

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019112205

拜俊岑, 吴烈善, 周阳波, 等. 稀土镧改性聚合硫酸铁机理分析及其应用[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 859-868.

BAI Juncen, WU Lieshan, ZHOU Yangbo, et al. Mechanism analysis and application of PFS modified by lanthanum[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 859-868.

稀土镧改性聚合硫酸铁机理分析及其应用*

拜俊岑 吴烈善** 周阳波 黄诗蔚 胡斌 农佳静

(广西大学资源环境与材料学院, 南宁, 530001)

摘要 为进一步提高无机高分子絮凝剂的处理效果并降低处理成本, 研究“一步法”絮凝剂制备工艺, 同时引入稀土镧对絮凝剂进行改性处理, 制备固体稀土镧聚合硫酸铁絮凝剂(La-PFS). 实验通过响应面优化絮凝性能, 研究表明. 聚合温度为 123 °C、镧铁摩尔比为 1:105.56、OH⁻/Fe 摩尔比为 0.19 时, 制备产品对高浊度废水除浊效率效果达到 99.41%. 引入稀土镧在一定程度上增长絮凝剂链状结构, 增强吸附能力. 在对造纸废水处理中, 稀土镧聚合硫酸铁对造纸废水处理效果明显优于传统市售絮凝剂, 絮凝沉淀速度有较大提升, 浊度去除率达到 68%, COD_{Cr} 去除率达到 35%.

关键词 一步法, 稀土镧聚合硫酸铁, 材料制备, 机理分析, 造纸废水.

Mechanism analysis and application of PFS modified by lanthanum

BAI Juncen WU Lieshan** ZHOU Yangbo HUANG Shiwei HU Bin NONG Jiajing

(College of Resource Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, 530001, China)

Abstract: To further improve the processing effect of inorganic polymer flocculants and to reduce the processing cost, we studied “one-step process” for the preparation technique of flocculants and introduced rare earth element lanthanum to modify the nature of flocculants, prepared solidly rare earth lanthanum polymerized ferric sulfate (La-PFS). Flocculating performance was optimized by response surface in this experiment. The results showed that when the temperature of polymerization was 123 °C, the molar ratio of lanthanum to iron was 1:105.56 and OH⁻/Fe molar ratio was 0.19, the de-turbidity efficiency of the preparation product on high turbidity wastewater was 99.41%. The introduction of rare earth lanthanum increased the chain structure of flocculants to a certain extent and enhanced the capacity of adsorption. In the treatment of paper-making wastewater, the effect of rare earth lanthanum polymerized ferric sulfate on paper-making wastewater treatment was significantly better than that of traditionally commercially available flocculants. The precipitation rate of flocculation was greatly improved, the removal rate of turbidity reached 68%, and the removal rate of COD_{Cr} reached 35%.

Keywords: one-step process, La-PFS, material preparation, mechanism analysis, paper-making wastewater.

无机高分子絮凝剂常指铝、铁、硅的络合物或聚合物, 在水处理领域已经得到广泛应用^[1-4]. 相比于

2019年11月22日收稿(Received: November 22, 2019).

* 国家科技支撑计划课题(2012BAJ21B08-05)资助.

Supported by the National Science and Technology Planning Project (2012BAJ21B08-05).

** 通讯联系人, E-mail: wls@gxu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: wls@gxu.edu.cn

有机絮凝剂,无机絮凝剂制备简便,成本较低.近年来,有关对无机高分子絮凝剂的研究主要集中在复合絮凝剂和改性絮凝剂上^[5-7],但对以稀土进行改性的研究相对较少.

聚合硫酸铁(PFS)的合成原料来源广泛、生产工艺相对简单^[8-9],从处理成本和生产成本上来说均具有一定的优势,但PFS仍存在部分稳定性较差,制备成本较高的问题.现主要制备方法有:双氧水氧化法、氯酸钾(钠)氧化法、次氯酸钠氧化法、硝酸氧化法等.本实验通过“一步法”制备聚铁絮凝剂,优化制备过程并以工业副产品为原料,实现工业固废资源化利用.

稀土元素具有较大的原子半径且未充满的电子层结构使稀土配位作用活跃.絮凝剂加入稀土改性后可提高对废水处理的絮凝效果,减少絮凝剂的投加量并且缩短沉降时间^[10-11].许嘉等^[12]以混合稀土氯化物、铝粉、氯化铝为原料,制备了稀土复合絮凝剂(PAC-RE),对废水浊度去除能力提升了近一倍,水中铝含量下降较为迅速.贺忠翔^[13]对比稀土复合絮凝剂(PAC-RE)与聚合氯化铝的性能,发现前者对总磷处理效果较好,去除率达到99%以上.董亚梅和王婷等^[14]在铝系絮凝剂基础上添加粉末活性炭和稀土元素进行改性,通过对比可得色度浊度及COD去除率均有较大提升.稀土镧是稀土元素中含量相对较大,价格相对较低的稀土元素^[15].

本研究以绿矾为主要原料,以氯化镧为改性材料,以“一步法”直接制备出固体稀土镧聚合硫酸铁(La-PFS).与市售絮凝剂相比较,优化制备工艺流程,提升絮凝剂产品性能,通过对比不同絮凝剂效果,发现经稀土改性絮凝剂有较大优势.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 实验试剂及仪器

试剂:广西某厂生产的钛加工工业副产品绿矾、氯化镧(AR)、氯酸钠(AR)、浓硫酸(AR)、氧化钙(AR).

仪器:JJ1000型精密电子天平,ZR4-6六联混合实验搅拌机,DF-101S恒温油浴槽,2100ANT浊度计,SU5000扫描电子显微镜,ESCALAB 250XI+ X射线光电子能谱仪.

1.2 固体 La-PFS 的制备

取一定量经高温焙烧后的绿矾放入300 mL烧杯中,加入一定量的氧化剂均匀搅拌30 min,将烧杯放入油浴锅中调节温度并加热60 min,按一定的镧铁摩尔比加入氯化镧固体粉末,同时均匀喷洒加入一定量硫酸进行酸化并充分搅拌30 min进行聚合,随后加入一定量的碱化剂充分搅拌30 min调节絮凝剂的盐基度.将烧杯从油浴锅中拿出,冷却装袋,经过36 h陈化后得到棕黄色La-PFS固体成品.

1.3 实验废水指标

模拟废水:称取3.00 g膨润土溶于蒸馏水中,定容至1000 mL储存备用,测得其浊度约为1200 NTU, pH值为7.

造纸废水:取自钦州市某造纸厂.基本指标为:pH值为6—7;COD_{Cr}为849.6 mg·L⁻¹;浊度为131 NTU;外观较为浑浊且呈灰色.

1.4 絮凝沉淀实验

实验方法:取一定量实验废水置于烧杯中,向其中投加一定量的液体絮凝剂.随后以六联混合试验搅拌机(ZR4-6系列)进行絮凝搅拌,搅拌速度设置为:快速搅拌速率300 r·min⁻¹,持续时间10 s;中速搅拌速率150 r·min⁻¹,持续时间3 min;慢速搅拌70 r·min⁻¹,持续时间10 min.将经过搅拌后的水体静置沉淀20 min,于液面下2—3 cm处对浊度进行测定.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 Box-Behnken 响应面优化实验

絮凝剂的制备受多种因素的共同影响,以Box-Behnken响应面实验对制备条件进行优化,达到最佳制备效果^[16-17].通过模拟废水絮凝实验对絮凝效果进行探究.

Box-Behnken 优化实验在单因素实验的基础上进行,由单因素实验结果,将温度、 OH^-/Fe 摩尔比(通过改变碱化剂的投加量改变 OH^-/Fe 摩尔比值, OH^- 是由碱化剂所提供)、 La/Fe 摩尔比设置为影响因素.利用 Box-Behnken 优化实验对 La-PFS 进行进一步的优化分析,编码 X_1 、 X_2 、 X_3 的高、中、低值如表 1 所示.由此设计相应实验,其对废水去除率结果如表 2 所示.

表 1 Box-Behnken 实验设计

Table 1 Box-Behnken experimental design

变量 Variables	编码 Coded levels		
	-1	0	+1
温度 Temperature(X_1)/ $^{\circ}\text{C}$	120	130	140
Fe/La (X_2)	100	150	200
OH^-/Fe (X_3)	0.1	0.2	0.3

表 2 Box-Behnken 实验设计结果分析

Table 2 Analysis of Box-Behnken experimental design results

变量 Variables	系数 Coefficient	df	均方 Mean Square	F 检验值 F -Value	P 检验值 P -value
Model		9	72.84	129.49	<0.0001
X_1 (Temperature)	-1.38	1	15.15	27.07	0.0012
X_2 (Fe/La)	-5.54	1	245.45	438.44	<0.0001
X_3 (OH^-/Fe)	-1.10	1	9.68	17.29	0.0042
X_1X_2	0.91	1	3.33	5.95	0.0448
X_1X_3	-0.78	1	2.43	4.35	0.0755
X_2X_3	0.025	1	2.500×10^{-3}	4.466×10^{-3}	0.9486
X_{12}	-6.55	1	180.57	322.59	<0.0001
X_{22}	-1.89	1	15.10	26.98	0.0013
X_{32}	-5.95	1	149.13	266.41	<0.0001
Residual		7	0.56		
Lack of Fit		3	1.07	6.20	0.0551
Pure Error		4	0.17		
Cor Total		16			

由表 2 可知,此模型的 P -value<0.0001,说明该模型是高度显著的,且温度(X_1)、 Fe/La (X_2)、 OH^-/Fe (X_3)、 X_1X_2 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 的 P 值均小于 0.05,表明以上因素为此模型显著影响因素。 Fe/La (X_2)的 P 值<0.0001 说明该因素对模型影响极其显著,表明此范围内,稀土镧在的投加量对稀土絮凝剂的除浊效率有较大影响。 X_1X_2 的 P 值为 0.0448 小于 0.05,表明在絮凝剂的合成过程中,温度与稀土镧之间有较为明显的交互作用.同时由分析得出该模型的回归系数 $R^2=0.9940$,调整回归系数 $R_{\text{adj}}^2=0.9864$ 、预测回归系数 $R_{\text{pred}}^2=0.9197$,模型 F 值为 129.49,失拟项仅为 6.20,相比之下失拟项并不显著,由此可得所选模型的拟合程度较高.

根据实验结果及 Design-Expert 软件分析,得到二阶响应面拟合方程:

$$Y = \beta_0 - 1.38X_1 - 5.54X_2 - 1.10X_3 + 0.91X_1X_2 - 0.78X_1X_3 + 0.025X_2X_3 - 6.55X_1^2 - 1.89X_2^2 - 5.95X_3^2$$

由图 1(a)、(c)可以看出,随着稀土镧的投加量增多,制备絮凝剂对废水的除浊效率提高,镧在制备过程中的投加有助于絮凝过程.由图 1(b)可以看出,在 OH^-/Fe 和温度的交互作用下制备所得的稀土絮凝剂对废水的除浊率并不呈线性关系,在其中存在一个最高点,当温度处于 120 $^{\circ}\text{C}$ 左右, OH^-/Fe 为 0.20 左右时有最佳浊度去除效果,且从曲面图直观可以看出,在两者因素影响下,对浊度的去除率呈现凸面,两者有着明显的协同作用,提高了絮凝剂的絮凝效果.

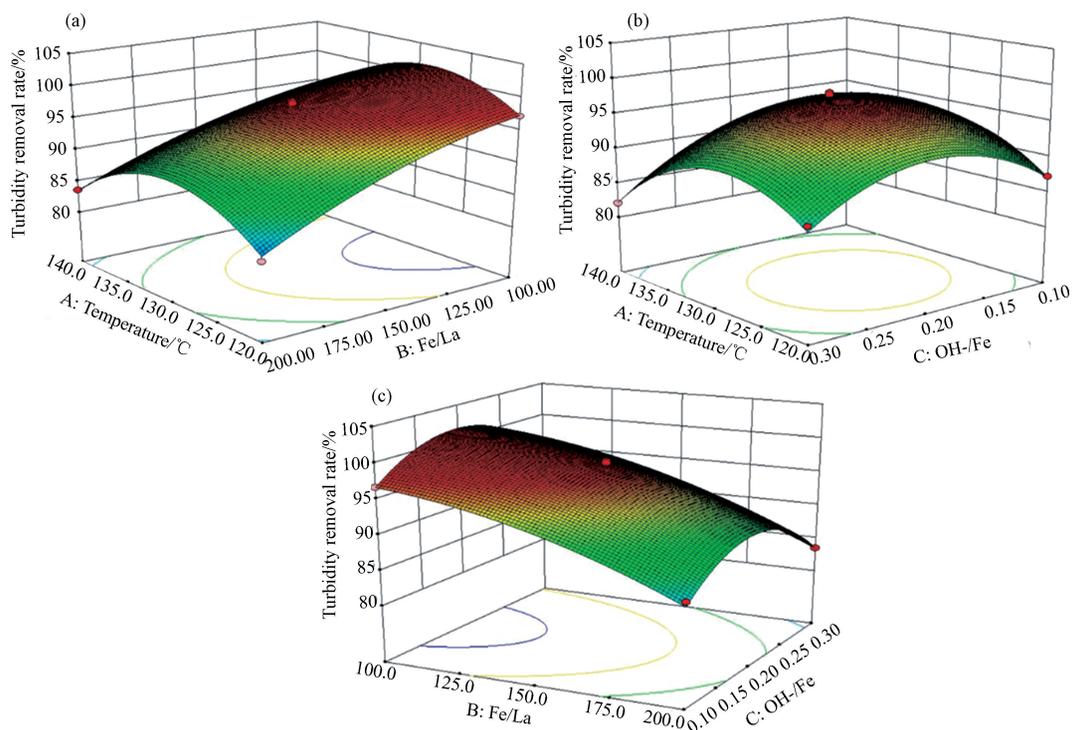


图1 La-PFS 除浊效果响应曲面图

- (a) 温度和 Fe/La 交互作用 Interaction between temperature and Fe/La;
 (b) 温度和 OH⁻/Fe 交互作用 Interaction between temperature and OH⁻/Fe;
 (c) Fe/La 和 OH⁻/Fe 交互作用 Interaction between Fe/La and OH⁻/Fe

Fig.1 Response surface of turbidity removal rate of La-PFS flocculant

通过 Box-Behnke 实验设计对稀土镧改性聚合硫酸铁的过程进行优化得到理论最优配比,即在温度为 122.59 °C, OH⁻/Fe 为 0.19, Fe/La 为 105.56 时,制备所得 La-PFS 对废水浊度最大去除率可以达到 99.38%.

根据预测条件,在温度为 123 °C, OH⁻/Fe 为 0.19, Fe/La 为 105.56 时对优化 La-PFS 进行验证实验,相同实验条件下进行 3 次平行实验,结果见表 3.可以看出,固体 La-PFS 对 1200 NTU 的模拟废水浊度去除率实际值可达到 99.41%.与模型预测浊度去除率的 99.38%相比,实验浊度去除率实际值 99.41%仅高出 0.03%,结果基本一致.

表 3 Box-Behnken 模型验证实验

Table 3 Confirmatory experiments of Box-Behnken design

去除效果 Removal efficiency	验证实验结果 Verification of experimental results			Box-Behnken 优化实验预测值 Prediction value of Box Behnken optimization experiment
	1	2	3	
浊度去除率 Turbidity removal rate/%	99.44	99.42	99.38	99.38
平均值 Average value/%	99.41			

对最佳条件下所制得的 La-PFS 及市售 PFS 进行相应性能指标测定,其结果如下表 4 所示.通过表 4 可知,在最佳配比条件下所制得的固体 La-PFS 性能指标均符合《GB/T14591—2016》标准规范中的固体絮凝剂一级标准要求,且稀土镧的改性在一定程度上加长絮凝剂链状结构,增大了絮凝剂平均分子量.

同时对自制固体 La-PFS 和市售 PFS 的聚合形态进行测定对比,以 Fe-Ferron 逐时络合比色法测定 Fe 的 a、b、c 三形态含量情况^[19],结果如下表 5 所示.1 min 内铁离子的水和配合物或各自单核羟基络合物与 Ferron 试剂迅速反应,其结果表示为 Fe_a,代表低聚物;在 1—240 min 内为 Ferron 与多核羟基铁配合物反应,1—30 min 反应相对迅速,反应曲线接近水平最后趋于平缓,其结果表示为 Fe_b,代表低聚物到

中聚物的转变;在 240 min 后反应基本停止,根据计算可得 Fe_c ,代表高聚物。

表 4 La-PFS 及市售 PFS 相应指标测定结果

Table 4 Determination results of La-PFS and commercial PFS

絮凝剂 Flocculant	性能指标 Performance index			
	全铁含量 Total iron content/%	还原性铁含量 Reducing iron content/%	盐基度 Basicity/%	平均分子量 ^[18] Average molecular weight
市售 PFS Commercial PFS	20.4326	0.0480	15.0518	3682
La-PFS	20.4763	0.0129	13.6712	4331
《GB/T14591—2016》 固体 PFS 一等品指标 First-rate product of solid PFS	≥19.5	≤0.15	8.0—16.0	

表 5 各样品不同形态铁的含量

Table 5 The form distributing of Fe of the samples

絮凝剂 Flocculant	La-PFS	PFS
Fe_a /%	57.0	64.5
Fe_b /%	17.9	16.5
Fe_c /%	25.1	19.0

当在水解聚合过程中引入镧离子能明显增加 Fe_c 含量,有效的增强其聚合能力,其数据表明 La-PFS 的 Fe_b 、 Fe_c 相对于 PFS 都有所增加,符合分子量测定结果。中高聚态铁含量的比例增大表明 La-PFS 中有效成分的增加,说明氯化镧对聚铁的水解聚合有催化作用,在制备聚铁过程中适当的加入氯化镧能提高 La-PFS 产品的聚合效果。

2.2 X 射线光电子能谱分析(XPS)

为了进一步阐述自制固体 La-PFS 中主要元素组成以及 Fe、La 元素存在形式,将样品材料使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行测试,同时对原料绿矾以及市售 PFS 进行 XPS 测试分析。图 2 为 La-PFS 和市售 PFS 在 0—1350 eV 的全能谱图,图 3 是原料绿矾、市售 PFS、La-PFS 中 Fe 元素的对比 XPS 特征能谱图,图 4 是稀土 La 元素的 XPS 特征能谱图。

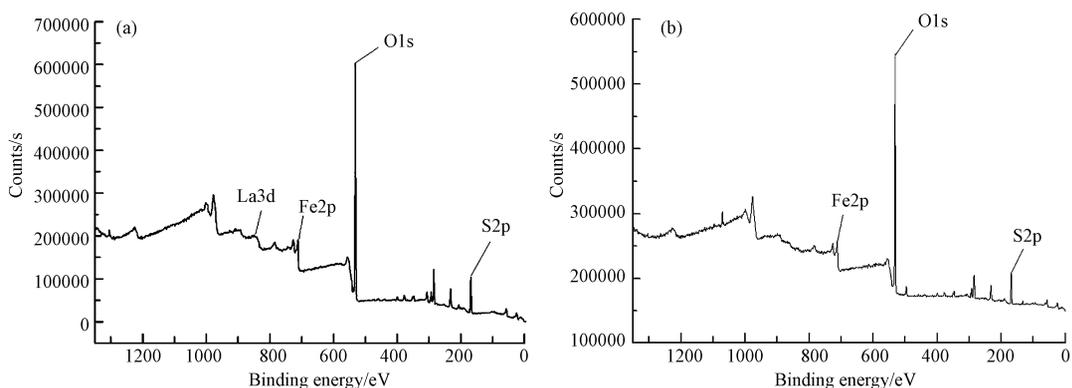


图 2 La-PFS(a) 和市售 PFS(b) 的 XPS 全能谱图

Fig.2 XPS pluripotency spectrum of La-PFS (a) and commercial PFS (b)

研究表明,La-PFS 和市售 PFS 在全能谱图扫描中,O、Fe、S 元素的特征能谱出现范围基本一致,不同点在于部分元素在能谱图中的出峰位置稍有偏移,以及在 La-PFS 中出现稀土元素 La 的特征峰。其中在 La-PFS 全能谱图中显示的 O1s 结合能峰值为 531.5 eV,电子结合能较高即氧以吸附氧的形式存在,氧参与反应并非仅为附着或催化状态,根据分析可能以 COO—Me 物种或者 Me—O—Me 物种为具体表现^[20]。

由图 3 对比分析可知,在绿矾的 Fe2p 特征图谱(a)中 Fe2p 的结合能为 708.12 eV。分析市售 PFS(b)

和 La-PFS(c) 中的 Fe2p 能谱图,特征吸收峰出现范围在 700.05—739.95 eV, PFS 能谱图中 Fe2p 结合能数值为 710.81 eV, La-PFS 能谱图中 Fe2p 结合能数值为 712.25 eV, 说明 La-PFS 与市售 PFS 均存在 Fe 富集现象, 两者与绿矾特征图谱(a)相比, Fe2p 的结合能均增大, 即表明三价铁离子存在共用电子对或者得到电子对的情形. 相比于 PFS 中 Fe2p 吸收峰的 710.81 eV, La-PFS 产品 Fe2p 吸收峰较原料绿矾偏移更大, 即吸收峰值从 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 708.12 eV 上升至 712.25 eV, 因此可推断稀土镧元素引入原料绿矾后对 Fe2p 的结合能有较大的影响. 从而表明铁离子失去电荷, 铁与其它原子的结合键被打断, 即镧的加入抢夺了铁原有的键位. 稀土镧、铁离子竞争与羟基发生配位络合反应^[21], 与市售 PFS 相比, La-PFS 产品结合能较大、合成结构更稳定、絮凝性能更优异.

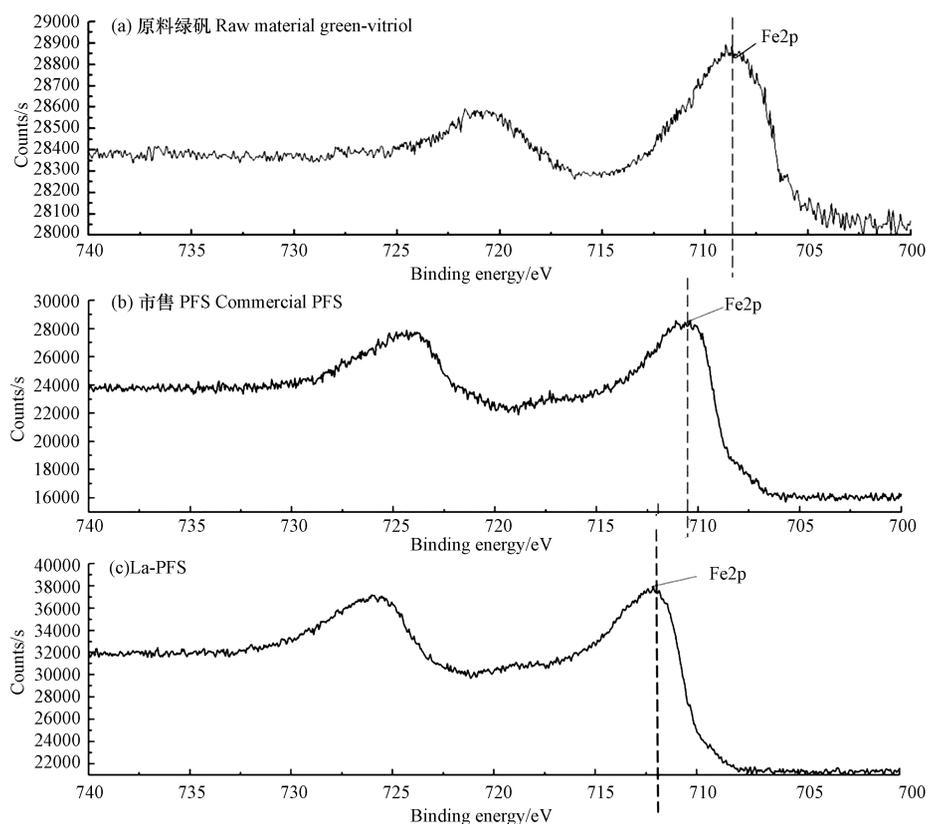


图3 原料及絮凝剂的 Fe2p 对照图

Fig.3 Fe2p comparison diagram of raw materials and flocculants

分析图 4 的 La3d 的 XPS 能谱图, 可看出在 821.05—864.95 eV 范围处出现宽峰, 产品的能谱图中 La3d_{5/2} 和 La3d_{3/2} 的结合能为 839.83 eV 和 856.85 eV, 由此看出金属镧在 4f 轨道上仍存在空位, 其轨道并未在反应过程中受到化学影响, 在 839.83 eV 和 856.85 eV 处出现其特征峰, 这与文献中的 La₂O₃ 特征峰的标准值 834.9 eV 和 851.8 eV 相比, 稍有偏移^[22].

由于 La 比 Fe 的电负性低, 当在制备聚合硫酸铁的过程中引入镧元素, 电子受原子核的库伦作用力增加, 结合能增加, 相应地, 吸收峰就会向高能级移动, 由此推出聚合物中的外层电子密度减小. 进而可知在制备 La-PFS 时, 一部分 La 与绿矾聚合形成稀土镧配合物, 聚合过程中稀土镧与铁离子抢夺羟基进行配位聚合, 交叉配合生成稀土絮凝剂产品. 由于存在的 Fe—O—La 键, 电荷平衡受到破坏, 从 La3d 的电子结合能来看, 可能存在 La—O 共享电子的情形, 即 La—O 共价性的现象, 随着 La—O 键的共价性的增大, 进而会影响到整个聚合物结构的稳定性.

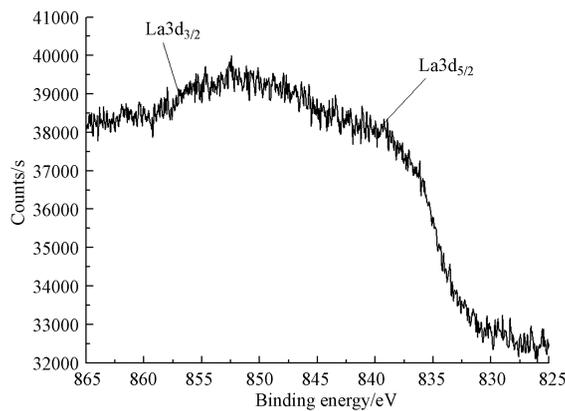


图 4 La-PFS 的 La3d 图

Fig.4 La3d diagram of La-PFS

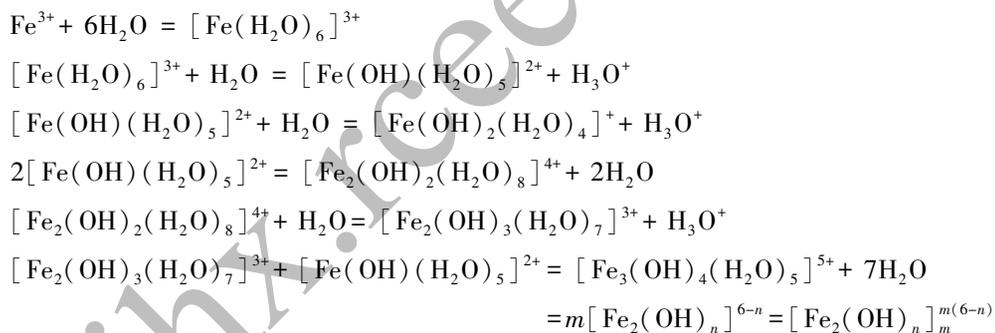
2.3 稀土镧改性机理浅析

(1) “一步法”聚合硫酸铁合成原理

绿矾 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 脱水后经氧化剂 Lox (选自浓硝酸、双氧水、氯酸钾或氯酸钠中的一种或者多种) 氧化, 反应过程如下:



在加入一定量的硫酸后, 硫酸铁发生水解, 随着碱化剂的加入, 体系中 OH^- 浓度升高, 配位水发生了水解, 且形成的产物之间产生缩聚反应, 通过羟基间的架桥聚合反应, 由低聚体 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{SO}_4$ 等逐步向多聚体 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ 转化^[23]. 水解聚合反应如下所示.



(2) 氯化镧改性聚合硫酸铁机理探讨

氯化镧具有较强的吸水性, 且稀土镧离子易于水解, 由于 H^+ 的生成在一定程度上会降低所在体系的 pH 值. 在水解过程中镧离子将形成配合物 $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, 以镧离子为中心水分子包围在其周围, 配合物中水分子以一定的几何规律排列, 对镧离子进行了保护作用, 阻止镧离子与其它物质进行络合反应.

研究中所知稀土镧离子的配合物一般为离子型化合物即静电作用起主导地位. 根据配体电负性的能力强弱: $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, 可以看出 OH^- 与镧离子的络合能力较水分子更强. 在加入碱化剂进行聚合过程中, 反应体系 OH^- 有足够的力量对镧离子进行络合, 破坏了原有水合层几何结构形成稀土镧配合物 $[\text{La}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{(3-m)+}$, 在一定程度上有絮凝沉淀作用.

另外稀土镧离子在反应过程中易发生水解反应, 从而形成了稀土为中心的配合物, 生成无定形的氢氧化镧沉淀, 在与原有聚铁一同反应的过程中, 由于稀土外层的不饱和结构具有活跃的配位作用, 稀土镧形成的配合物 $[\text{La}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{(3-m)+}$ 在聚合硫酸铁聚合的过程中在一定条件下会抢夺与 Fe^{3+} 络合的大量羟基, 从而形成一系列的交叉配合, 镧铁可以通过交叉共聚, 相互链接.

根据图 5 可以看出, 随着水解聚合过程的不断进行, 配合物逐步增长扩大, 即形成稀土配合物或一系列的交叉配合物. 在单链上由于稀土镧较强的络合力增强链状结构强度, 增长链状结构加大聚合物分子量, 从而提高絮凝剂的吸附效果; 另外, 由于镧具有的氧空位特性, 以镧为结合点支链数得到增加, 形成多价态多配位数配合物, 加强絮凝剂的沉淀网捕作用, 对絮凝过程起到促进作用.

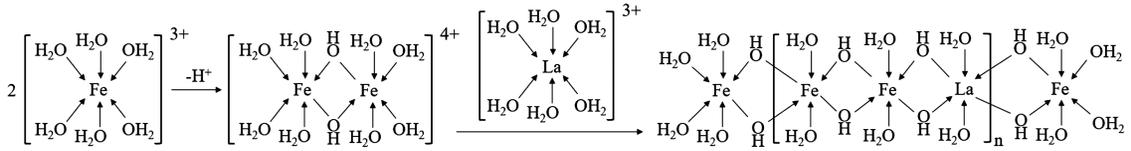


图 5 制备 La-PFS 过程水解聚合结构式

Fig.5 Structural formula of hydrolysis polymerization in the preparation of La-PFS

2.4 实际废水处理效果对比

实验所用造纸废水来自钦州某造纸厂,其基本指标如下表 6 所示.以沉淀时间为研究对象,在絮凝剂投加量为 240 mg·L⁻¹的情况下,La-PFS、PFS、PAC、Alum 对造纸废水浊度去除率与时间关系如图 6 所示.

表 6 造纸废水基本水质指标

Table 6 Basic water quality index of papermaking wastewater

基本指标 Basic index	pH	化学需氧量 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	浊度 Turbidity/NTU	外观 Appearance
测定数值 Measured value	6—7	849.6	131	浑浊且呈灰色

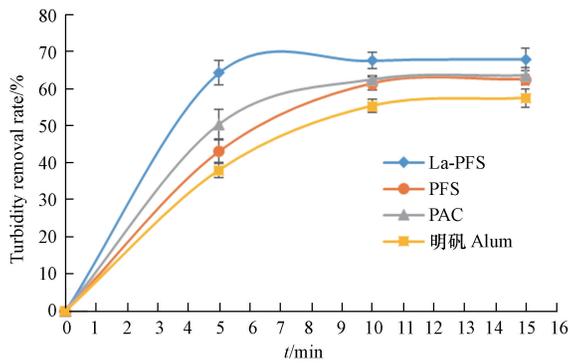


图 6 浊度去除率随时间变化曲线

Fig.6 Curve of turbidity removal rate with time

4 种絮凝剂对造纸废水的除浊效果随时间的变化情况曲线相似,浊度去除率均在一段时间后趋于稳定.通过对比四种絮凝剂对造纸废水浊度去除率斜率发现,La-PFS 絮凝沉淀速率最快,沉淀 5 min 内即可基本达到浊度最大去除率,相比于其它 3 种絮凝剂优势较为突出.

以絮凝剂的投加量为变量,分析沉淀 10 min 时不同投加量下 La-PFS、PFS、PAC、Alum 对造纸废水浊度、COD_{Cr} 的去除效果.其结果如图 7 所示.

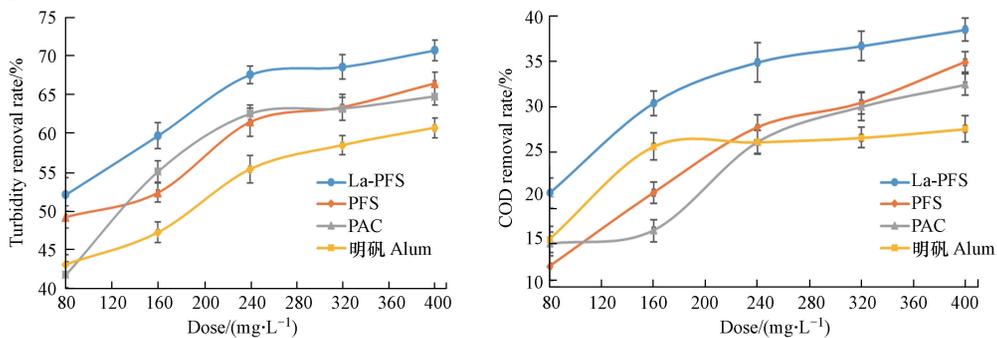


图 7 浊度及 COD_{Cr} 去除率随投加量变化曲线

Fig.7 Curve of turbidity and COD_{Cr} removal rate with dosage

实验结果表明,各种絮凝剂的除浊效果均随着絮凝剂投加量的增大而增强,除浊率与 COD_{Cr} 去除率逐渐升高,其中经稀土镧改性的 La-PFS 对造纸废水的去除效果在实验投加量相同条件下均优于其它 3 种絮凝剂。

La-PFS 投加量小于 $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着投加量的增多,除浊率快速增加,除浊率从 52% 升至 68%。当 La-PFS 投加量大于 $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,除浊效率增长缓慢甚至趋于水平,其主要原因是絮凝剂投加量已经基本满足水体中的絮凝接触过程,随着絮凝剂的继续投加甚至可能出现相反电荷相互排斥的情况,使部分絮体脱稳重新分散为悬浮颗粒,再增量对除浊效果起到相反作用。

通过对比可以看出,La-PFS 的絮凝效果在一定投加量时明显优于对比的各类其它絮凝剂,特别在投加量为 $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,La-PFS 对浊度去除率达到 68%,相比于市售 PFS 有明显优势,除浊率提升 11%。

4 类絮凝剂在测定范围内对 COD_{Cr} 的去除率为 12.32% 到 38.54%。单一改变絮凝剂投加量对造纸废水 COD_{Cr} 的去除效果有限,由于造纸废水的有机物物质复杂,除一部分包含在悬浮颗粒中的 COD_{Cr} 外,还有很大一部分溶解在水体之中的有机物难以进行絮凝沉淀。La-PFS 对 COD_{Cr} 的去除率仍处于优势地位,其稳定后 COD_{Cr} 去除率基本处于 35% 左右,相比于市售 PFS 有所提高, COD_{Cr} 去除率基本提升 10%。

3 结论 (Conclusion)

(1) 在温度为 $123 \text{ }^{\circ}\text{C}$, OH^{-}/Fe 摩尔比为 0.19, Fe/La 摩尔比为 105.56 时,制备所得 La-PFS 对废水浊度最大去除率可以达到 99.41%,稀土镧对聚合硫酸铁优化效果明显。

(2) 通过 XPS 结果分析,原料绿矾经引入稀土镧元素的聚合配位反应后, $\text{Fe}2\text{p}$ 的结合能增大,三价铁离子存在共用电子对或者得到电子对的情形。 $\text{La}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{La}3\text{d}_{3/2}$ 的结合能发生一定偏移,稀土 La 与绿矾进行反应聚合形成稀土镧的配合物。

(3) 在改性过程中,根据配体电负性的能力强弱,羟基离子有足够的对镧离子进行络合,破坏了原有水合层几何结构形成稀土镧配合物 $[\text{La}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{(3-m)+}$ 。镧离子在反应过程中抢夺与 Fe^{3+} 络合的大量羟基,从而形成一系列的交叉配合,镧铁可以通过交叉共聚,相互链接,在原有的链状结构下加强链状稳定性及增长链状结构,形成稀土絮凝剂。

(4) La-PFS 对造纸废水絮凝效果明显优于市售 PFS、PAC、Alum 等絮凝剂,5 min 内基本达到最大去除率。在投加量为 $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,自制 La-PFS 对造纸废水浊度去除率达到 68%,相比市售 PFS 去除率提高 11%;对造纸废水 COD_{Cr} 去除率达到 35%,相比市售 PFS 去除率提高 10%。

参考文献 (References)

- [1] 黄祥. 废水处理复合絮凝剂研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012(7): 4153-4155.
HUANG X. Research progress of composite flocculants for wastewater treatment[J]. Anhui Agricultural Science, 2012(7): 4153-4155 (in Chinese).
- [2] SUN Y, ZHU C, ZHENG H, et al. Characterization and coagulation behavior of polymeric aluminum ferric silicate for high-concentration oily wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2017, 119:23-32.
- [3] 佟瑞利, 赵娜娜, 刘成蹊, 等. 无机、有机高分子絮凝剂絮凝机理及进展[J]. 煤炭与化工, 2007, 30(3): 3-6.
DONG R L, ZHAO N N, LIU C X, et al. Flocculation mechanism and development of inorganic and organic polymer flocculants[J]. Coal and Chemical Industry, 2007, 30(3): 3-6 (in Chinese).
- [4] 孟欣, 田淑英, 张平. 探讨我国水资源保护的现状及治理对策[J]. 中国化工贸易, 2015, 7(26):207-208.
MENG X, TIAN S Y, ZHANG P. Discussion on the current situation of water resources protection and Countermeasures [J]. China Chemical Trade, 2015, 7(26):207-208 (in Chinese).
- [5] 张列宇, 王浩, 李国文, 等. 城市黑臭水体治理技术及其发展趋势[J]. 环境保护, 2017, 45(5): 62-65.
ZHANG L Y, WANG H, LI G W, et al. Treatment technology and development trend of urban black and odorous water body [J]. Environmental Protection, 2017, 45(5): 62-65 (in Chinese).
- [6] 蔡阳伦, 戚政武, 林楚宏, 等. 聚合硫酸铁的制备及应用研究进程[J]. 化学工程与装备, 2016(11): 168-169.
CAI Y L, QI Z W, LIN C H, et al. Preparation and application of polymeric ferric sulfate[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2016 (11): 168-169 (in Chinese).
- [7] 余伟, 黄牧, 李爱民, 等. 多功能型天然高分子水处理剂的研究[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1293-1310.
YU W, HUANG M, LI A M, et al. Multi-functional natural polymer based water treatment agents[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37

- (6): 1293-1310.
- [8] 关晓辉, 王维雪, 刘雅琪, 等. 固体生物聚合硫酸铁的制备及其结构和性能研究[J]. 东北电力大学学报, 2015, 35(4): 26-32.
GUAN X H, WANG W X, LIU Y Q, et al. Preparation, structure and properties of solid biopolyferric sulfate[J]. Journal of Northeast Electric Power University, 2015, 35(4): 26-32 (in Chinese).
- [9] 宋艳艳, 郭睿, 卫海琴, 等. 聚铁基改性复合絮凝剂的制备及其絮凝性能[J]. 精细石油化工, 2014, 31(3): 34-38.
SONG Y Y, GUO R, WEI H Q, et al. Preparation and flocculation performance of polyferric modified composite flocculant[J]. Fine Petrochemicals, 2014, 31(3): 34-38 (in Chinese).
- [10] 曹健, 刁益韶. 稀土在改性无机复合高分子絮凝剂中的应用[J]. 轻工科技, 2016, 217(12): 79-80.
CAO J, DIAO Y Y. Application of rare earth in modified inorganic composite polymer flocculant[J]. Light Industry Technology, 2016, 217(12): 79-80 (in Chinese).
- [11] JIA D, LI M, LIU G, et al. Effect of basicity and sodium ions on stability of polymeric ferric sulfate as coagulants[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2017, 512: 111-117.
- [12] 许嘉, 王瑞芬, 孙忠. 稀土复合絮凝剂的制备及其絮凝性能研究[J]. 稀土, 2013, 34(2): 91-95.
XU J, WANG R F, SUN Z. Study on the preparation and flocculation performance of rare earth composite flocculant [J]. Rare Earth, 2013, 34(2): 91-95 (in Chinese).
- [13] 贺忠翔. 稀土复合混凝剂的制备及其在城市污水处理中的应用[J]. 稀土, 2007, 28(4): 67-70.
HE Z X. Preparation of rare earth composite coagulant and its application in municipal wastewater treatment[J]. Rare Earth, 2007, 28(4): 67-70 (in Chinese).
- [14] 董亚梅, 王婷, 万晓佳, 等. 稀土复合吸附絮凝剂对印染废水的处理研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(9): 152-156.
DONG Y M, WANG T, WAN X J, et al. Study on the treatment of printing and dyeing wastewater with rare earth composite adsorption flocculant[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(9): 152-156 (in Chinese).
- [15] FU H, YANG Y, ZHU R, et al. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 704-713.
- [16] 张会琴, 袁华为, 王昕伟, 等. 响应面法优化处理草甘膦生产废水的应用[J]. 净水技术, 2017, 36(8): 46-51.
ZHANG H Q, YUAN H W, WANG X W, et al. Application of response surface method in the treatment of glyphosate wastewater[J]. Water Purification Technology, 2017, 36(8): 46-51 (in Chinese).
- [17] 郝海艳, 王刚, 徐敏, 等. 响应面法优化制备螯合絮凝剂巯基乙酰化聚丙烯酰胺[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1269-1279.
HAO H Y, WANG G, XU M, et al. Optimization of preparation conditions of chelating flocculant with mercaptoacetyl polyacrylamide by response surface methodology[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1269-1279.
- [18] 方润, 薛涵与, 吴华忠, 等. 一锅法溶液缩聚制备高效阳离子絮凝剂及其絮凝性能[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2668-2676.
FANG R, XUE H Y, WU H Z, et al. Synthesis of an efficient cationic flocculant by one-pot solution polycondensation and its flocculation performance[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2668-2676 (in Chinese).
- [19] 张鹏, 王雨露, 赵冬琴, 等. 聚磷氯化铁镁钛絮凝剂的制备与表征[J]. 环境化学, 2018, 37(12): 2677-2687.
ZHANG P, WANG Y L, ZHAO D Q, et al. Preparation and characterization of polychlorinated ferric magnesium titanium (PFMTC) [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(12): 2677-2687 (in Chinese).
- [20] 马明玉. Fe-Ca 仿酶降解木素机理及深度处理造纸中段废水的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2011.
MA M Y. Study on degradation mechanism of lignin by Fe-Ca imitation enzyme and advanced treatment of papermaking wastewater [D]. Ji'nan: Shandong Institute of Light Industry, 2011 (in Chinese).
- [21] 马红钦, 谭欣, 朱慧铭, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 钙钛石高变催化剂的 XPS 研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4): 445-448.
MA H Q, TAN X, ZHU H M, et al. XPS study on $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ calcium titanite high temperature shift catalyst[J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2003, 21(4): 445-448 (in Chinese).
- [22] LIU J W, HAN R, WANG H T, et al. Degradation of PCP-Na with La-B co-doped TiO_2 series synthesized by the sol-gel hydrothermal method under visible and solar light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 344(1): 145-152.
- [23] 常青, 汤鸿霄. 聚合铁的形态特征和凝聚-絮凝机理[J]. 环境科学学报, 1985, 5(2): 185-194.
CHANG Q, TANG H X. Morphology and coagulation flocculation mechanism of polymeric iron[J]. Journal of Environmental Science, 1985, 5(2): 185-194 (in Chinese).