

源于镀铝锌渣的复合铝锌铁混凝剂的制备及混凝特征

付 英, 张继超, 王衍争, 苏漫漫, 蔡珊珊, 于衍真, 谭 娟

(济南大学土木建筑学院, 山东济南 250022)

摘要:以镀铝锌渣(GAS)为原料,采用“混合酸浸及加碱聚合”两段法合成复合铝锌铁(PAZF)混凝剂,同时采用紫外可见分光光度计(UV)及扫描电镜(SEM)研究其制备过程的微观表现,然后与聚合氯化铝(PAC)对比研究其对染料废水的混凝特征。结果表明:酸浸及聚合的较佳时间分别为3和5 h;酸浸取物主要为锌、铝、铁的盐类及3种金属的硫酸氯化盐类;聚合形成了与金属盐类完全不同、具有不同吸收波长、种类较多的聚合类物质,且其结构随聚合时间的延长不断调整;随SEM放大倍数的增加,PAZF表面形貌发生很大变化,PAC基本无变化;放大4 000倍时PAZF表现为一种表面积较大、较为匀称的褶皱式微观结构,放大8 000倍时呈现为较为匀称的网状菜花头式微观结构;PAZF应对水质变化的投药量范围宽于PAC,且去除浊度及有机物的最佳pH范围比较吻合,而PAC去除两者的最佳pH范围不同;PAZF具有的混凝特征取决于其独特的微观表现。

关键词:镀铝锌渣;复合铝锌铁;微观表现;混凝特征

中图分类号:X 5233

文献标志码:A

Preparation and coagulation behavior of poly-Al-Zn-Fe coagulant from galvanized-aluminum-slag

FU Ying, ZHANG Ji-chao, WANG Yan-zheng, SU Man-man, CAI Shan-shan, YU Yan-zhen, TAN Juan

(School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant was prepared by a two-stage method of leaching with mixed acid and polymerizing with alkali using galvanized-aluminum-slag (GAS). Its micro-properties during preparation were conducted using UV-vis spectrophotometer (UV) and scanning electron microscopy (SEM). Coagulation behavior of PAZF was tested by Jar tests in treating a simulated dyeing wastewater compared with that of poly-aluminum-chloride (PAC). The results show that the optimal leaching time and polymerizing time are 3 and 5 hours, respectively. The acid leaching substances mainly contain zinc, aluminum and iron salts and polymers of these three metals of chloride-sulfate. Many types of polymeric substances with different absorption wavelengths were formed while their copolymer structures with characteristic absorption-peak of aluminum, zinc and iron were adjusted continuously with the increase of polymerizing time. The surface morphology of PAZF changed a lot at different magnification times, while PAC changed a little. PAZF appeared to have a kind of uniform pleated structure having larger surface area at 4 000 magnification times. However, it has a series of cauliflower head structure with some pleated ditch having different width and depth at magnification of 8 000 times. PAZF dosage range showing excellent coagulation efficiency in treating complicated qualities of water samples was wider than PAC. It had a consistent optimal pH range for removal of turbidity and organic matters compared with PAC showing different pH ranges. The distinctive coagulation behavior of PAZF was determined by its special micro-properties.

Key words: galvanized-aluminum-slag; poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant; micro-properties; coagulation behavior

在处理固体废弃物^[1-4]研究中,用于水处理领域的混凝剂备受关注。研究人员曾采用煤矸石、粉煤

收稿日期:2013-08-20

基金项目:山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(SBS1112);山东省教育厅高等学校优秀骨干教师国际合作培养项目(2009);国家自然科学基金项目(51178207)

作者简介:付英(1970-),女,副教授,博士,博士后,主要从事水处理混凝剂研制及应用研究。E-mail: cea_fuy@ujn.edu.cn。

灰、铁矿石、高岭土尾矿、钢铁酸洗废液、稀土化合物、造纸黑液、发电厂废弃物、废弃塑料、有机废料等固废废弃物制备多种无机^[5-8]及有机混凝剂^[9-12]。铝、铁是无机混凝剂组成的重要金属元素,复合铝铁是较先进的复合类无机高分子混凝剂品种之一^[13-14],而锌由于其具有的强絮凝能力是常加入的改性元素。镀铝锌渣(GAS)是以铝、锌、铁等金属及其氧化物为主要成分且熔点较高的固溶体或化合物的废渣,是一种无规则形状的多元合金产品,铝、锌及铁的总含量超过90%,锌的含量低于40%,提纯锌时处理难度大且成本高,但是其铝含量超过50%,适合制备高锌复合铝铁类混凝剂。笔者以GAS为主要原料,采用混合酸浸取及加碱共聚两段法制备复合铝锌铁(PAZF)混凝剂,同时采用UV和SEM分析其制备过程的微观表现,并且对其处理染料废水的效率特征进行研究。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

仪器:UV3600 SHIMADZU 紫外/可见/近红外分光光度计(日本岛津);日立S-2500扫描电镜(日本日立公司);GZX-9140MBE数显鼓风干燥箱(上海博讯);JJ-4A六联同步自动升降搅拌机(中国常州);SZD-2型智能化散射光浊度仪(中国上海);SHA-B水浴恒温振荡器(中国金坛);HI93727色度仪(意大利);AL-32 COD快速测定仪(德国)。

试剂:GAS取自山东淄博市;盐酸(37%)、浓硫酸(98%)、氢氧化钠(固体)均为分析纯;聚合氯化铝(PAC),河南巩义, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=30\%$;实验用水为重蒸水。

1.2 PAZF的制备及表征

(1)混合酸浸取方案。首先将GAS破碎为中块或细块渣样品,将8%~15%的HCl及20%~40%的 H_2SO_4 溶液加到块渣样品中,放入70~100℃水浴恒温振荡器中浸取1~3 h,然后在无灰级定量滤纸40~50℃下过滤得到无色滤液,备用。

(2)加碱共聚方案。快速搅拌下将0.2%~0.8%的NaOH溶液加到上述滤液中,聚合温度为30~50℃、pH值为2.5~3.2、时间为2~72 h,得到淡黄棕色的液体PAZF^[8]。

将液体PAZF置于100℃烘箱中干燥至少25 h,研磨成粉末状固体。

PAZF紫外吸收特征(UV法)。抽取PAZF制备过程中浸取、聚合两个阶段不同时间(浸取1、2、3

h及聚合1、3、5 h及3 d)的样品,采用定性滤纸过滤并稀释,然后采用分光光度计进行全扫描,以分析其制备过程中紫外吸收特征的变化。

PAZF制备过程的酸浸和聚合是否完全是影响PAZF制备成本的重要过程。本实验主要分析PAZF制备过程中其紫外吸收特征的变化情况,用以研究酸浸及聚合过程中产品生成及结构变化,以确定较佳的酸浸及聚合时间。

SEM检测。将固体PAZF及PAC样品置于扫描电镜下观察拍照,分别放大4000及8000倍。工作条件:分辨率3.5 nm,加速电压15 kV, Soller狭缝:0.02, 0.04, 0.08 rad,ETD检测器。

1.3 PAZF的混凝特征

实验水样采用模拟染料废水,水样配制如下:将酸性深蓝及高岭土分别以1.5、50 mg/L溶入自来水中,快速搅拌25 min,静沉25 min,倾出上层溶液作为模拟染料废水。水质:pH值为7.83,色度260倍,浊度为103 NTU, $w(\text{COD}_{\text{Cr}})=299 \text{ mg/L}$,温度15.4℃。

采用烧杯搅拌实验,混凝剂投药质量浓度为10 g/L,以Al计。采用浊度仪、COD快速测定仪及色度计测定浊度、 COD_{Cr} 及色度。

投药量的影响实验。快搅200~250 r/min,搅拌1 min,慢搅60~80 r/min,搅拌20 min;静置15 min后在距上清液液面2 cm处取水样,测定其浊度、 COD_{Cr} 及色度。

水样pH值的影响。采用0.1 mol/L NaOH或HCl将水样pH值调到3~13,分析pH值对混凝特征的影响。搅拌程序同前。

实验进行3次,取平均值。

2 实验结果分析

2.1 PAZF制备过程的紫外吸收特征

2.1.1 酸浸过程

图1是酸浸过程PAZF吸光度随时间的变化。可以看出,200~300 nm的紫外吸收代表稳定锌、铝及铁的硫酸及氯化盐的吸收,300 nm以上的吸收可能代表不稳定铝、锌、铁的聚合物或不稳定三金属酸性盐的混合物。

酸浸2 h后,滤液吸光度变化趋势相同,与酸浸1 h差别很大。酸浸1 h时,200~350 nm区间的吸光度波动较大且吸收值较低,基本在2~3内变化,说明析出的少量锌、铝、铁盐的结构和量均不稳定,且析出的稳定氯化、硫酸金属盐的量较少;同时350

nm 以上的吸收值较大,并且存在一些不稳定的铝、锌、铁的聚合物或不稳定铝、锌、铁酸性盐。随酸浸时间的增加,200 ~ 300 nm 区域的吸光度上升,300 nm 以上的吸光度下降,说明不稳定的铝、锌、铁酸性盐减少,而稳定铝、锌及铁盐的量增加。酸浸 3 h 时,200 ~ 230 nm 范围内的吸光度基本不再变化,且维持较高的吸光值,说明浸取基本结束,同时可能形成了 3 种金属的硫酸氯化盐类,致使 230 ~ 375 nm 的吸光度持续下降,而大于 375 nm 的吸光度再次基本停留在固定值,但吸收值低于酸浸 1 h,说明滤液里存有少量不稳定的铝、锌、铁的聚合物或不稳定铝、锌、铁酸性盐。

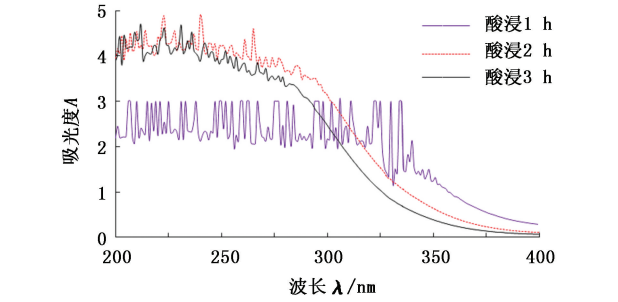


图 1 制备 PAZF 过程中吸光度酸浸随时间的变化
Fig. 1 Influence of leaching time on UV absorbance of PAZF

2. 1. 2 聚合过程

图 2 是 PAZF 在碱聚合的不同时间内(1 h ~ 3 d)其物质组成的变化。由图 2 看出,随聚合时间的延长,其吸光值整体上逐渐增加,说明形成了具有不同吸收波长的种类较多的聚合类物质。同时波动的吸收峰群随聚合时间的增加其波长范围逐渐扩大,

从 1 h 的 200 ~ 215 nm 扩增到 3 d 的 200 ~ 295 nm,说明形成的具有特征吸收峰范围的聚合类物质结构随聚合时间的变化而不断变化。

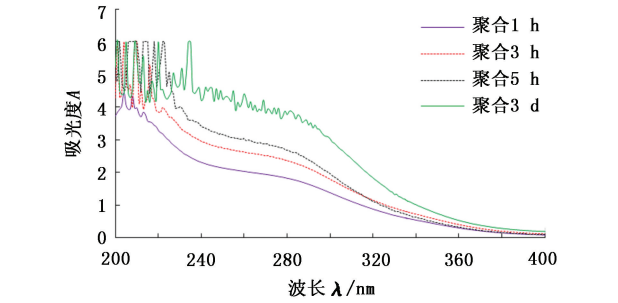


图 2 制备 PAZF 过程中吸光度随聚合时间的变化
Fig. 2 Influence of polymerization time on UV absorbance of PAZF

从图 2 还看出,在一定波长范围内(230 ~ 350 nm),其吸光度增加得较多,并且随聚合时间的延长,吸光值持续增加。而在另一波长范围内其吸光度增加较少(200 ~ 225 nm),并且达到一定聚合时间后(如 5 h)其吸光值基本维持在恒定范围内且产生较大的波动,说明随聚合时间的延长,在该波长范围内具有特征吸收峰的铝、锌、铁的各类共聚物结构发生持续的内部调整;但是聚合 5 h 之后,该范围内吸光度波动情况基本不变,说明这部分金属聚合物结构的变化程度减少,应该是决定 PAZF 结构的主要部分。

2. 2 PAZF 的形貌表现

图 3 为 SEM 放大 4 000 倍及 8 000 倍下 PAZF、PAC 外观形貌的对比。由图 3 看出,二者表面形貌存在较明显差异,并且随放大倍数的增加,两者形貌发生不同的变化。

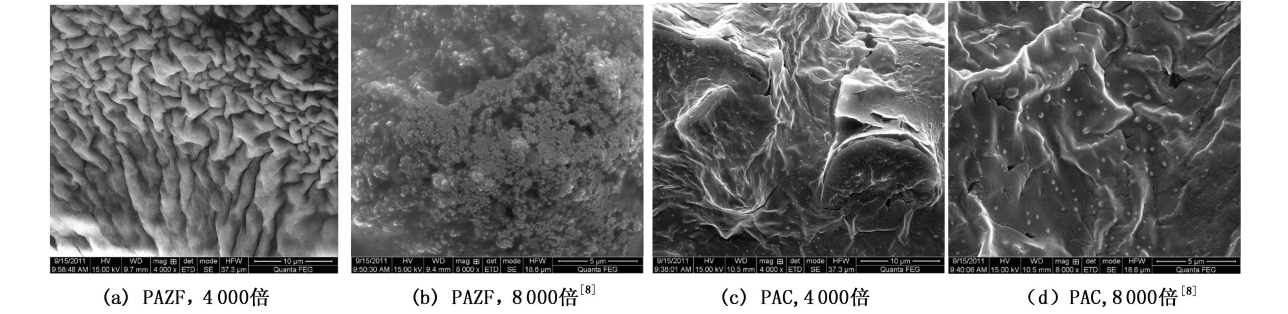


图 3 PAZF 与 PAC 外观形貌的对比
Fig. 3 Comparison of surface morphology between PAZF and PAC

由图 3(a)和(b)看出,PAZF 表面形貌表现为吸附性能良好的大面积同类型结构。放大 4 000 倍时,PAZF 呈现一种细微的褶皱形貌,褶皱密集程度较不均匀。褶皱为平缓的凸起结构,尺寸约在 1 ~ 5 μm,这种没有突变的形貌,有利于污染物的连续吸

附。褶皱深浅不一,宽度小于 0.5 μm。放大 8 000 倍时^[8],PAZF 外观形态发生质变,呈现尺寸微小的网状菜花头式状态,菜花头顶端部为类球式结构,其当量直径均小于 0.2 ~ 0.5 μm,并且呈现松散或相连的间隙式分布,间隙距离大小不均称,部分间隙不

明晰。由 3(c) 和(d) 看出,放大 4000 倍时,PAC 外观是一种极不规则的山峰式凸-凹结构,大多数凸凹过渡处具有结构突变,部分外观是一种较大面积的平滑式平面结构。一些点状结构不均匀地分布于各处。放大 8000 倍时,PAC 外观形态基本不变,点状结构显现为光滑的类椭圆形态,同时大部分区域呈现出更为平滑的平面结构,故导致 PAC 整体表面积减小,这不利于污染物的吸附。

由图 3 看出,与 PAC 相比,PAZF 具有较大的表面积,并且随着观测清晰度的增加,其大表面积的优势越发明显,因此表面能较高,致使其吸附性能明显优于 PAC;PAZF 比 PAC 具有更为匀称的表观结构,因此前者可能具有架桥/网捕性能相似的尺寸较为均匀的微观形态;PAZF 是一种具有深浅不一的系列褶沟的吸附性能良好的褶皱式或网状菜花头式结构,而 PAC 是一种极不规则的平滑山峰式凸-凹结构,因此可推断 PAZF 与污染物结合的牢固程度明

显大于后者,而使其在混凝中受到扰动时不易破碎。

2.3 PAZF 对染料废水的混凝特征

2.3.1 投药量的影响

图 4 为投药量为 35 ~ 315 mg/L 内,PAZF 及 PAC 处理模拟染料废水时对浊度、 COD_{Cr} 及色度去除效果的对比结果。

由图 4 看出:PAZF 最佳投药量远低于 PAC,投药量为 280 mg/L 时,PAZF 与 PAC 均进入再稳阶段,但是 PAZF 最佳与再稳投药量的间距远大于 PAC,因此 PAZF 对于投药量变化具有较大的缓冲能力,而 PAC 应对水质变化的投药量范围狭窄,处理水质频繁变化的水样时其适应能力较小;在整个投药范围内,PAZF 与 PAC 均未出现再稳现象,但是达到一定投药量后 PAZF 去除有机物及色度效率进入稳定阶段。投药量低于 208 mg/L 时,PAZF 对于 COD_{Cr} 的去除率始终优于 PAC,而在整个投药范围内,PAZF 除色率比 PAC 均高约 10%。

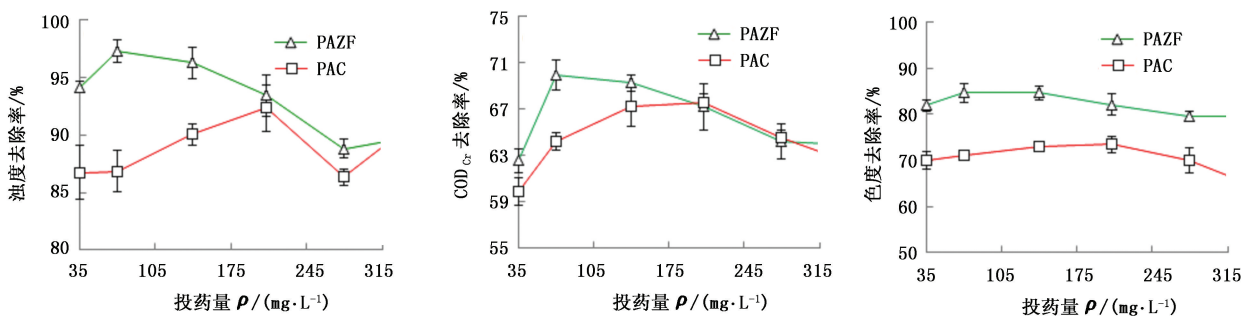


图 4 PAZF 与 PAC 在不同投药量下处理染料废水的混凝特征

Fig. 4 Influence of dosage on coagulation performance by PAZF and PAC

从去除浊度及有机物两个角度来看,PAZF 最佳投药量均小于 PAC。因为与 PAC 相比,PAZF 具有大面积同类型结构,其表面是由细微的褶皱形貌或菜花头结构以及大小不均、深浅不一的系列褶峰及褶沟组成(图 3),因此具有较强的吸附特征,故 PAZF 除了对浊度物质有很强的吸附效果以外,其褶皱式或网状菜花头式形貌对电中和后的有机物也具有较强的吸附效果。图 4 还显示 PAZF 具有优异混凝效率的投药量范围比 PAC 宽泛,这是因为 PAC 是单金属高分子混凝剂,而 PAZF 是三金属共聚的复杂产物,含有具有不同吸收波长的种类较多的聚合类物质(图 2),因此对复杂水质的变化具有较大的适应能力。

2.3.2 水样 pH 值的影响

图 5 为 pH 值在 5 ~ 12 内,PAZF 及 PAC 处理模拟染料废水时对浊度、 COD_{Cr} 及色度去除效果的对比。由图 5 看出,在给定 pH 值范围内,PAZF 浊度、

COD_{Cr} 及色度去除效果均优于 PAC,同时具有较高混凝效率的 pH 值范围宽于 PAC,PAZF 对弱酸性、中性及碱性的水质均具有良好的混凝效率,而 PAC 适宜 pH 值范围较窄。

图 5 还显示,PAZF 去除浊度与有机物的最佳 pH 值范围比较吻合,即去除浊度、 COD_{Cr} 及色度的适宜 pH 值分别为 6 ~ 10、6 ~ 12、6 ~ 12,这对于 PAZF 在水处理中的应用起到积极作用。而 PAC 去除这 3 个参数的适宜 pH 值分别为 6 ~ 8、6 ~ 12 及 8 ~ 10,差别很大,故这些不同的 pH 值适宜范围会阻碍 PAC 在废水中的实际应用,因为水处理中除浊及除有机物一般采取相同的 pH 值。上述两种混凝剂混凝效果随 pH 值变化的不同特征可从其微观表现的区别加以解释。pH 值不仅影响混凝剂阳离子的水解聚合反应,也影响其水解平衡及产物的存在形式,而 PAZF 由较多的三金属共聚的复杂产物(具有不同吸收波长的种类较多的聚合类物质)组成(图

2),且具有尺寸较为均匀的褶皱式或菜花头式的同类型微观形态(图 3),这促使其在较宽泛的 pH 值范围内均具有与去除不同种类型污染物相适应的微观形态及水解产物的对应形式,因此表现为宽泛的 pH 值适应性及较为一致的浊度及有机物去除的最

佳 pH 值范围,这与前人的研究^[15]相符,说明铝盐、铁盐和锌盐共聚后,增大了混凝剂的酸度适用范围。而 PAC 是单金属聚合混凝剂且上述特征不明显,因此具有较高混凝效率的 pH 值范围较窄,并且具有不一致的除浊及除有机物的 pH 值适用范围。

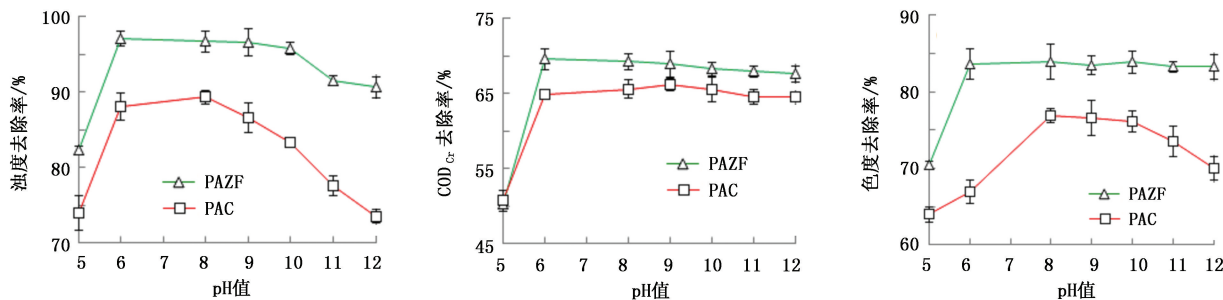


图 5 PAZF 与 PAC 在不同 pH 值下处理染料废水的混凝特征

Fig. 5 Influence of pH on coagulation performance by PAZF and PAC

PAZF 具有上述混凝特征(图 4、5)的实质原因是混凝剂内涵成分的构成,即 PAZF 是一种兼具铝盐脱除胶体物质、铁盐脱除有机物质、重金属等污染物及锌盐强絮凝能力的多功能无机复合水处理药剂,因此适应性强,除污染效率较高。

3 结 论

(1) PAZF 制备过程中,酸浸反应最佳时间为 3 h,生成稳定的锌、铝及铁盐,同时形成 3 种金属的硫酸氯化盐类,并且存有少量不稳定的铝、锌、铁的聚合物或不稳定铝、锌、铁酸性盐。随加碱聚合时间的延长,在一定波长范围内形成的具有特征吸收峰的聚合类物质结构随聚合时间的变化而不断变化,金属与碱反应生成了与金属盐类完全不同的聚合类物质,且种类繁多,PAZF 较佳的聚合时间为 5 h。

(2) PAZF 为吸附性能较好的大面积同类型表面形态,并且随着观测清晰度的增加,表面形态发生质变,从褶皱形貌(放大 4 000 倍)变为较为匀称的、尺寸较为均匀的菜花头式(放大 8 000 倍)微观结构。PAC 表现为极不规则的山峰式凸-凹结构,整体表面积较小。

(3) 处理染料废水时,PAZF 最佳与再稳投药量的间距大于 PAC,并且应对水质变化的投药量范围宽于 PAC,PAZF 对于复杂水质的变化很具有缓冲能力。PAZF 对弱酸性、中性及碱性水样均具有良好的除浊及除有机物效率,而 PAC 适宜 pH 值范围较窄。PAZF 去除浊度及有机物的最佳 pH 值范围比较吻合,而 PAC 去除两者的最佳 pH 值范围不同。上述两种混凝剂混凝效果随 pH 值变化的不同特征

取决于不同的微观表现。

参考文献:

- [1] 汪彪. 固体废弃物矿物组分特征及其改良土壤的实验研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2010.
WANG Biao. Mineral components of solid waste and experimental study on its improvement soil [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.
- [2] LI G K, HOU F, GUO Z, YAO G Y, et al. Analyzing nutrient distribution in different particle-size municipal aged refuse [J]. Waste Management, 2011, 31: 2203-2207.
- [3] POKHREL D, VIRARAGHAVAN T. Municipal solid waste management in Nepal: practices and challenges [J]. Waste Manag, 2005, 25: 555-562.
- [4] LU L, TOMOAKI N, KUNIO Y. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes [J]. Applied Energy, 2011, 88: 3659-3664.
- [5] ALP I, DEVECI H, YAZICI E Y, et al. Potential use of pyrite cinders as raw material in cement production: results of industrial scale trial operations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 144-149.
- [6] SZABÓE, VAJDA K, VERÉG, et al. Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals [J]. Journal of Environmental Science and Health (Part A), 2011, 46(11): 1346-1356.
- [7] FU Y, GAO B Y, ZHANG Y F, et al. Organic modifier of poly-silicic-ferric coagulant: characterization, treatment of dyeing wastewater and floc change during coagulation [J]. Desalination, 2011, 277: 67-73.

- [8] FU Y, ZHANG J C, WANG Y Z, et al. Resource preparation of poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 301-308.
- [9] PIAZZA G J, MCALOON A J, GARCIA R A. A renewable flocculant from a poultry slaughterhouse waste and preliminary estimate of production costs [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2011, 55: 842-848.
- [10] RENAULT F, SANCEY B, BADOT P M, et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes: an eco-friendly approach [J]. Eur Polym J, 2009, 5: 1337-1348.
- [11] ZOU J, ZHU H, WANG F H, et al. Preparation of a new inorganic-organic composite flocculant used in solid-liquid separation for waste drilling fluid [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171: 350-356.
- [12] BEKRI-ABBESA I, BAYOUDHB S, BAKLOUTIC M. A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic [J]. Desalination, 2007, 204: 198-203.
- [13] CAO B C, GAO B Y, LIU X, et al. The impact of pH on floc structure characteristic of polyferric chloride in a low DOC and high alkalinity surface water treatment [J]. Water Res, 2012, 45: 6181-6188.
- [14] LI F T, JIANG J Q, WU S J, et al. Preparation and performance of a high purity poly-aluminum chloride [J]. Chem Eng J, 2010, 156: 64-69.
- [15] 戴捷, 吴忠. 聚合氯化铝铁处理工业废水的试验研究 [J]. 环境科学与技术, 2004, 27: 28-29, 51.
DAI Jie, WU Zhong. Study on treatment of industrial wastewater by polymeraluminum ferric chloride [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27: 28-29, 51.

(编辑 刘为清)