



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114466824 B

(45) 授权公告日 2025.06.20

(21) 申请号 202080068376.X

(72) 发明人 桂洋介 伴正宽 户岛达郎

(22) 申请日 2020.09.25

中岛正贵

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114466824 A

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277

(43) 申请公布日 2022.05.10

专利代理人 刘新宇 李茂家

(30) 优先权数据

2019-179191 2019.09.30 JP

(51) Int.CI.

C01G 49/14 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.29

C02F 1/52 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/036337 2020.09.25

(56) 对比文件

CN 104355336 A, 2015.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/065732 JA 2021.04.08

CN 1109027 A, 1995.09.27

JP 2018008837 A, 2018.01.18

审查员 龙燕飘

(73) 专利权人 日铁矿业株式会社

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

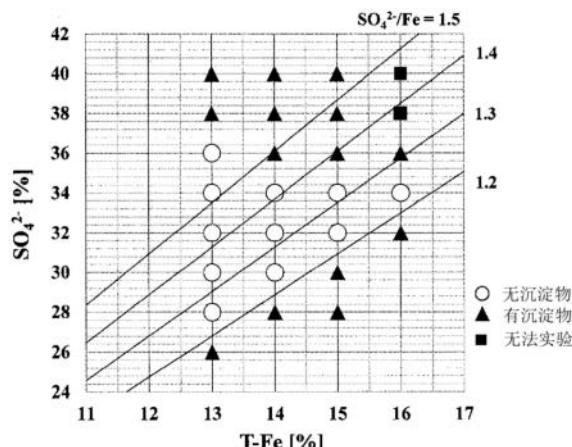
地址 日本东京都

## (54) 发明名称

高浓度铁系絮凝剂及其生产方法

## (57) 摘要

根据本发明,可以在短时间内生产由于反应时间长而不可通过常规生产方法生产的超高浓度聚合硫酸铁溶液。当硫酸根离子浓度为 $[SO_4^{2-}]$ 并且总铁浓度为[T-Fe] (以摩尔浓度计)时,将原料调节为使得满足以下关系,并且所述聚合硫酸铁溶液通过原料的高温高压反应来生产。硫酸根离子与总铁的摩尔比( $SO_4^{2-}/T-Fe$ )为至少1.2,并且当硫酸根离子的重量浓度为 $[SO_4^{2-}]$ 时, $[SO_4^{2-}]$ 为至多35重量%。



1. 一种铁系絮凝剂的生产方法, 该铁系絮凝剂包括聚合硫酸铁溶液,

所述方法包括在将硝酸或亚硝酸盐作为催化剂添加至密闭容器中之后使包含硫酸亚铁和硫酸的原料液在所述密闭容器中在高温高压条件下反应,  $m[2FeSO_4 + (1-n/2)H_2SO_4 + 1/2O_2 + (n-1)H_2O] \rightarrow [Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$

其中,  $0 < n \leq 2$ , 并且  $m$  为自然数;

所述高温高压的反应条件为  $100^{\circ}C$  以上的温度和  $0.3MPa$  以上的压力,

所述反应在 30 分钟以内完成, 所述聚合硫酸铁溶液的总铁浓度为  $14\% - 16\%$ ,

所述原料液满足以下条件:

硫酸根离子与总铁的摩尔比  $(SO_4^{2-}/T-Fe)$  为  $1.2$  以上; 和

当硫酸根离子的重量浓度由  $[SO_4^{2-}]$  表示时,  $[SO_4^{2-}]$  为  $35$  重量 % 以下。

2. 一种铁系絮凝剂, 其中所述铁系絮凝剂为总铁浓度为  $14$  至  $16$  重量 % 的高浓度聚合硫酸铁溶液,

其中硫酸根离子与总铁的摩尔比  $(SO_4^{2-}/T-Fe)$  为  $1.2$  以上; 和

当硫酸根离子的重量浓度由  $[SO_4^{2-}]$  表示时,  $[SO_4^{2-}]$  为  $35$  重量 % 以下。

## 高浓度铁系絮凝剂及其生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于废水处理的高浓度铁系絮凝剂,及其生产方法。

### 背景技术

[0002] 本专利申请的申请人以最初开发的铁系无机高分子絮凝剂"Polytetsu" (注册商标) 为中心销售废水处理化学品,并且持有多项相关专利。

[0003] 在这些专利当中,专利文献1描述了将作为催化剂的亚硝酸钠和氧化剂添加至作为铁系原料的硫酸亚铁( $FeSO_4$ )中,并且引起氧化反应以在常温常压下进行约10小时,由此获得聚合硫酸铁( $[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$ ,此处,0<n≤2,并且m为自然数)溶液。

[0004] 然而,由于该方法需要长的反应时间,因此要求通过某种方法来缩短反应时间。

[0005] 然后,专利文献2中描述的铁系无机絮凝剂的生产方法为使用磁铁矿( $Fe_3O_4$ )作为铁系原料的方法,并且调整硫酸根离子和铁离子的摩尔比,其后在密闭容器中在120至180°C的温度下进行反应。该方法为目的是通过在高温高压下进行反应来缩短反应时间的生产方法,但该方法仍需要0.8至1.5小时的反应时间。

[0006] 专利文献3公开了铁系絮凝剂的生产方法,在该方法中将作为铁系原料的三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )溶解在过量的硫酸中,以形成硫酸铁( $Fe_2(SO_4)_3$ ),然后用水合三氧化二铁将其部分中和。

[0007] 然而,由于该方法由将三氧化二铁溶解在硫酸中的步骤和将形成的硫酸铁部分中和的步骤这两个步骤组成,因此存在该生产方法变得复杂并且无法高效地形成聚合硫酸铁溶液的缺陷。在实施例中,描述了反应需要通过在保持在100°C下加热约3小时的状态下进行。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特开No.S51-17516

[0011] 专利文献2:日本专利No.3379204

[0012] 专利文献3:日本专利No.2741137

### 发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 如上所述,在常规技术中,尽管尝试通过选择各种铁化合物作为铁系原料,并且以各种反应形式使它们反应来生产聚合硫酸铁溶液,但仍存在包括产生较多游离硫酸和反应残渣的问题,还存在生产耐实际使用的聚合硫酸铁溶液的生产时间延长的问题。

[0015] 尽管稍后会详细说明,但认为在铁系絮凝剂中,总铁浓度越高的絮凝剂作为絮凝剂具有越高的特性。本专利申请的申请人生产和销售铁系无机高分子絮凝剂,"Polytetsu" (R),其总铁浓度为约11.0至12.5%, (称为"普通产品")。由于铁系无机高分子絮凝剂如果总铁浓度高则具有高的絮凝能力和脱水性能,最近已经生产了总铁浓度为12.5以上的铁系

无机高分子絮凝剂并作为“高浓度产品”销售。

[0016] 然而,即使生产总铁浓度高的絮凝剂,总铁浓度最高也限制为12.7% (低于13%) ,并且还受上述生产时间延长问题的影响,并且不能生产13.0%以上的聚合硫酸铁溶液。

[0017] 此处,除非表示为摩尔浓度,否则本发明中的浓度是指重量%,并且[T-Fe]表示总铁的重量浓度;并且[ $\text{SO}_4^{2-}$ ]表示硫酸根离子的重量浓度。

[0018] 此处,总铁浓度是指不仅包括溶解在原料液中的铁,还包括未溶解在原料液中并且作为固体(粉末等)存在于原料液中的铁的浓度。因为甚至存在于原料液中的铁系粉末也有助于聚合硫酸铁溶液的生产反应,因此在铁的浓度中包括未溶解在原料液中的铁系组分是合理的。

[0019] 然而,在由本发明生产的聚合硫酸铁溶液中,浓度也表示为总铁浓度,但所有的铁都溶解也是自然的。

[0020] 本发明是为了解决这些问题而实现的,并且其目的在于提供与常规产品相比能够在短时间内生产总铁浓度高的聚合硫酸铁溶液的生产方法。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 为了解决这些问题,本发明由以下技术手段构成。

[0023] (1)一种铁系絮凝剂的生产方法,该铁系絮凝剂包括聚合硫酸铁溶液,该方法包括使包含硫酸亚铁和硫酸的原料液在密闭容器中在高温高压条件下反应,原料液满足以下条件:

[0024] 硫酸根离子与总铁的摩尔比( $\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$ )为1.2以上;和

[0025] 当硫酸根离子的重量浓度由[ $\text{SO}_4^{2-}$ ]表示时,[ $\text{SO}_4^{2-}$ ]为35重量%以下。

[0026] (2)根据(1)所述的铁系絮凝剂的生产方法,其进一步包括将硝酸或亚硝酸盐作为催化剂添加至密闭容器中。

[0027] (3)根据(1)或(2)所述的铁系絮凝剂的生产方法,其中高温高压反应条件为100°C以上的温度和0.3MPa以上的压力。

[0028] (4)一种铁系絮凝剂,其中铁系絮凝剂为总铁浓度为13至16重量%的高浓度聚合硫酸铁溶液。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的超高浓度铁系絮凝剂的特征在于,其浓度高于本发明申请人市售的高浓度铁系絮凝剂,并且具有高絮凝能力和脱水性能。此外,由于超高浓度铁系絮凝剂具有比普通产品更低的水含量,因此可以降低产品运输成本。

[0031] 此外,根据本发明的铁系絮凝剂的生产方法,可以大幅缩短常规方法所需的10小时以上的生产时间,并且可以高效地生产铁系絮凝剂。

## 附图说明

[0032] [图1]图1为可以通过高温高压反应生产聚合硫酸铁的区域。

[0033] [图2]图2为过滤具有生成的沉淀物的样品后的浓度偏移。

[0034] [图3]图3为浓缩未生成沉淀物的样品后的浓度偏移。

## 具体实施方式

[0035] 此处,在描述根据本发明的铁系絮凝剂的生产方法的技术特征之前,首先将描述无机絮凝剂。

[0036] 通常,在污水污泥处理中,污泥中的悬浮颗粒和胶体颗粒用絮凝剂来絮凝,并且进行脱水处理和固液分离。污水污泥中的悬浮颗粒和胶体颗粒通常在其表面上带负电,并且由于表面电荷的排斥力和水合作用而处于稳定状态。絮凝剂为吸附在这些颗粒表面上以中和表面电荷并且减弱颗粒之间的排斥力以由此使颗粒絮凝的化学品。

[0037] 铁系絮凝剂为典型的无机絮凝剂,并且带正电的铁离子中和例如悬浮颗粒和胶体颗粒等悬浮物表面上的负电荷,以进行絮凝作用。因此,铁系絮凝剂总是显示絮凝作用,只要存在铁离子即可,并且由于对悬浮物的絮凝能力提高,因此较高的铁离子浓度可以减少絮凝剂的添加量。

[0038] 为了使絮凝剂中的铁离子稳定存在,必须存在一定量的负离子。在铁系絮凝剂的情况下,硫酸根离子通常起到这样的作用。当负离子的量与铁离子的量具有适合的摩尔比关系时,铁系絮凝剂变得稳定,但在过量负离子的情况下,或者在其量不足的情况下,铁系絮凝剂变得不稳定,并且导致沉积为晶体等。

[0039] 然后,在通过使用此类铁系絮凝剂进行污水污泥处理的情况下,铁离子吸附悬浮颗粒和胶体颗粒的表面上,并且作为固成分回收,但硫酸根离子最终残留在处理的水中。

[0040] 因此,由于处理的水变为强酸性,为了将处理的水排放至河流,处理的水需要用大量中和剂来中和;认为这是提高污水污泥处理成本的因素之一。即,作为铁系絮凝剂所要求的特征,要求絮凝剂中所包含的总铁浓度( $[T\text{-Fe}]$ )高,并且硫酸根离子浓度( $[SO_4^{2-}]$ )低。

[0041] 在使用硫酸亚铁作为原料的聚合硫酸铁溶液的产品中,认为进行了以下化学反应。



[0043] 其中,  $0 < n \leq 2$ , 并且  $m$  为自然数。

[0044] 本发明对于由上述聚合硫酸铁溶液构成的铁系絮凝剂,提供短时间内形成高  $[T\text{-Fe}]$  的溶液的方法,和由此生产的铁系絮凝剂。

[0045] 在本发明中,当硫酸亚铁( $FeSO_4$ )用作固体原料时,并且在高温高压条件下进行氧化反应,加入的原料液的总铁浓度和硫酸根离子浓度之间的关系设定在特定范围内。本发明通过使硫酸根离子与总铁的摩尔比( $SO_4^{2-}/T\text{-Fe}$ )为特定值以上,并且硫酸根离子浓度  $[SO_4^{2-}]$  为特定值以下,获得反应可以在常规技术无法估计的短时间内完成的极其显著的效果,并且此外,可以生产常规技术无法生产的总铁浓度( $[T\text{-Fe}]$ )超高的聚合硫酸铁溶液。

[0046] 更具体地,本发明的特征在于,使包含硫酸亚铁和硫酸的原料液在高温高压条件下反应,原料液满足以下条件。

[0047] 硫酸根离子与总铁的摩尔比( $SO_4^{2-}/T\text{-Fe}$ )为1.2以上。

[0048] 当硫酸根离子的重量浓度由  $[SO_4^{2-}]$  表示时,  $[SO_4^{2-}]$  为35重量%以下。

[0049] 本发明人新发现,当硫酸亚铁的总铁浓度和硫酸根离子的浓度具有此类关系时,可以在短时间内获得超高浓度聚合硫酸铁溶液,而不生成沉淀物。

[0050] (高温高压反应)

[0051] 专利文献1中描述的方法为通过本发明人进行的常规生产方法。在该方法中,可想

象的是反应在常温常压下在固相、液相和气相的三相相互关联下进行。这是因为反应进行期间,感知到由 $\text{NO}_x$ 生成的黄褐色气体,和 $\text{NO}_x$ 的气味。

[0052] 然而,在本发明的方法中,即使当反应完成之后打开高压釜时,感知不到 $\text{NO}_x$ 的气味。因此,在本发明的高温高压反应中,推测进行固相和液相相关的反应,其中作为固体原料的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在硫酸液体中,并且进行氧化反应。

[0053] 于是,可想象的是由于在高温条件下的反应,更容易进行作为固体原料的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶解;并且由于在高压条件下的反应,部分氧分压增加,并且液相中溶解氧的量增加,由此溶解氧直接有助于亚硝酸根离子 $\text{NO}^{2-}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化,并且极大地促进铁离子的氧化反应。

[0054] (反应温度和反应压力)

[0055] 需要将容器中的温度调整在100至150°C的范围内。

[0056] 如果反应温度低于100°C,则硫酸亚铁的氧化反应不会充分地进行。如果高于150°C,则确认残留黄色沉淀物,并且X射线分析表明沉淀物为 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。

[0057] 尽管省略具体实验数据,但本发明人确认了,反应压力越高,反应越高效地进行。考虑上述高温高压反应的反应机理,该事实可以说是理所当然的。

[0058] 因此,本发明的反应压力在考虑产品成本等实际条件而设定即可,并且为0.3MPa以上即可。

[0059] (催化剂)

[0060] 为了促进形成上述聚合硫酸铁溶液的反应,优选使用催化剂。促进反应的优选催化剂包括硝酸和亚硝酸盐;亚硝酸盐包括亚硝酸的钠盐、钾盐等。从促进反应的功能和成本的观点,硝酸是优选的。

[0061] [实验1]

[0062] 作为高温高压反应条件,本发明的发明人设定反应温度为110°C,反应压力为0.30MPa,并且反应时间为10分钟,并且制备包含各种浓度的硫酸亚铁和硫酸的原料液。向其中添加作为催化剂的硝酸并且进行高温高压反应。然后,经过反应时间之后,检查是否生成沉淀物。

[0063] [实验2]

[0064] 此外,作为高温高压反应条件,反应温度设定为120°C,反应压力为10.00MPa,并且反应时间为10分钟,并且制备包含各种浓度的硫酸亚铁和硫酸的原料液。向其中添加作为催化剂的硝酸并且进行高温高压反应。然后,经过反应时间之后,检查是否生成沉淀物。

[0065] 是否生成沉淀物的实验结果汇总示出在表1和表2中。

[0066] 在反应温度为110°C和反应压力为0.30MPa的条件下进行实验的实验1的情况,和在反应温度为120°C和反应压力为10.00MPa的条件下进行实验的实验2的情况,结果发现在沉淀物的生成上给出完全相同的结果。即,表1和表2中的结果与实验1和实验2相同。

[0067] 在表1中所示的总铁浓度 $[\text{T-Fe}]$ 和总硫酸浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的情况下形成聚合硫酸铁溶液而不形成沉淀物,并且是本发明的实施例;并且表2中所示的情况确认生成沉淀物,并且是本发明的比较例。

[0068] [表1]

[0069] 不生成沉淀物的加入浓度

		[T-Fe] (%)			
		13.0	14.0	15.0	16.0
[0070]	28.0	○			
	30.0	○	○		
	32.0	○	○	○	
	34.0	○	○	○	○
	36.0	○			

[0071] [表2]

[0072] 生成沉淀物的加入浓度

		[T-Fe] (%)			
		13.0	14.0	15.0	16.0
[0073]	26.0	×			
	28.0		×	×	
	30.0			×	
	32.0				×
	34.0				
	36.0		×	×	×
	38.0	×	×	×	
	40.0	×	×	×	

[0074] (特定区域)

[0075] 这些结果汇总示出在图1中。由○记号占据的区域为形成聚合硫酸铁溶液而不形成沉淀物的区域。该区域为由本发明指定的区域，并且以下称为“特定区域”。特定区域中包含的由白色○标记表示的[T-Fe]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]为本发明的实施例的原料组成。通过使组合物各自在高温高压条件下反应，可以获得红褐色的聚合硫酸铁的溶液。

[0076] 另一方面，通过使用在特定区域外由▲标记表示的原料组成，在高温高压下进行反应的情况相当于本发明的比较例。在使用这些组合物的任意情况下，确认生成沉淀物；并且在硫酸根离子与总铁的摩尔比 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/T-Fe) 低于1.2的区域中的样品中，确定沉淀物为草黄铁矾。

[0077] 本发明人从以下两个条件指定特定区域。

[0078] 首先，可以设定区域的上限，使得硫酸根离子的重量浓度 [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 为35重量%以下。

[0079] 然后，区域的下限可以通过右向上的斜直线来指定。斜直线各自为直线，其表示硫酸根离子与总铁的摩尔比 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/T-Fe) 为1.2以上的关系，图中纵坐标和横坐标分别为硫酸根离子的重量浓度和总铁的重量浓度。

[0080] 本发明指定的以上[T-Fe]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]的原料组成的特定区域表示聚合硫酸铁溶液的形成可以在高温高压条件下稳定进行的区域。

[0081] 特定区域的技术意义可以通过以下附加实验1和2来确认。

[0082] (附加实验1)

[0083] [T-Fe]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]的浓度分别为14%和28%的样品(以下，标记为(14.0:28.0))，和图1中的(15.0:30.0)样品生成沉淀物。将样品过滤；并且测量除去沉淀物后的溶液的浓度，

并且溶液的组成为(12.8:27.2)和(14.5:29.8)。

[0084] 这些为在本发明指定的区域内的数值。即,即使当样品为生成沉淀物的一种样品,也证明了相应的溶液部分是包含在本发明指定的总铁浓度和总硫酸根离子浓度的特定区域内的组成。图2示出内容。

[0085] (附加实验2)

[0086] 根据图1,样品(15.0:32.0)和(15.0:34.0)二者均为没有生成沉淀物的样品。将这些样品在(i)干燥器中50°C下,(ii)在实验室中约20°C和(iii)在培养箱中10°C下的这三种环境中保持一个月;其后,观察样品的变化。结果,仅在(i)在干燥器中50°C下的(15.0:34.0)样品中,观察到沉淀物。

[0087] 认为原因归因于以下。

[0088] 对于在干燥器中在50°C下保持一个月的样品(15.0:32.0)和(15.0:34.0),再次测量[T-Fe]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>],并且各测量值为(16.0:34.0)和(16.0:36.0)。图3示出内容。

[0089] 尽管保持在干燥器中的样品通过水分蒸发而浓缩,但即使样品为已经浓缩的样品,在[T-Fe]和[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]的浓度关系在本发明所指定的区域内的样品中,也没有检测到沉淀物。然而,作为浓缩的结果,二者的浓度关系由于浓缩而偏离上述区域的样品生成沉淀物。

[0090] 因此,只有在(i)条件下的样品(15.0:34.0)生成了沉淀物。

[0091] (反应时间)

[0092] 使用专利文献1中描述的常规技术的生产方法为常温常压下将硫酸亚铁氧化的方法;并且即使设计催化剂、氧化剂等,该方法仅可以获得总铁浓度([T-Fe])最高为约12.5%的溶液,并且为其反应时间长达16小时以上的方法。

[0093] 通过采用高温高压法,本发明成功地大大地缩短了反应时间。

[0094] 在图1所示的实施例中,从总铁浓度为12.5%的高浓度溶液至总铁浓度高达16%的超高浓度溶液的所有样品中,反应在30分钟以内完成。反应时间取决于总铁浓度是当然的;并且在总铁浓度为12.5%的溶液中,反应在7.5分钟内完成,并且即使在总铁浓度为16%的溶液中,反应也在30分钟以内完成。此处,反应的完成通过测量样品溶液中二价铁的浓度来判断。

[0095] 能够在这样短的时间内进行反应的事实是常规技术中无法预期的极其显著的效果。

[0096] (超高浓度溶液)

[0097] 为了确认归因于聚合硫酸铁溶液为超高浓度的效果,在以下样品A和样品B上进行絮凝试验。样品A为与通过在常规技术中耗费16小时以上的时间生产的样品具有相同总铁浓度的样品。另一方面,样品B为通过本发明生产的总铁浓度为超高浓度的样品。

[0098] [表3]

样品	[T-Fe]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]/[T-Fe]
样品A	12.7	32.5	1.49
样品B	14.7	31.5	1.25

[0100] 分别将样品A和样品B添加至作为模拟液体的丙烯颜料的着色水的待处理液体中,通过减少样品B的添加量,使得样品A和样品B的总铁添加量变得相同,即,通过使得由铁离子的絮凝能力相同;并且比较二者的絮凝能力。

[0101] 絮凝试验的条件示出在表4中。

[0102] [表4]

[0103]

样品	添加量 ( $\mu\text{L}$ )	总铁量 (g)	pH (添加后)	NaOH添加量 ( $\mu\text{L}$ )
样品A	380	$6.91 \times 10^{-2}$	2.82	340
样品B	258	$6.91 \times 10^{-2}$	3.73	180
增加或减少	减少32%	相同		减少47%

[0104] 由于样品B为超高浓度,因此在使样品B的絮凝能力与样品A的絮凝能力相同的情况下,与样品A相比,样品B的添加量能够减少多达32%。然后,由于在样品B的情况下,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  如表1中所示是低的,因此能够抑制絮凝处理后待处理的液体的pH降低;因此,与使用样品A的情况相比,用于中和的苛性钠的添加量可以减少47%。

[0105] 然后,观察到絮状物形成后的情况;为超高浓度的样品B具有较高的絮状物形成能力,并且还具有较高的絮状物沉淀速度。尽管使样品B的铁量与样品A的铁量相同,但样品B具有更高的絮凝能力。

[0106] 认为其原因是因为样品B更多地聚合,并且有利于絮状物的交联和吸附。样品B的超高浓度样品比样品A具有更高的液体粘度的事实也证实了这一点。

[0107] 产业上的可利用性

[0108] 本发明涉及在用于污水等废水处理中利用的絮凝剂,并且由于可以在短时间内生产显示高絮凝性能的絮凝剂,因此可以在废水处理的领域中广泛地利用絮凝剂。

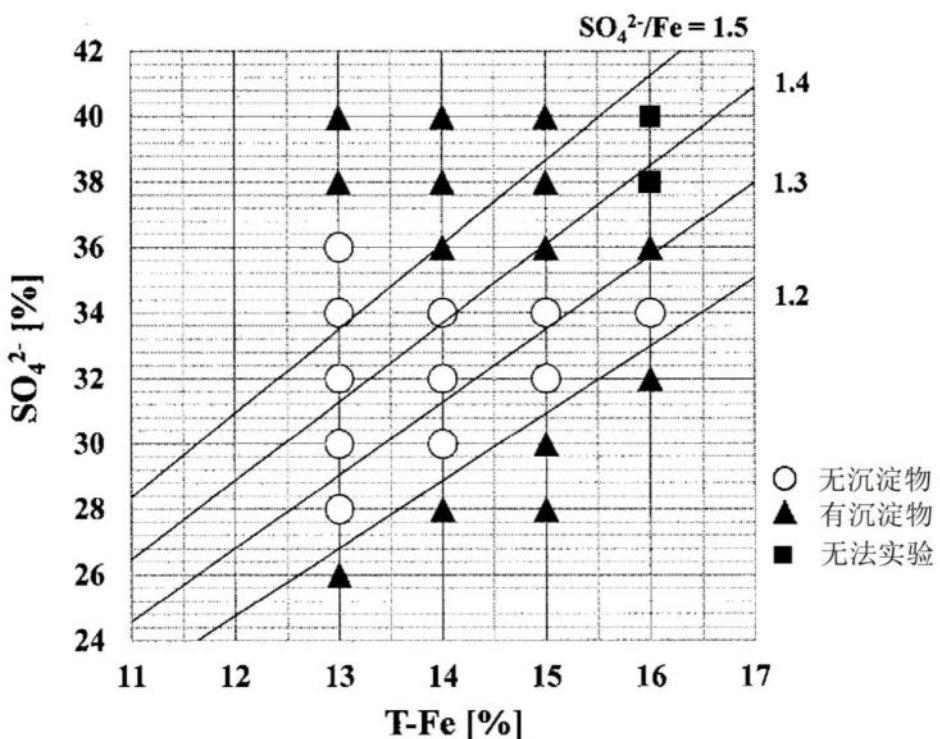


图1

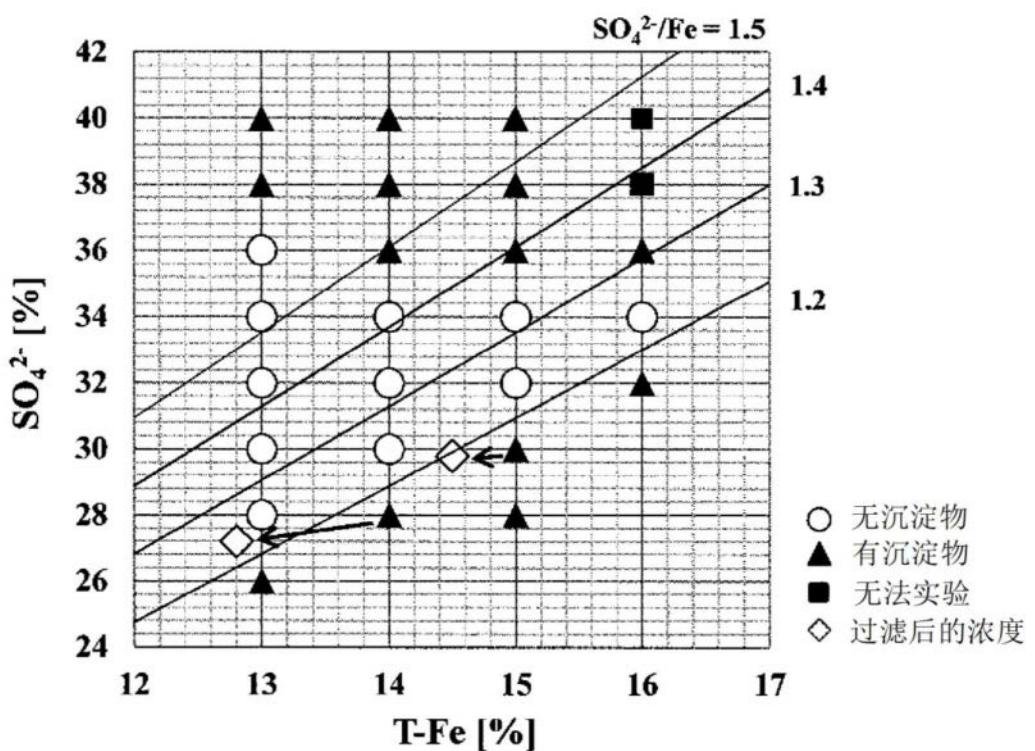


图2

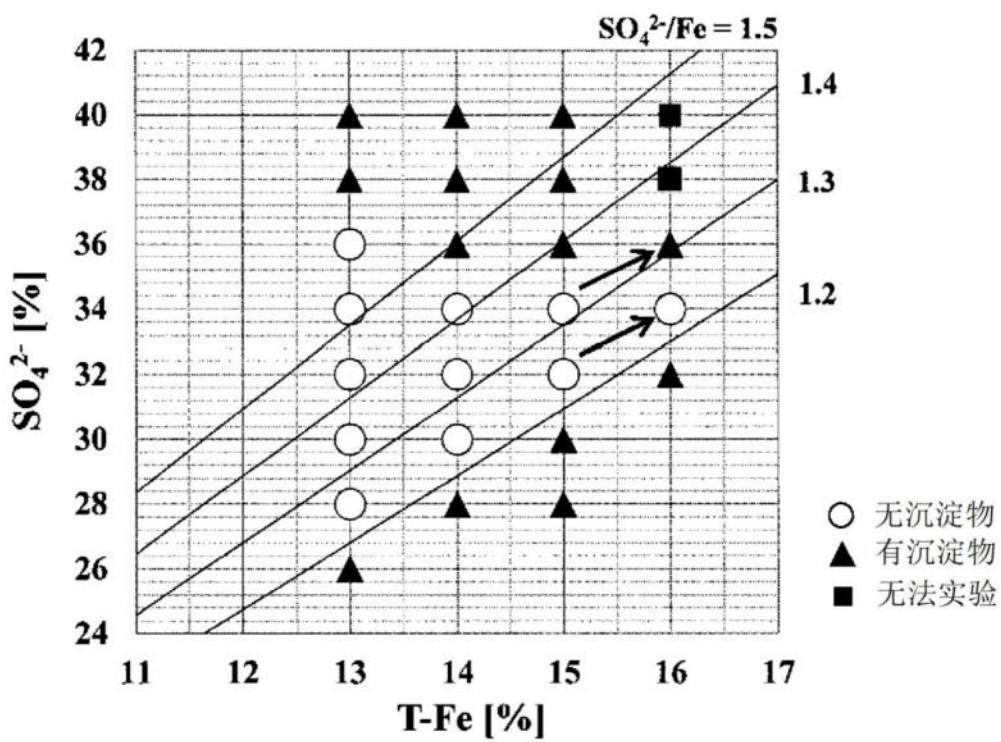


图3