[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(1): 35-38.
- [2] 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.
- [3] 何琳, 向群, 崔益顺. 聚合硫酸铁的合成工艺研究[J]. 化学工程与装备, 2008, 20(5): 15-17.

- [4] Li, L., Fan, M.H., Brown, R.C., *et al.* (2009) Production of a New Wastewater Treatment Coagulant from Fly Ash with Concomitant Flue Gas Scrubbing. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1430-1437.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.035>
- [5] 唐剑, 邱运仁, 等. 聚合硫酸铁的制备及改性研究进展[J]. 化学工程师, 2009(2): 34-37.
- [6] 陈满红, 池毓务, 聚合硫酸铁的制备工艺改进[J]. 科技风, 2011(3): 229+231.
- [7] Dousma, J., De Brugn, P.L. (1996) Hydrolysis-Precipitation Studies of Iron Solutions. I. Model for Hydrolysis and Precipitation from Fe(III) Nitrate Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **56**, 527-539.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90119-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90119-3)