

文章编号:1005-0523(2016)05-0045-06

利用酸洗废液制备聚合氯化铁的实验研究

鲁秀国, 黄林长, 段建菊, 杨凌焱

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要:利用盐酸酸洗废液为原料来制备聚合氯化铁(PFC)。阐述了当前酸洗废液的来源和处理方法。经过氧化、水解和聚合得到聚合氯化铁。经检验,产品的pH(1%溶液)为2.4,亚铁含量 $\leq 1\%$,总铁(Fe_2O_3)15.4%,盐基度约12.3%。讨论了影响反应的相关因素和反应机理。

关键词:酸洗废液;聚合氯化铁;转化率

中图分类号:X781

文献标志码:A

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.05.008

钢材在深加工过程中,通常需要用盐酸或者硫酸对钢材的表面进行酸洗除锈,该过程使金属表面整洁和改善金属表面结构^[1]。酸洗后产生的废液称为酸洗废液。盐酸酸洗废液含有质量分数为7%~12%的亚铁离子、0.5%~1.0%的铁离子、游离酸0.5%~2%和氯离子12%~20%等^[2-3]。传统处理方法是加入氢氧化钙,将废液转化为铁的沉淀物,再进行固液分离。该方法缺点为需要大量的氢氧化钙^[4]。目前酸洗废液资源化的方法主要有高温焙烧法、蒸发蒸馏法、结晶法、离子交换法、电渗析法、萃取法和制备铁系混凝剂^[5-6]等。

铝对于人体来说是一种低毒物质,考虑到铝系混凝剂的这一缺点,因此铁系混凝剂是一种理想的混凝剂。通过向酸洗废液中投加氧化剂,经过一系列的反应最终得到聚合氯化铁(PFC)。PFC是一种无机高分子混凝剂,在处理低温低浊度的水时效果更佳且无毒^[7-8]。该方法优点就是能够有效降低成本和充分利用废液残留的酸,为铁酸洗废液的资源化处理提供一条切实可行的途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:78-1 磁力加热搅拌器(武汉格莱莫检测设备有限公司);SHZ-82 数显水浴恒温振荡器(江苏省金坛市友联仪器研究所);JPHS-3E 型 pH 计(上海精科雷磁仪器厂)。

试剂:重铬酸钾标(AR);高锰酸钾标(AR);氢氧化钠(AR);硝酸银(AR);氯酸钠(NaClO_3)(AR);磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(AR);硫酸(AR);磷酸(AR)等。以上药品均来自天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 实验步骤

取100 mL 酸洗废液于烧杯中,将烧杯放在磁力加热搅拌器上,加入一定量的固体氯酸钠,反应完全后,用一定浓度的碱调节pH,经过一段时间后得到PFC。分析并测定原废液中主要的离子成分和含量,测定制备后PFC的各项指标。讨论了氧化剂的量、反应时间、反应温度和酸的补充量对 Fe^{2+} 的转化率影响以及酸、稳定剂的量和熟化时间对PFC的盐基度和稳定性的影响。

收稿日期:2016-05-20

基金项目:国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士后,研究方向为水污染控制。

1.3 酸洗废液成分测定

JPHS-3E 型 pH 计测定溶液的 pH, pH(1%的水溶液)约为 1.7。采用重铬酸钾氧化法测定总铁,采用高锰酸钾氧化测定亚铁^[9]。总铁质量分数约为 11.1%,亚铁质量分数约为 9.8%。 Fe^{3+} 的含量为总铁减去亚铁含量,约为 1.3%。

2 实验结果与讨论

2.1 NaClO_3 投加量对 Fe^{2+} 的转化率的影响

本实验采取直接氧化法,向酸洗废液中投加氯酸钠(NaClO_3)。制备 PFC 主要进行以下 3 个过程: FeCl_2 在强氧化剂的作用下迅速转化为 FeCl_3 ,该过程称为氧化过程;由于 Fe^{3+} 的水解能力强^[10],氧化反应开始后, Fe^{3+} 和 OH^- 便开始水解反应,水解产物是溶解的聚合铁离子,该过程是水解过程; Fe^{2+} 完全转化为 Fe^{3+} 后,发生强烈的聚合反应,此为最后的聚合反应。以下是主要的反应:

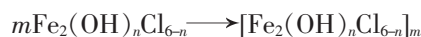
氧化反应



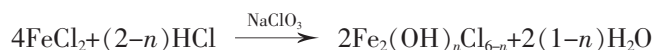
水解反应



聚合反应



总反应



在制备 PFC 的过程中,应该尽可能的将 Fe^{2+} 离子转化为 Fe^{3+} 离子;因此用 Fe^{2+} 的转化率作为反应进行的程度。若不加稳定剂,PFC 很容易出现浑浊;因此稳定剂对 PFC 的稳定性有着重要的作用,参考聚合硫酸铁制备过程中选用的稳定剂磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。取 100 mL 的酸洗废液于 250 mL 的烧杯中,将其置于磁力加热搅拌器上,调制一定的转速后,加入 16 mL 的浓盐酸(约 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)之后分别分批加入不同质量的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 ,反应时间为 120 min。测定反应前后溶液的 Fe^{2+} 质量分数,从而推算 Fe^{2+} 的转化率。

由图 1 所示, NaClO_3 的投加量对于氧化效率和 Fe^{2+} 的转化率起着至关重要的影响。反应开始的时候, NaClO_3 的用量逐渐增加, Fe^{2+} 的转化率也是逐渐升高,而溶液 Fe^{2+} 的含量则是相应减少。 NaClO_3 的投加量达到 4.3 g 以上,此时 Fe^{2+} 的转化率基本不变,说明反应已经达到平衡阶段;因此,每 100 mL 的酸洗废液中投加的 NaClO_3 的量为 4.3 g 最为合适,即 NaClO_3 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 0.177 6>1/6, Fe^{2+} 的转化率可达到 98.5%。

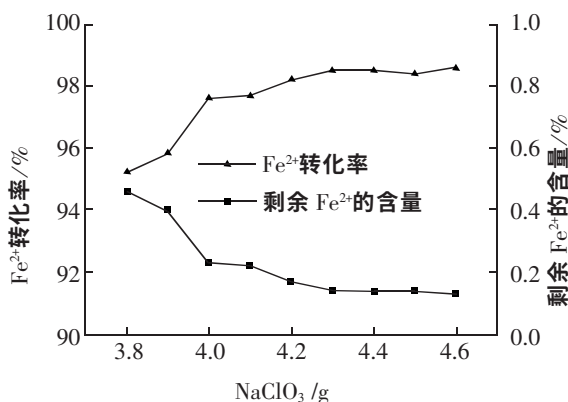


图1 NaClO_3 的量对 Fe^{2+} 转化率的影响
Fig.1 Effect of the amount of NaClO_3 on the conversion rate of Fe^{2+}

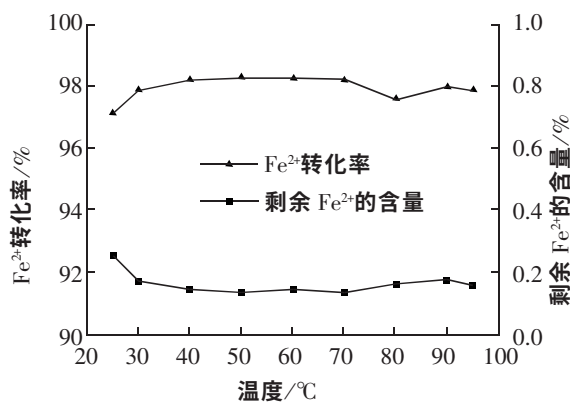


图2 温度对 Fe^{2+} 转化率的影响
Fig.2 Effect of temperature on the conversion of Fe^{2+}

2.2 反应温度对 Fe^{2+} 的转化率的影响

取 100 mL 的废液于 250 mL 的锥形瓶中,分别加入 16 mL 的浓盐酸(约 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)(防止温度太高,盐酸挥发,导致酸不足而产生沉淀)和 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 ,将其放置不同温度下的数显水浴恒温振荡器中,反应时间为 50 min,原溶液 Fe^{2+} 的质量分数 9.6%。反应后测定 Fe^{2+} 的质量分数并计算 Fe^{2+} 的转化率。

由图 2 可知,当反应温度升高到 30°C 左右时,转化率达到 98% 以上,此后温度的升高对于转化率的影响小。由于反应是放热反应,升高温度可以加快反应速率,反应会很快达到平衡,反应产生的热量不容易释放出来,不利于产品的稳定;因此,反应温度常温即可。

2.3 反应时间对 Fe^{2+} 的转化率的影响

取 100 mL 的酸洗废液于 250 mL 的烧杯中,将烧杯放置在磁力加热搅拌,加入 16 mL 的浓盐酸(约 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 。反应刚开始,反应不够彻底,此时测定 Fe^{2+} 的含量。待烧杯中出现黄褐色粘稠状聚合物时,开始测定 Fe^{2+} 的含量,并在此基础上每隔 8 min 测定 1 次 Fe^{2+} 的含量,直到反应的第 80 min 为止。

由图 3 可知,反应时间对 Fe^{2+} 的转化率的影响。反应时间在 8~40 min 范围中, Fe^{2+} 的转化率随着反应时间的增加而升高,说明此时底物中的 Fe^{2+} 浓度高,反应快;因此氧化效率高。当反应进行到了 50~80 min 时,由于 Fe^{2+} 基本转化为 Fe^{3+} ,反应已近趋于一个稳定的平衡状态,此后延长反应时间对于 Fe^{2+} 的转化率的影响微乎其微。结合经济效益,最佳反应时间为 40~50 min,转化率高达 98.6%,该条件最为合适。

2.4 盐酸用量对 Fe^{2+} 的转化率的影响

取 100 mL 酸洗废液于 250 mL 烧杯中,将烧杯放置于磁力加热搅拌器上,调制一定的转速后,分别加入不同体积的浓盐酸(约 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),之后迅速加入 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 ,反应时间为 120 min。反应结束后,测定反应前后 Fe^{2+} 的含量,计算出 Fe^{2+} 的转化率。

由图 4 可知,浓盐酸的投加量在 2~8 mL 时, Fe^{2+} 的转化率随着酸用量的增加而升高。开始阶段,氧化反应占主导作用,随着反应的进行,反应本身会消耗一部分酸,故外界酸会补充消耗的酸,进而可以提高 Fe^{2+} 的转化率。当浓盐酸的投加量在 8~12 mL 范围内,酸的增加量对于 Fe^{2+} 的转化率影响不大。当反应进行一段时间后,氧化和水解共同控制整个反应, Fe^{3+} 的水解会影响酸的浓度,这种水解平衡起到了一个缓冲作用,尤其在高浓度溶液中更加明显。之后随着酸的增加,氧化效率变化不大甚至会降低。如果酸的量太多,酸会抑制后续的水解聚合反应的进行;因此酸的最佳补充量是 8 mL 左右,其转化率为 98.9%。

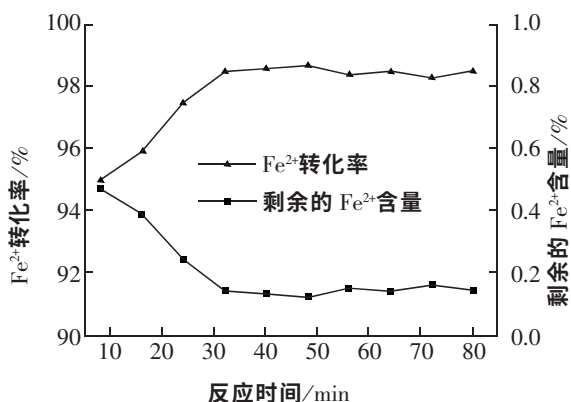


图 3 反应时间对 Fe^{2+} 转化率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the conversion of Fe^{2+}

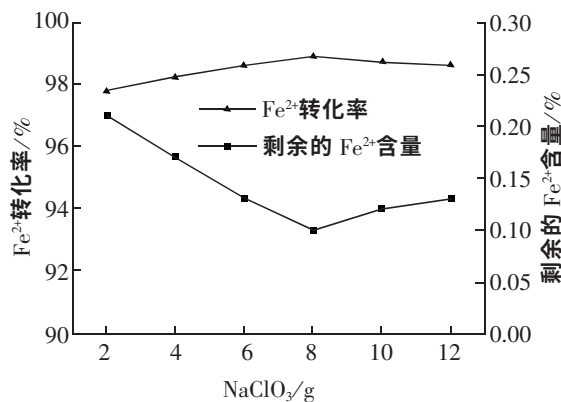


图 4 盐酸用量对 Fe^{2+} 转化率的影响

Fig.4 Effect of the dosage of hydrochloric acid on the conversion rate of Fe^{2+}

2.5 盐酸用量对盐基度的影响

盐基度是衡量絮凝剂好坏的一个重要指标,盐基度越大,絮凝作用越强,絮凝形成矾花越大,也就是絮凝效果越好,沉降速度越快^[11]。考虑到稳定性的问题,盐基度并不是越高越好^[12]。目前对于 PFC 产品性能并没有相应的国标,参考聚合硫酸铁(PFS)GB145912006^[9],PFS 的液体的盐基度为 8%~16%,所以 PFC 的盐基度在该范围即可。取 100 mL 废液于 250 mL 烧杯中,将烧杯放置于磁力加热搅拌器上,调制相同的转速后,分别加入不同体积的浓盐酸(约 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),之后迅速加入 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 。待反应结束 4 h 后,参考聚合氯化铝(PAC)国标 GB 158922009 测定 PFC 的盐基度^[13]。

由图 5 所示,PFC 的盐基度会随着酸的加入量增加而逐渐减少。氧化过程中 1 mol 的 Fe^{2+} 要消耗 1 mol 的 HCl 。若是酸的量太少时, Fe^{3+} 会发生部分水解,其产物是单核羟基络合物,后续会发生单核羟基络合物—多和羟基络合物—高分子聚合反应,生成的单羟基络合物增加,PFC 的盐基度也越高。若酸的量过多时, Fe^{3+} 的水解收到抑制,难以生成单羟基络合物和高分子聚合物,最终生成无盐基度的 FeCl_3 溶液。若是不投加酸, Fe^{3+} 完全水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;因此,把握酸的投加量,每 100 mL 的酸洗废液投加 6 mL 左右的酸最为合适。

2.6 熟化时间对盐基度的影响

熟化时间(固化时间)即氧化反应结束后聚合反应所需要的时间。氧化反应结束后,溶液便开始发生水解、聚合和沉淀反应,这 3 种反应比较复杂^[14]。取 100 mL 废液于 250 mL 烧杯中,将烧杯放置于磁力加热搅拌器上,调制相同的转速后,加入 6 mL 的浓盐酸,之后迅速加入 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入 0.3 g 的 KH_2PO_4 。待反应结束后,测定不同熟化时间下的盐基度。

如图 6 所示,熟化时间对盐基度的影响是先减小后增加,最后盐基度基本保持不变。在(2~8) h 内,盐基度随时间而下降,主要原因是该过程铁存在的形式主要是 Fe^{3+} ,单羟基铁离子 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 以及开始形成的二聚体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 。随着熟化时间的延长,结合后的 OH^- 离子越来越多,单核羟基络合物转化成多核羟基络合物,聚合物的聚合度升高,盐基度自然升高。36 h 后基本稳定下来了,主要是溶液中的铁基本转化为高聚合态铁,余下的铁是难以转化为高聚合态的铁离子;因此熟化时间为 36 h 最为合适。

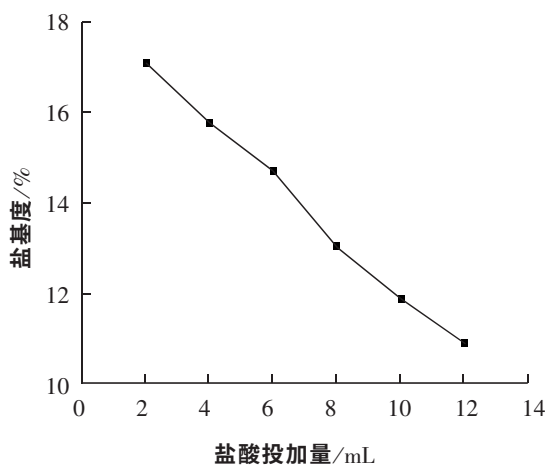


图 5 盐酸投加量对盐基度的影响

Fig.5 Effect of the dosage of hydrochloric acid on the basicity

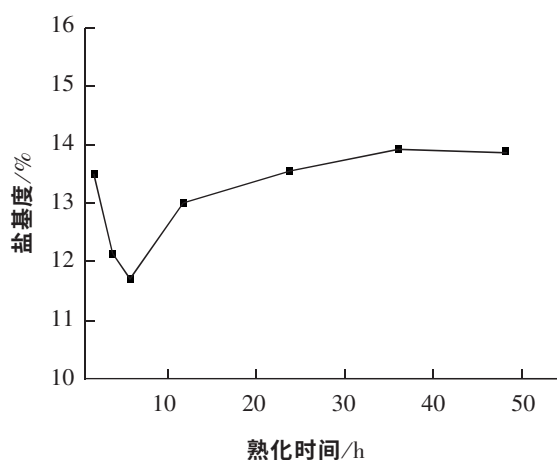


图 6 熟化时间对盐基度的影响

Fig.6 Effect of aging time on basicity

2.7 稳定剂的量对盐基度的影响

取 100 mL 废液于 250 mL 烧杯中,将烧杯放置于磁力加热搅拌器上,调制相同的转速后加入 6 mL 的浓盐酸,之后迅速加入 4.3 g 的 NaClO_3 ,加入不同量的 KH_2PO_4 ,温度是常温。待反应结束后,熟化 36 h 后测定 PFC 的盐基度。

如图 7 所示,随着不同稳定剂量的投入,盐基度是先增加后减小。不投加稳定剂,熟化 36 h 后,会出现沉淀,自然盐基度也低。随着稳定剂的投入,PFC 的稳定性增强,主要原因是投加的稳定剂中含有 PO_4^{4-} 离子, PO_4^{4-} 离子与羟基会产生配位竞争,抑制铁的水解,进而改变 PFC 中铁的形态。但盐基度确实逐渐下降,因为 KH_2PO_4 电离出 2 个 H^+ , H^+ 会抑制 Fe^{3+} 的水解,该作用类似于投加酸,最终难以生成单羟基络合物和高分子聚合物,若加大稳定剂的投加,PFC 的盐基度最终会消失。所以稳定剂的最佳投加量为 0.1 g。

2.8 PFC 的产品指标

由于 PFC 没有相应的国标,参考目前工业制备 PFC 相应的指标。制备后 PFC 的各项指标与工业制备的 PFC 对比如表 1 所示:pH 为 2.4 左右,总铁平均 15.4%,盐基度 12.3%,密度约为 $1.3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,各指标达到了净水剂聚合氯化铁的标准。

表 1 净水剂 PFC 的标准
Tab.1 Standard of water purifying agent PFC

项目指标	工业制备 PFC	制备的 PFC
Fe^{3+} 的质量分数/%	≥ 11	15.4
盐基度/%	9~20	12.3
pH 值	2.0~3.0	2.4
砷(As)质量分数/%	$\leq 0.000 5$	平均 0.000 2
铅(Pb)质量分数/%	$\leq 0.001 0$	平均 0.000 7
不溶物质质量分数/%	≤ 0.3	0.19

3 结论

1) Fe^{2+} 的转化率随着氯酸钠的增加而增加,当 NaClO_3 与 Fe^{2+} 摩尔比为 0.177 6 时,转化率达到最大, Fe^{2+} 的转化率可达到 98.5%。后期若再增加氯酸钠,对于反应效率影响不大,此时达到了一个稳定的平衡状态。

2) Fe^{2+} 的转化率随着酸的加入量而先升高后基本不变,盐基度随着酸的投加而逐渐减少,甚至会完全消失。考虑以上两方面,同时兼顾 PFC 稳定性,酸不宜投加过多,每 100 mL 的酸洗废液最佳投加量是 6 mL 左右即可。

3) 盐基度随着熟化时间的延长是先减小后升高,最后保持不变。盐基度和 KH_2PO_4 的投加量成反比,若 KH_2PO_4 投加量足够多,盐基度甚至会消失;因此,熟化时间为 36 h 和 KH_2PO_4 为 0.1 g 最为合适。

参考文献:

- [1] 鲁慧洁,梁慧婷,张恭孝,等. 钢材盐酸酸洗废液的回收与利用研究进展[J]. 山东化工,2014,43(8):46-50.
- [2] 付智娟. 钢铁酸洗废液的资源化处理方法[J]. 广东化工,2011,38(12):85-86.

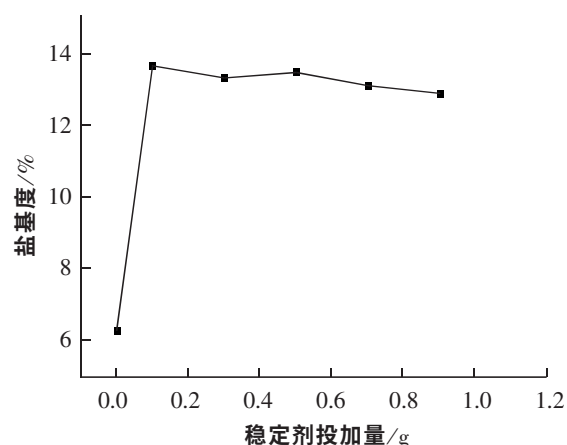


图 7 稳定剂投加的量对盐基度的影响

Fig.7 Effect of the amount of stabilizer added on basicity

- [3] 汤兵,朱又春,刘奕玲,等. 带钢酸洗废液综合利用研究[J]. 钢铁,2005,40(5):75-78.
- [4] 吴光红,储诚山. 钢材酸洗废水的综合利用[J]. 工业用水与废水,1999(3):33-34.
- [5] 李小明,李文锋,王尚杰,等. 不锈钢酸洗废液的处理与回收技术综述[J]. 化工环保,2012,32(6):511-515.
- [6] 张荣臻. 钢材盐酸酸洗废液资源化利用:盐酸再生回收与聚铁混凝剂制备[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [7] 苏国亮,刘宏魏,张莉红. 聚硅酸聚合氯化铁复合型絮凝剂的研究[J]. 皮革化工,2006,23(3):13-15.
- [8] 鲁秀国,刘艳,刘雪梅. 改性聚氯化铝铁的制备及其处理印染废水研究[J]. 华东交通大学学报,2008,25(1):4-6.
- [9] 蒋松. 煤系黄铁矿制备聚合硫酸铁的试验研究[J]. 矿业研究与开发,2013(5):55-58.
- [10] 肖娟宜,丁德才,王权永,等. 利用钢铁盐酸酸洗废液在填料塔中制备 FeCl_3 [J]. 化工环保,2013,33(1):59-62.
- [11] 解立平,徐向荣,曾凡. 聚合硫酸铁盐基度与絮凝性能关系的研究[J]. 工业水处理,2001,1(1):26-28.
- [12] 王丽燕,徐向荣. 聚合硫酸铁盐基度与絮凝性能关系的研究[J]. 化学通报,2010,73(12):1126-1130.
- [13] 兴旺,胡筱敏,田亚赛,等. 致性聚合硫酸铝的制备及对焦化废水的处理[J]. 工业水处理,2007,27(9):51-52.
- [14] 尹杰,肖娟宜,丁德才. 酸洗废液制备聚合氯化铁形态及稳定性研究[J]. 广东化工,2014,41(8):16-18.

Experimental Study on Preparation of Polymeric Ferric Chloride by Use of Pickling Waste Liquid

Lu Xiuguo, Huang Linzhang, Duan Jianju, Yang Lingyan

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Polymeric ferric chloride (PFC) was prepared from the hydrochloric acid pickling waste liquid in this study. The source and treatment method of pickling waste liquid were explored. PFC was synthesized by oxidation, hydrolysis and polymerization. The final products were measured to possess the following indexes: the pH (1% solution) is about 2.4; the ferrous content is less than 1.0%, the ferric content (Iron(III) oxide) is 15.4%; the basicity is about 12.3%. The related factors and reaction mechanism of the reaction were discussed as well.

Key words: pickling waste liquid; polymeric ferric chloride; conversion rate

(责任编辑 刘棉玲)