

稀土复合型混凝剂的研究进展*

周 谨

(苏州经贸职业技术学院 轻纺系 江苏 苏州 215009)

摘 要: 全面分析稀土复合混凝剂混凝机理,重点研究稀土复合混凝剂应用现状,并且对稀土复合混凝剂目前问题、发展方向进行探讨。

关键词: 稀土; 复配; 混凝剂; 研究进展

中图分类号: TD923.4; TD925.6

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)03-0086-04

水污染是我国面临的主要环境问题之一。混凝法^[1]是废水处理中一种有效的化学方法,具有处理设备简单、维护操作易于掌握、处理效果好、间歇或连续运行均可以、成本低等特点。所以,近年来广泛用于各种工业废水或综合废水处理。

混凝剂种类繁多,按化学成分可分为无机、有机和复合混凝剂三大类^[2]。无机混凝剂包括传统铁盐、铝盐混凝剂、无机高分子混凝剂,如聚合氯化铝(PAC)。有机混凝剂主要有天然和人工合成两种,其中天然有机混凝剂主要有淀粉及其衍生物类、纤维素及其衍生物类、壳聚糖及其衍生物类、木质素及其衍生物类、微生物类(成分多为多糖、蛋白质)及动物骨胶类等几大类,而人工合成混凝剂有阳离子型、阴离子型和非离子型混凝剂,如聚丙烯酰胺(PAM)。复合型混凝剂由两种以上成分组成,通常此类混凝剂有一种无机盐类,它一般以很小的比例出现(<20%)^[3]。根据第二种成分的不同,又将其分为无机-无机复合型混合混凝剂和无机-有机复合型混凝剂两类。当前的混凝剂向高效、低毒、无公害、多功能、复合化方向发展。无机高分子复合型或有机高分子复合型的高效混凝剂将是发展的重点之一。

我国作为稀土大国,稀土近年来在废水处理领域中的应用渐广。鉴于稀土独特的理化性质,其也在混凝剂的开发与应用中日渐活跃。稀土盐本身就具有混凝作用,但是近年来将稀土与聚合氯化铝

(PAC)复配或将稀土与壳聚糖、纤维素等复配,制成稀土-无机高分子复合型混凝剂或稀土-有机高分子复合型混凝剂的研究开始起步,并在各类废水的处理中得到了应用,取得了显著效果。

1 稀土复合混凝剂机理

一般混凝剂的混凝机理可归结为压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥、沉淀物网捕四种。

稀土的外层电子层结构为 $4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$,由于稀土离子电荷较高,半径较大(一般在0.1 nm左右),故离子势不高,稀土离子与配体间作用是静电引力,络合的键型是离子型,稀土配合物有空的 $(n-2)f$ 轨道和空 $(n-1)d$ 轨道,故稀土配合物是具有反应活性的,因而在溶液中稀土与配体的交换反应是相当快的^[4]。此外,稀土离子在水溶液中也能发生水解配聚,使分子变大,且水解配聚作用是可逆的^[5]。

鉴于以上两个原因,目前大多学者认为,稀土复合混凝剂除具有一般混凝剂的混凝特性外,稀土与复配体之间还存在互促水解作用、协同作用、助凝作用(以上三个作用可以归结为催化作用),以及稀土与配体、稀土与水体污染物间的配位作用:即能以其较稳定的线状或分枝状长链结构网直接吸附颗粒物,并进行电中和反应及粘结架桥的混凝作用,使胶粒凝聚为大的混凝体;而稀土离子的加入,增加了正

* 收稿日期: 2011-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(50664004)

作者简介: 周 谨(1964-),男,江苏苏州人,硕士,副教授,研究方向为稀土环保应用。

电荷数,强烈吸附负电荷胶粒,中和部分电荷,减少了静电斥力,容易吸附颗粒,促进混凝体的生成并使水解完全;稀土与混凝剂的聚合体发生水解或配聚时,使聚合体分子变大,同时可连接聚合体与稀土聚合体起到协同混凝作用,增加了正电荷量,增强了静电粘附能力和吸附架桥能力;稀土离子生成无定形新生态的沉淀体,形成更大的混凝核心和巨大的网状表面结构,胶体颗粒物更易被粘附网捕在沉淀物中而迅速卷扫沉淀。

研究表明稀土与不同的配体复配,其在四种混凝机理中各自所起作用不同,如稀土-有机高分子型中,有机高分子主要是网捕作用和吸附架桥作用,而稀土离子则主要是压缩双电层作用和吸附电中和作用^[6],所以把稀土和有机高分子进行复配,就可以使它们发挥协同作用,最大限度的起到混凝的效果。此类型混凝剂同时具有无机和有机混凝剂的优点:适用范围广,对低浓度或高浓度水质、有色废水、多种工业废水都有良好的净水效果,而且污泥量大为减少,污泥脱水性好,pH值适应性大,复配增效作用明显,节约净水成本。

2 稀土复合混凝剂的应用

2.1 稀土复合混凝剂在印染废水中的应用

现有文献资料表明^[7],新型稀土复合混凝剂首次在国内使用是以镧系元素的化合物为原料制成的,对高色度印染废水进行化学混凝处理,即我国稀土混凝剂研究最早是用于处理印染废水的。印染废水在我国多采用生物法处理,但是由于水质复杂、可生化性较差,单独用生化处理作为二级处理很难达到废水排放标准^[8]。混凝法与生化法的结合是真正具有工业应用潜力的方法,其中高效混凝剂乃是研究重点。

魏玉娟^[4]制备的新型稀土复合混凝剂 PACRES 是一种以聚合氯化铝(PAC)为主要成分,并含有稀土、硫等元素的复合混凝剂。是一种去除印染废水色度的高效混凝剂。可显著改善处理效果,使废水的色度和 COD 达到较高的去除率,对常用染料印染废水的色度去除率达 90% 以上,COD 去除率达到 65% 以上。PACRES 混凝剂出现矾花快,大而紧实,对单一染料及印染混合废水混凝投加量均比 PAC 降低,混凝性能优于 PAC,同时用量比 PAC 降低 30%~50%。色度去除率提高 10%~30%,降低了处理成本和提高了生化处理的可生化性。此外,研究还表

明 稀土盐也可单独作为混凝剂处理印染废水。对直接染料、酸性染料、还原染料、分散染料色度去除率达 95% 以上,对活性染料色度去除率为 65%~95%。

陈忻^[9]将羧甲基壳聚糖和稀土联合使用处理印染废水,研究了羧甲基壳聚糖和硝酸镧联合使用时羧甲基壳聚糖和硝酸镧的投加量、溶液 pH、温度、沉淀时间对印染污水的脱色率、除浊率、氨氮去除率和 COD 去除率的影响。实验结果表明,当羧甲基壳聚糖浓度为 400 mg/L、稀土硝酸镧浓度为 20 mg/L、反应温度 45 °C、pH 为 2.5、沉降时间为 4 h 时,对印染污水的脱色率和除浊率分别是 95%、96.69%,COD 的去除率 80%,氨氮去除率 70%。羧甲基壳聚糖与硝酸镧联合使用的混凝效果优于单独使用羧甲基壳聚糖。

邝钜焯^[10]用稀土硝酸盐与聚合氯化硫酸铁(PF-SC)制备了一种新型高效的稀土催化型聚氯化硫酸铁混凝剂(RE-PFSC)。实验表明,稀土硝酸盐的加入量对 RE-PFSC 的混凝性能有较大的影响,适宜范围为稀土硝酸盐/PFSC = 1.2%~2.2%。此时,絮体生成快,颗粒密度大,沉降速度快,COD 去除率高,处理印染废水效果优于 PFSC。实验同时表明,稀土硝酸盐未直接参与聚合,而是起催化作用。

冯秀娟^[11]以稀土渣为主要原料,用酸改性稀土渣与聚羟基铝离子溶液反应制备了稀土渣混凝剂,并以某染料厂回收染料后的废水为处理对象,考察了该混凝剂的脱色性能。正交试验结果表明,在酸改性时间为 10 h、盐酸浓度为 15%、改性稀土渣与聚羟基铝离子溶液的体积比为 1:5 的条件下聚合反应 24 h,所制备的稀土渣混凝剂具有良好的脱色性能。试验结果还表明,对于色度为 100 倍的染料废水,在稀土渣混凝剂粒径为 0.25 mm~2 mm 投药量为 1.5 g/L、水样 pH = 6~7、水温为 35 °C~50 °C 时,静沉 30 min 后其脱色率 > 95%,经处理后的硫化染料废水出水水质可达印染行业排放标准。

2.2 稀土型复合混凝剂处理制革废水

在制革废水处理中,混凝法作为组合处理工艺的一个单元,应用比较普遍。由于制革废水水质复杂,单独用生化处理作为二级处理,很难达到出水排放标准,结合混凝法可提高 COD 去除率,出水色度也明显下降,因此研制高效混凝剂是当前一个热点。魏玉娟^[12]随后又将新型稀土复合混凝剂 PACRES 应用于制革废水处理。通过试验,确定最佳合成工艺条件,稀土引入量控制在混凝剂中 Al_2O_3

含量的 1.5% ~ 8% ,可提高处理效果 ,使废水的色度和 COD 有较高的去除率 ,同时用量比 PAC 降低 50% 以上。

2.3 稀土复合混凝剂处理城市污水

目前 ,城市污水的处理多采用生物处理法 ,并辅以化学混凝。但是近年来 ,为了节约有限的水资源 ,特别是在水资源匮乏的地区 ,城市污水处理后进行回用 ,越来越受到人们的重视 ,于是更多的人将目光转向化学混凝上来 ,特别是在脱氮除磷方面 ,但混凝剂的使用上也仅仅局限于传统铝盐、铁盐及聚合氯化铝、聚丙烯酰胺(PAM)等。城市污水中所含的磷是造成水体富营养化的重要原因之一。在这一思想的指导下 ,结合我国丰富的稀土资源 ,贺忠翔^[13] 试制合成了稀土复合混凝剂(稀土与 PAC 复配) ,并应用于城市污水处理。其混凝效果明显优于 PAC ,浊度、COD 和总磷(TP)去除率都有了明显提高 ,其中总磷去除率达 99.12% ,COD (Mn)去除率达 65.84% ,浊度去除率达 99.28%。为城市污水有效除磷提供了有益的借鉴。

2.4 稀土型混凝剂处理其它污水

杨万政^[14] 研制了稀土混凝剂(A) ,并将 A 与有机配合剂按一定比例及工艺复配成稀土有机复合混凝剂(B) ,将 A、B 与聚合氯化铝(PAC)进行混凝比较实验 ,实验结果表明 ,A 的去浊能力较聚合氯化铝(PAC)小 ,且絮体小 ,但 A 的絮体生成速率明显快于聚合氯化铝(PAC) ; A 与有机配合剂的最佳复配比是 1:30(质量分数) ,B 比 A 的加入量减少 1/2 ,且絮体大而坚韧、密度大、沉降快 ,COD 去除率高。稀土混凝剂与有机配合剂复配有显著协同作用 ,稀土混凝剂的用量可节省 ,由此将大大节省污水处理成本。杨万政^[6] 随后又对稀土 - 甲壳素复合混凝剂进行了初步研究 ,介绍了二者的复配方法。通过混凝实验确定了最佳复配比例及其混凝条件 ,进一步证明了稀土化合物与甲壳素复配之后 ,由于稀土和甲壳素发生了协同作用和复配增效的作用 ,具有较好的混凝效果 ,可节省混凝剂的用量 ,水处理的成本可以大大降低。

石雪峰等^[15] 在稀土混凝剂和稀土 - 有机复合混凝剂的基础上 ,研制出一种新型的稀土 - 无机复合混凝剂。主要成分是稀土化合物并复配适量的无机高分子 ,它对水体中带负电荷的胶体颗粒、悬浮颗粒具有较强的吸附、电中和、吸附架桥作用 ,使之形成易于分离的絮状物质。它既可以去除原水的浊度

和色度 ,又可以去除各种污染物 ,具有优良的净水效果。它制造工艺简单 ,过程易于控制 ,使用方便 ,对处理后的水质无不良影响 ,是一种高效水处理剂。经在化肥厂废水处理中的应用研究表明 ,稀土 - 无机复合混凝剂最佳复配比为 1:5 ,最佳投加量为 250 mg/L ,悬浮物去除率可达 99.82% 以上。

韩迪等^[16] 以水玻璃、氯化铁、氯化铝和硫酸高铈为原料 ,制备了聚硅酸氯化铝铁(PAFSC) - 稀土复合混凝剂 ,将此稀土 - 无机高分子复配型混凝剂用于处理黄河水 ,并且与聚合氯化铝混凝剂(PAC) 、聚合硫酸铁(PFC)进行了比较 ,结果表明 ,稀土混凝剂对黄河水的浊度去除率几乎将近 100%。对黄河水水质处理的结果可以看到 ,稀土混凝剂不仅有很好的去浊效果 ,而且具有絮体形成时间短 ,沉降速度快 ,絮体密实 ,污泥体积小等优点。

杨春香^[17] 也将稀土化合物复配适量的无机高分子制成新型稀土 - 无机复合混凝剂 ,研究了在处理黄河水中的应用。在与 PAC、聚合硫酸铁(PFC)进行了比较试验 ,结果表明 ,新型稀土 - 无机复合混凝剂对水体中带负电荷的胶体颗粒、悬浮颗粒具有较强的吸附电中和作用和吸附架桥作用 ,使之形成易于分离的絮状物质。它既可以去除原水的浊度和色度 ,又可以去除各种有毒有害污染物 ,具有絮体生成速率快、絮体大而密实、污泥体积小、沉降速度快、浊度去除率高等显著优点 ,是一种高效水处理剂。

3 稀土复合混凝剂研究问题及展望

尽管稀土复合混凝剂在水处理领域的使用取得了不俗业绩 ,但是其应用还处于实验性研究和初级开发阶段。目前国内外 ,由于无论在资金投入、研究人员力量上 ,还是在研究的广度、深度等方面 ,特别对于稀土复合混凝剂机理研究上均有一定局限性。所以尝试性个案多 ,系统研究少 ,推广应用更少^[18]。

复配混凝剂的使用效果往往优于相同条件下单一混凝剂的使用效果 ,通过混凝剂的复配可以充分发挥混凝剂各自的特点。由于协同效应可以提高混凝剂的使用效果以及减少混凝剂的用量并扩大混凝剂的使用范围 ,因此如何利用混凝剂的协同效应是混凝剂的重要研究方向。我国是稀土资源大国 ,矿产储量居世界第一 ,这方面稀土复配类混凝剂理应做出更多、更大的贡献。

与其他混凝剂发展总体趋势一样 ,稀土混凝剂的发展趋势也是从低分子向高分子(即低聚度向高

聚度)、单一型向复合型、单功能型向多功能型方向发展。多功能是指混凝剂除混凝作用以外,还具有去除天然有机物(NOM)、脱色、除藻或缓蚀作用等,达到一剂多用的目的,从而可以缩短水处理工艺流程,减少设备等^[19]。复合型混凝剂在水处理领域具有十分明显的优点。所以,如何开发高效的稀土复合型混凝剂将是重要性与前沿性的研究课题。下一步,稀土与其他类型混凝剂,比如与纤维素类、木质素类、微生物类天然高分子进行复配研究将会出现更多个案;有待进一步深入的是对于稀土复合型混凝剂基础理论的研究,以理论指导实践;进一步优化稀土复合型混凝剂的合成工艺,充分发挥各组分的作用及它们之间的协同效应,得到性能更优、能够推广应用的产品;同时还要考虑降低成本,大力开展低毒性或无毒性、高生态安全稀土复合絮凝剂的研究,尽可能减少二次污染;稀土复合混凝剂用于水处理后,水体中稀土残留问题也值得关注。

相信随着对稀土复合混凝剂混凝机理的不断深入研究,生产工艺的不断优化及廉价原料的进一步开发,可生产出有针对性、高效率、无污染、价廉的稀土类混凝剂,稀土复合混凝剂在今后的废水处理中发挥更大作用。

参考文献:

- [1] 王淑荣,杨蕴梅. 染整废水处理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009. 57-58.
- [2] 郑毅,丁曰堂,李峰,等. 国内外混凝机理研究及混凝剂的开发现状[J]. 中国给水排水, 2007, 23(10): 14-17.
- [3] Karen E. Current practices with aluminum and iron based coagulants[J]. Public Works, 2001(9): 82-85.
- [4] 李咏峰,邝钜焯. 稀土的结构特点与4f轨道在成键中的作用[J]. 稀土, 2008, 29(2): 100.
- [5] 魏玉娟,朱俊萍,尹云芳,等. 稀土复合混凝剂的制备与应用[J]. 河北科技大学学报, 2003, 24(2): 31-34.
- [6] 杨万政,蒲维维,王捷. 稀土-甲壳素复合絮凝剂的研究[J]. 稀土, 2005, 26(3): 55-57.
- [7] 魏玉娟,朱俊萍,尹云芳,等. 新型稀土复合混凝剂在印染废水中的应用[J]. 工业水处理, 22(11): 372-381.
- [8] 赵雪,何瑾馨,展义臻. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2): 38-40.
- [9] 陈忻,袁毅桦,潘坚定,等. 羧甲基壳聚糖和稀土联合使用处理印染废水[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(1): 54-58.
- [10] 邝钜焯. 稀土硝酸盐催化型聚氯化硫酸铁的絮凝实验研究[J]. 稀土, 2007, 28(1): 110-114.
- [11] 冯秀娟,朱易春,匡敬忠,等. 稀土渣絮凝剂的制备及其在印染废水中的应用[J]. 中国给水排水, 24(23): 95-98.
- [12] 魏玉娟,王学川,朱俊萍. 稀土复合混凝剂的制备及其在制革废水中的应用[J]. 中国皮革, 2004, (3): 17-18.
- [13] 贺忠翔,狄晓威. 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.
- [14] 杨万政,石雪峰. 稀土复合絮凝剂的研究[J]. 稀土, 2003, 24(3): 37-40.
- [15] 石雪峰,杨万政. 稀土无机复合絮凝剂在化肥厂废水处理中的应用[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2003, 12(4): 326-330.
- [16] 韩迪,王九思,韩晓燕,等. 聚硅酸氯化铝铁/稀土复合絮凝剂的制备及其在黄河水中的应用[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(2): 37-39.
- [17] 杨春香,延克军,王文军,等. 新型稀土混凝剂在处理黄河水中的应用[J]. 河北建筑工程学院学报, 2009, 27(4): 37-39.
- [18] 周谨. 稀土在废水处理中的应用进展[J]. 化工环保, 2009, 29(4): 336-337.
- [19] 张亚文,胡东升,彭炳乾. 石化技术与应用[J]. 水处理絮凝剂研究进展, 2009, 27(5): 470-475.

Progress in Research of Rare Earths Compound Coagulant

ZHOU Jin

(Suzhou Institute of Trade & Commerce, Suzhou 215009, China)

Abstract: This paper comprehensively analyzed the coagulation mechanism of rare earths composite coagulant, focused on the application status of rare earths composite coagulant, and discussed the problems and the development of rare earths composite coagulant.

Key words: rare earths; complex; coagulant; progress in research