

固体聚合硫酸铁结构及其热变化

郑雅杰* 龚竹青 刘立华 李景升

(中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083)

关键词 硫铁矿烧渣, 聚合硫酸铁, 结构, 热性能

中图分类号: O611.2; X781.3

文献标识码: A

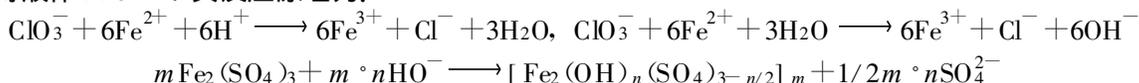
文章编号: 1000-0518(2003)10-1009-03

聚合硫酸铁(PFS)是一种高效混凝剂,其产量已占无机混凝剂总产量的5%~10%^[1]。无论是液体还是固体PFS,其实质都是铁(III)盐水解的中间产物。关于Fe³⁺水解-络合-聚合-胶凝-沉淀等过程的水溶液化学已有大量的基础研究^[2~9]。但是对于固体聚铁结构的研究很少,由于制备原料和条件等不同,其红外光谱也不完全一致^[7,8],固态聚铁为非晶态^[9]。本文以硫铁矿烧渣为原料,采用氯酸钠氧化法制备固体PFS,通过XRD和TG-DTA分析研究了固体PFS的结构和热变化特征。证实该方法制得的固体PFS为带羟基的晶体无机高分子,且具有特定的热变化规律。

RAX-10型X射线衍射仪(日本理学),Cu靶,40kV,20mA;Theroflex型TG-DTA分析仪(日本理学),空气气氛,升温速率为10℃/min,温度为25~500℃,TG为20mg,DTA为±50μV。硫铁矿烧渣(广东云浮硫铁矿企业集团公司),绿矾(自制)^[10],硫酸(AR),氯酸钠(CP),其它试剂均为市售分析纯。

取100g烘干烧渣加入盛有143.6mL硫酸(质量分数为75%)的瓷钵中,迅速搅拌,待固化后置于马福炉中在150~300℃下熟化0.5~2h,然后捣碎并转入三颈瓶中,加240mL水,于80℃恒温搅拌2h,经真空过滤,即得酸性铁盐溶液^[11]。

在酸性铁盐溶液中加入定量的绿矾,搅拌至绿矾溶解,再加入NaClO₃,将溶液中的Fe²⁺完全氧化制得液体PFS^[12]。其反应原理为:



在沸腾状态下,将液体PFS在不断搅拌下蒸发浓缩成粘稠状,然后在60~80℃下干燥、粉碎得到淡黄色固体PFS粉末,烧渣利用率达到90%,所得固体PFS质量于表1所示。

表1 固体PFS样品质量

Table 1 Quality of Solid PFS Sample

Component	ω(Fe)/%	ω(Fe ²⁺)/%	ω(alkali degree)/%	ω(As)/%	ω(Pb)/%	ω(Unsolvable Material)/%
Solid PFS	19.11	0.02	9.95	0.0007	0.0015	0.036
GB14591-93	18.5	0.15	9.0~14.0	0.0008	0.0015	0.5

PFS盐基度(AD)=[nOH⁻/(3nFe_{total})]×100%,式中,nOH⁻和nFe分别为PFS样品中羟基和全铁物质的量(mol)。根据化学反应式,原酸浸液中Fe²⁺和加入Fe²⁺的量为PFS中OH⁻的量和酸浸液中H⁺的量之和^[14]。根据反应式和PFS的盐基度计算应加入绿矾的量,反应后即得不同盐基度的PFS。

结果与讨论

不同盐基度的固体PFS粉末的X射线衍射图如图1所示。从图1可以看出,不同盐基度的固体PFS均存在Fe_{4.67}(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O碱式硫酸铁高聚物。这是由于溶液中Fe²⁺被氧化产生OH⁻并生成Fe³⁺的碱式盐,干燥时生成碱式硫酸铁水合物。盐基度较低时(6.40%),由于加入的Fe²⁺盐少,反应后仍有H⁺存在,因此,有FeH(SO₄)₂·4H₂O酸式盐生成;盐基度增加到10.40%至14.40%。由于PFS中OH⁻随着加入的Fe²⁺盐量增加而增加,酸式盐物相也随着消失。虽然此2种样品XRD谱图相

同,并不能说明它们的组成完全相同,盐基度为 10.40% 样品存在少量 Fe^{3+} 盐和酸式盐;盐基度为 18.40% 的固体 PFS,有酸式盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及羟铁比高的 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在;盐基度为 22.4% 的固体 PFS 中,还含有 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 物相。可见,在酸性铁盐溶液中 Fe^{2+} 的氧化和 Fe^{3+} 的水解是一个复杂的反应过程。但随着加入的 Fe^{2+} 盐量增加,盐基度升高,PFS 中羟铁比增加。XRD 分析结果表明,本方法制得的固体 PFS 与以 FeCl_3 和 NaHCO_3 反应制备的无定形态固体聚铁^[9] 的结构完全不同。

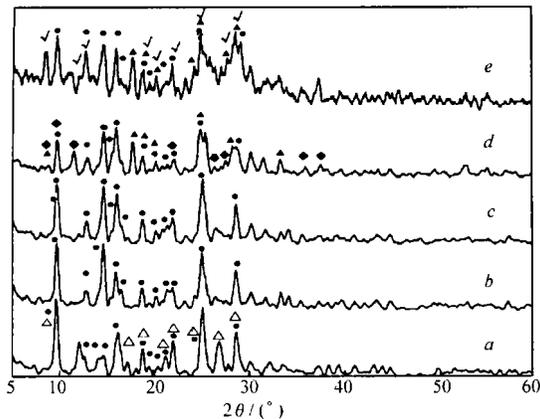


图 1 不同盐基度的固体 PFS X 射线衍射图
Fig.1 XRD spectra of solid PFS with different alkality at 80 °C

- $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; Δ $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- ◆ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; \blacktriangledown $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- √ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Alkality/% : a. 6.40; b. 10.40; c. 14.40; d. 18.40; e. 22.40

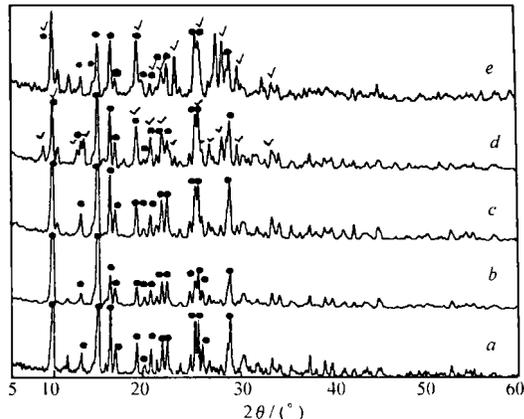


图 2 不同干燥温度所得的 PFS 固体 X 射线衍射图
Fig.2 XRD spectra of solid PFS made at different temperature

- $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$;
- ▼ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Heating temperature/°C : a. 50; b. 60; c. 80; d. 100; e. 120

盐基度为 10.40% 的液体 PFS 在不同温度下进行固化处理,所得粉末的 XRD 谱图见图 2。图中可见,所得的固体 PFS 主要物相仍为 $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$,说明 120 °C 时干燥对物相影响不大。但干燥温度超过 100 °C,固体 PFS 的水溶性变小。因此,制备固体 PFS 的固化温度不宜超过 100 °C。

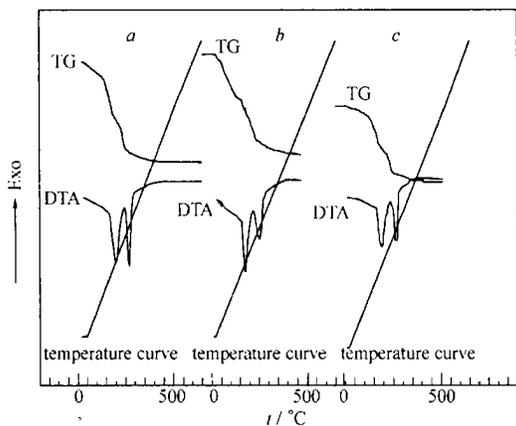


图 3 PFS 凝胶样 TG 和 DTA 图
Fig.3 TG-DTA traces of PFS gel with different alkality
Alkality/% : a. 10.40; b. 18.40; c. 22.40

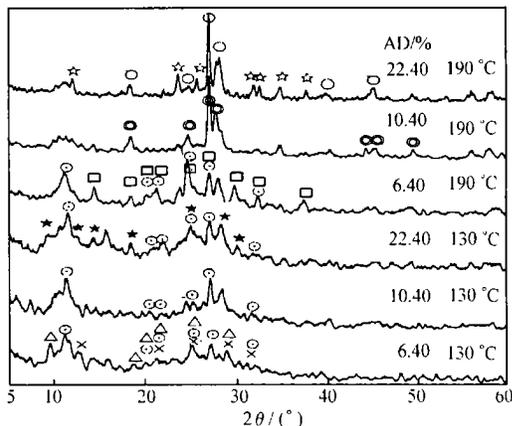


图 4 130 °C 和 190 °C 热处理后 PFS 固体 X 射线衍射图
Fig.4 XRD spectra of solid PFS of different alkality treated at 130 and 190 °C
 Δ : $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; \odot : $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 \times : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; \star : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; \square : Fe_2O_3 ;
 \odot : $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; \circ : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; \star : $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

将盐基度分别为 10.40%、18.40% 和 22.40% 的液体 PFS 加热蒸发至粘稠状, 冷却后成凝胶样, 其 TG-DTA 实验结果如图 3 所示。从图 3 可知, 不同盐基度的 PFS 凝胶样的 TG-DTA 曲线中均有 2 个吸热峰和与之对应的 2 个失重峰。在 DTA 曲线中, 吸热峰对应的吸热温度区间分别为: 盐基度为 10.40% 的凝胶样为 27~165 °C 和 165~290 °C; 盐基度为 18.40% 的凝胶样为 27~160 °C 和 170~290 °C; 盐基度为 22.40% 的凝胶样为 27~170 °C 和 170~285 °C。在 TG 曲线中, 所有失重峰对应的温度起点为 40 °C, 其它失重峰对应的温度点或温度区间与吸热峰的温度点或温度区间基本对应。显然, 这些温度区间是失去游离水、结晶水和 PFS 的分解而导致吸热和失重变化的。

根据 TG-DTA 分析, 将上述不同盐基度的固体 PFS 分别在 DTA 曲线峰谷处温度 130 °C 和 190 °C 下, 加热处理 2 h 后, 进行 X 射线衍射分析, 结果如图 4 所示。从图 4 可知, 经过 130 °C 和 190 °C 加热处理, $\text{Fe}_{4.67}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 物相消失, 发生了复杂的物理化学变化, 120 °C 以下干燥液体 PFS 主要是失去游离水分子, 加热至 130 °C 后, 除继续失去游离水外, 还由于固体 PFS 发生分解而失去结晶水和结构水。热分解过程使铁的高聚物破坏, 形成了不同形式的复盐甚至铁的氧化物。因此, 在制备固体 PFS 时, 干燥温度不能过高。

参 考 文 献

- 1 LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Ind Water Treatment*(工业水处理)[J], 2000, 20(11): 1
- 2 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Changsha(长沙): Central South University(中南大学), 2002
- 3 Schneider W. *Comments Inorg Chem*[J], 1984, 3(4): 205
- 4 Charles M, Flynn J R. *Chem Rev*[J], 1984, 84: 31
- 5 Dousma J, De Brugn P L. *J Colloid Interface Sci*[J], 1976, 56: 527
- 6 Tang Hong-xiao, Werner Stumm. *Wat Res*[J], 1987, 21(1): 115
- 7 Russell J D. *Clay Minerals*[J], 1979, 14: 109
- 8 Kemeth M Towe, William F Bradley. *J Coll Interf Sci*[J], 1967, 24: 384
- 9 TIAN Bao-Zhen(田宝珍), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Environmental Chem*(环境化学)[J], 1990, 9(6): 70
- 10 GONG Zhu-Qing(龚竹青), ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), et al. *Environmental Protection*(环境保护)[J], 2000, (8): 44
- 11 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), GONG Zhu-Qing(龚竹青), et al. *Chin J Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(1): 144
- 12 ZHENG Ya-Jie(郑雅杰), CHEN Bai-Zhen(陈白珍), GONG Zhu-Qing(龚竹青). *Chem World*(化学世界)[J], 2003, 44(111): 5

Study on Structure and Thermal Reaction of Solid Polyferric Sulfate

ZHENG Ya-Jie^{*}, GONG Zhu-Qing, LIU Li-Hua, LI Jing-Sheng

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The solid polyferric sulfate(PFS) was made by oxidation of pyrite cinders with NaClO_3 . It was first time discovered by X-rays diffractometry that when the solid PFS was prepared at temperature below 120 °C the main phase of the solid PFS is $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ which disappeared when heating was carried out above 130 °C for 2 h and complex physical chemical reactions occurred. In thermal spectra two TG mass loss peaks and DTA exothermic peaks at 170~290 °C and 27~160 °C, respectively, were recorded.

Keywords pyrite cinders, solid polyferric sulfate, structure, thermal property