

Preparation and Applications of Inorganic Polymer Flocculant Poly Aluminum Ferric Sulfate

Weixiong Liao

School of Civil Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan Hunan
Email: 281483431@qq.com

Received: Sep. 22nd, 2017; accepted: Oct. 6th, 2017; published: Oct. 10th, 2017

Abstract

In this paper, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ were taken as the raw material, concentrated nitric acid as a strong oxidant and Na_2HPO_4 as stabilizer to produce poly aluminum ferric sulfate (PAFS) flocculants. In order to test the coagulation effect, the flocculants was applied to the removal of organic humic acid. The coagulation effect was examined with an emphasis on reaction temperature, Al/Fe molar ratio, P/Fe molar ratio and OH/(Fe + Al) mole ratio. The structure and morphology of PAFS were characterized by means of Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The results show that the product have the best coagulation effect when the microwave initiation time, reaction temperature, reaction time, Al/Fe molar ratio, P/Fe molar ratio and OH/(Fe + Al) molar ratio are 5 min, 60°C, 2 h, 0.4, 0.2 and 0.4, respectively. Infrared spectrum analysis shows that PAFS containing hydroxyl polymer bridging of iron and aluminum, makes a better coagulation performance. The removal rate of humic acid reaches 81% when the dosage of PAFS is 12.8 mg/L, pH value is 8, rapid stirring speed is 210 rpm, fast mixing time is 3.0 min, the slow stirring speed is 50 rpm and slow stirring time is 12 min. With the concentration of Mn^{2+} , the removal efficiency of humic acid and fulvic acid increased.

Keywords

Inorganic Polymeric Flocculant, Poly Aluminum Ferric Sulfate (PAFS), Humic Acid, Coagulation Effect

无机高分子混凝剂聚合硫酸铝铁的制备及其应用研究

廖为雄

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭

Email: 281483431@qq.com

收稿日期: 2017年9月22日; 录用日期: 2017年10月6日; 发布日期: 2017年10月10日

摘要

本实验采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 以浓硝酸为强氧化剂, Na_2HPO_4 为稳定剂, 制备出了一种高聚态铁基混凝剂聚合硫酸铝铁(PAFS)。为验证其混凝性能的优劣, 将制备出的高分子复合混凝剂以有机腐殖酸为对象进行去除实验。考察了反应温度、Al/Fe摩尔比、P/Fe摩尔比和OH/(Fe + Al)摩尔比4个因素对PAFS混凝效果的影响, 通过红外光谱对其形态结构进行表征。研究表明: 当微波引发时间为5 min, 反应温度为60°C, 合成时间为2 h, Al/Fe摩尔比0.4, P/Fe摩尔比为0.2, OH/(Fe + Al)摩尔比为0.4时, 混凝剂的混凝性能最优。红外光谱分析表明, PAFS中含有以羟基桥联的铁和铝的聚合物, 使得混凝剂具有较好的絮凝效果。且将PAFS用于处理腐殖酸溶液时, 当快搅速度为350 rpm, 快搅时间为3 min, 慢搅速度为40 rpm, 慢搅时间12 min, 混凝剂投加量12.8 mg/L, pH为8时, 腐殖酸去除率达到81%, 且存在一定浓度的 Mn^{2+} 可以提高PAFS对腐殖酸的去除效果。

关键词

无机高分子混凝剂, 聚合硫酸铝铁, 腐殖酸, 絮凝性能

Copyright © 2017 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

无机絮凝剂主要分为低分子无机絮凝剂和高分子无机絮凝剂两种。无机高分子絮凝剂主要为铝盐及铁盐的聚合物, 如聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合氯化铁(PFC)及聚合硫酸铁(PFS)等。相较于无机低分子絮凝剂, 无机高分子絮凝剂具有絮凝效果优异, 水中残留金属离子少, 价格低廉, 适用范围较广泛等特点。聚合铁基絮凝剂具有水解强, 沉降快, 絮体体积大且密实等特点, 但残余色度大[1] [2] [3]。聚合铝基絮凝剂具有水解弱, 絮体体积小, 沉降速度慢, 残余色度小等优点[4] [5] [6]。因此考虑, 将两者复合形成新型高聚混凝剂, 使得聚合硫酸铝铁同时兼具铝盐混凝剂和铁盐混凝剂的特点, 克服了两者的不足, 使新型混凝剂的混凝性能得到较大的提升。

腐殖酸会在水中产生特殊的颜色和气味, 且腐殖酸对环境中的碳循环, 金属离子和有机化合物的迁移转化, 及水处理中消毒副产物的形成等都具有重要影响。经研究发现, 腐殖酸是卤化副产物的前驱体, 在水厂加氯消毒的过程中易产生DBPs和三卤甲烷等致癌物[7] [8]。同时, 腐殖酸又对水中的有毒有机物和重金属离子具有一定的络合作用, 形成复合污染物[9], 因此, 高效经济地去除水中的腐殖酸已经成为当今水处理的研究热点。

目前国内外对于去除水体中的腐殖酸研究应用较多的方法是膜滤法、絮凝法、氧化法、生物法和吸附法等。本实验以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 浓硝酸为强氧化剂, Na_2HPO_4 为稳定剂, 制备出了一种高聚态铁基混凝剂——聚合硫酸铝铁(PAFS), 并将其用于处理水中腐殖酸的研究, 确定其最佳去除条件, 取得良好的处理效果。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂与实验仪器

实验材料: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (天津市大茂化学试剂厂), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (天津市恒兴化学试剂制造有限公司), Na_2HPO_4 (天津市大茂化学试剂厂), 氢氧化钠(西陇化工股份有限公司), 硝酸(株洲市星空化玻有限责任公司), 盐酸(株洲市星空化玻有限责任公司), 腐殖酸(酷尔生物), 硫酸锰(西陇化工股份有限公司), 高岭土(天津市大茂化学试剂厂)。

实验仪器: ZR4-6 絮凝试验搅拌机(深圳中润水工业技术发展有限公司), LiquiTOC 分析仪(Elementar Analysensysteme GmbH), 2100Q 便携式浊度仪(美国哈希公司), DHG-9070A 电热恒温鼓风干燥箱(巩义市予华仪器有限责任公司), Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 电子公司)。

2.2. 聚合硫酸铝铁得制备

准确称取 0.02 mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用一定体积的浓硝酸将其充分氧化, 按照一定的 Al/Fe 摩尔比向其中加入一定体积的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 充分溶解后按照一定的 P/Fe 摩尔比加入稳定剂 Na_2HPO_4 , 充分搅拌控制反应体积在 50 ml, 将反应物放入微波消解仪中, 设置微波功率为 40 W, 微波引发后, 在 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的水浴锅中下反应 2 h 后将产物取出, 按一定的 $\text{OH}/(\text{Fe} + \text{Al})$ 摩尔比加入 NaOH 促进混凝剂聚合, 静置, 常温熟化 24 h, 得到液体絮凝剂 PAFS。

2.3. 水样的配制

模拟废水的配制: 模拟废水采用湖南科技大学月湖水加入一定量的高岭土来配制。

腐殖酸溶液配制: 准确称取 0.5 g 腐殖酸于烧杯中, 加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 热溶液并不停搅拌, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 移入 1000 mL 的容量瓶中定容, 制成腐殖酸储备液。使用时用纯水稀释到 TOC 为 10 mg/L, 并调节 pH。

2.4. 红外光谱分析

将 PAFS 在 1000°C 下干燥、粉碎后, 采用 KBr 压片法进行红外光谱的测定。

2.5. 水处理混凝实验

各取 1000 mL 模拟废水样品溶液分别置于 1000 mL 混凝烧杯中在快搅速度为 210 rpm, 快搅时间为 3 min, 慢搅速度为 50 rpm, 慢搅时间为 12 min, 废水 pH 为 7.4, 投加量为 32 mg/L (混凝剂投加量以 Fe_2O_3 计)的条件下研究反应温度、合成时间、Al/Fe 摩尔比、P/Fe 摩尔比和 $\text{OH}/(\text{Fe} + \text{Al})$ 摩尔比对产品混凝性能的影响。

3. 结果与讨论

3.1. 合成

3.1.1. 反应温度的影响

控制合成时间为 2 h, Al/Fe 摩尔比为 0.3, P/Fe 摩尔比为 0.4, $\text{OH}/(\text{Fe} + \text{Al})$ 摩尔比为 0.3, 研究不同反应温度 PAFS 对模拟废水混凝性能的影响, 实验结果如图 1 所示。当反应温度为 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 时, 余浊随着反应温度的升高而降低, 在反应温度为 60°C 时, 混凝剂处理效果达到最优值, 余浊为 2.32 NTU, 随着温度继续升高时处理效果变化不大。这是因为在温度较低时, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水解速度较慢, 需要较长的反应时间, 混凝剂的聚合速度较慢, 聚合度不高, 而当反应温度过高时, 混凝剂的聚合速度过快, 导致

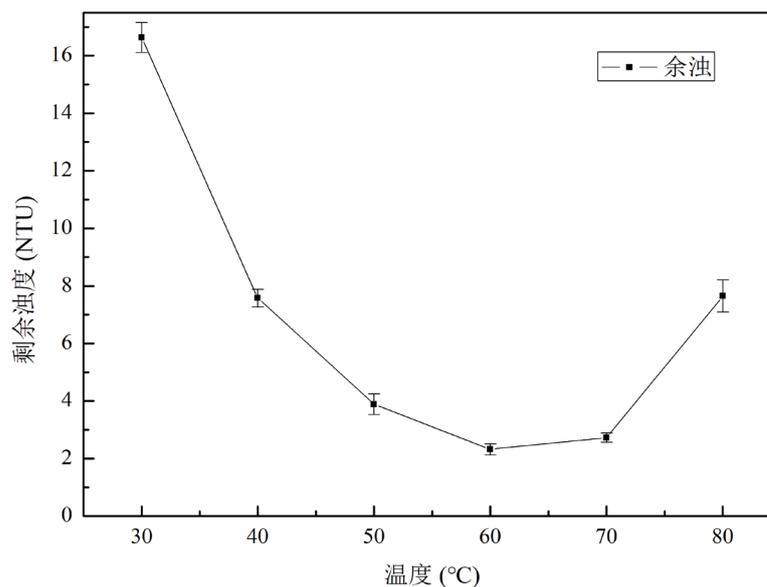


Figure 1. Effect of reaction temperature on coagulation effect
图 1. 不同反应温度对 PAFS 混凝性能的影响

过度水解降低了聚合效率，影响了混凝剂的混凝性能。

3.1.2. Al/Fe 摩尔比的影响

控制合成时间为 2 h，反应温度为 60°C 时，P/Fe 摩尔比为 0.4，OH/(Fe + Al) 摩尔比为 0.3，研究不同 Al/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响，实验结果如图 2 所示。在 Al/Fe 摩尔比为 0.1~0.6 的范围内，当混凝剂的 Al/Fe 摩尔比为 0.4 时，具有最佳混凝效果余浊达到最低值 0.91NTU。这是因为 Al³⁺ 的存在会改变混凝剂的形态，当 Al/Fe 摩尔比为 0.4 时，PAFS 具有最佳混凝形态，处理性能最强。而过高或过低的 Al/Fe 摩尔比都会改变混凝剂的形态，从而降低混凝性能。

3.1.3. P/Fe 摩尔比的影响

实验控制合成时间为 2 h，反应温度为 60°C 时，Al/Fe 摩尔比为 0.4，OH/(Fe + Al) 摩尔比为 0.3，研究了制备 PAFS 时不同的 P/Fe 摩尔比对混凝性能的影响。如图 3 所示，当混凝剂的 P/Fe 摩尔比为 0.2~0.3 时，混凝剂获得的最佳处理效果，剩余浊度为 0.82 NTU。这是由于在铁基混凝剂的制备中，一定的 PO₄³⁻ 的加入会有利于 Fe-P-Fe 键的形成，能够促进生成高聚合度混凝剂的同时又能防止混凝剂的过度水解，提高铁基絮凝剂的稳定性，优化混凝效果。

3.1.4. OH/(Fe + Al) 摩尔比的影响

碱化度是影响混凝剂稳定性和混凝效果的最重要参数之一，如图 4 所示控制合成时间为 2 h，反应温度为 60°C 时，Al/Fe 摩尔比为 0.4，P/Fe 摩尔比为 0.2，研究了制备 PAFS 时不同的 OH/(Fe + Al) 摩尔比对混凝性能的影响。当 OH/(Fe + Al) 摩尔比为 0.1~0.6 时，混凝剂的除浊效率都较高，这是因为此时混凝剂中的 Fe (III) 的形态以低聚物为主，胶粒电荷量大，可发挥较佳的电荷中和而凝聚脱稳作用，且随着 Fe (III) 的快速水解聚合，可发挥较佳吸附架桥能力和网捕卷扫能力，因此有较好的除浊效果。

3.2. 表征

红外光谱分析

图 5 中所示 PAFS 主要是通过铝离子与铁离子与羟基键结合形成。3027~3600 cm⁻¹ 间形成的宽频带

峰是由 Fe-OH、Al-OH 及配位水 H-OH 三种羟基的伸缩振动叠加产生的。此吸收峰强而宽，所以表明在样品中羟基含量较高。[10]在 1647.05 cm^{-1} 附近出现的较强的吸收峰是由结合水(H-O-H)的弯曲振动引起的吸收峰[11]。1111~1384 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 Fe-OH-Fe、Al-OH-Al 的伸缩振动，归属分子表面的金属-OH 弯曲振动，说明 PAFS 中既有 Fe-OH-Fe 化学键的铁的聚合物，又有 Al-OH-Al 化学键的铝的聚合物[12] [13]。红外图谱中 1047 cm^{-1} 附近出现的是 SO_4^{2-} 的伸缩振动吸收峰[14]，在 834 cm^{-1} 处是由于 Fe-OH-Fe 的弯曲振动而出现的吸收峰， 594 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 Fe-O 的伸缩振动峰[15]。

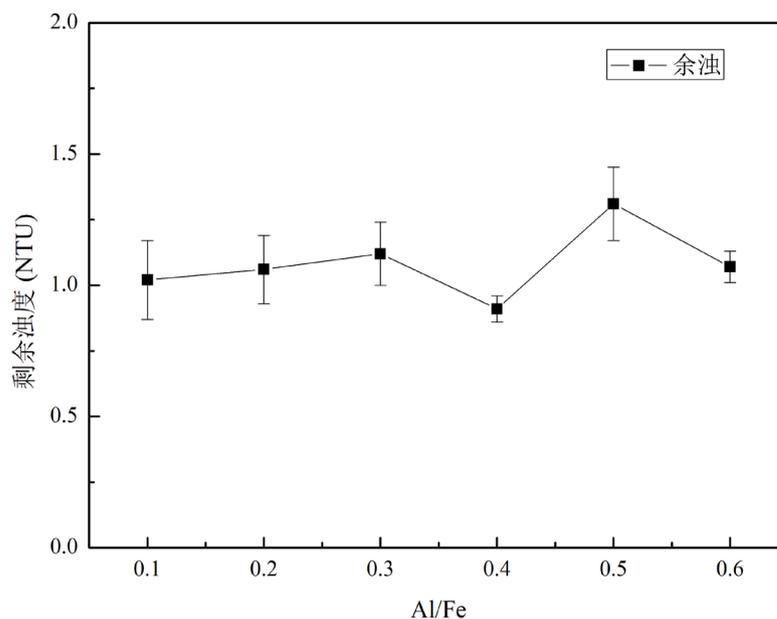


Figure 2. Effect of Al/Fe molar ratio on coagulation effect

图 2. Al/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响

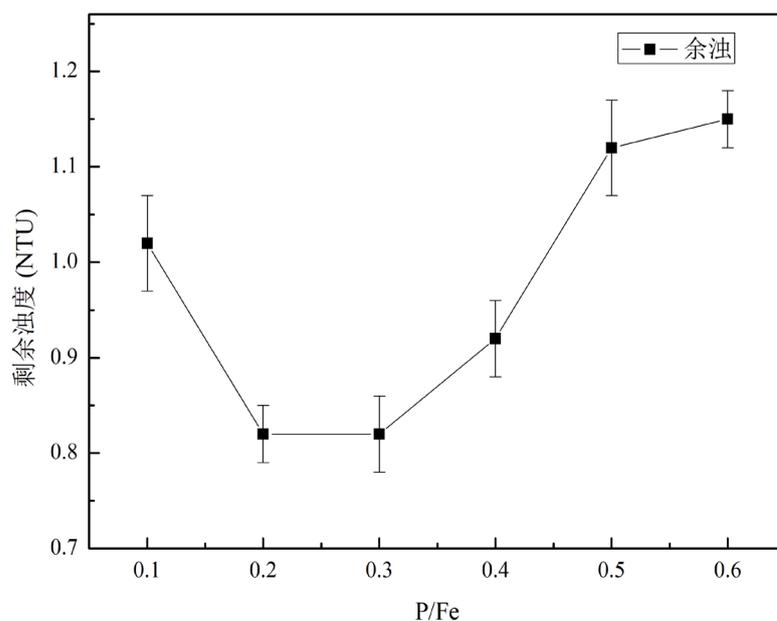


Figure 3. Effect of P/Fe molar ratio on coagulation effect

图 3. P/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响

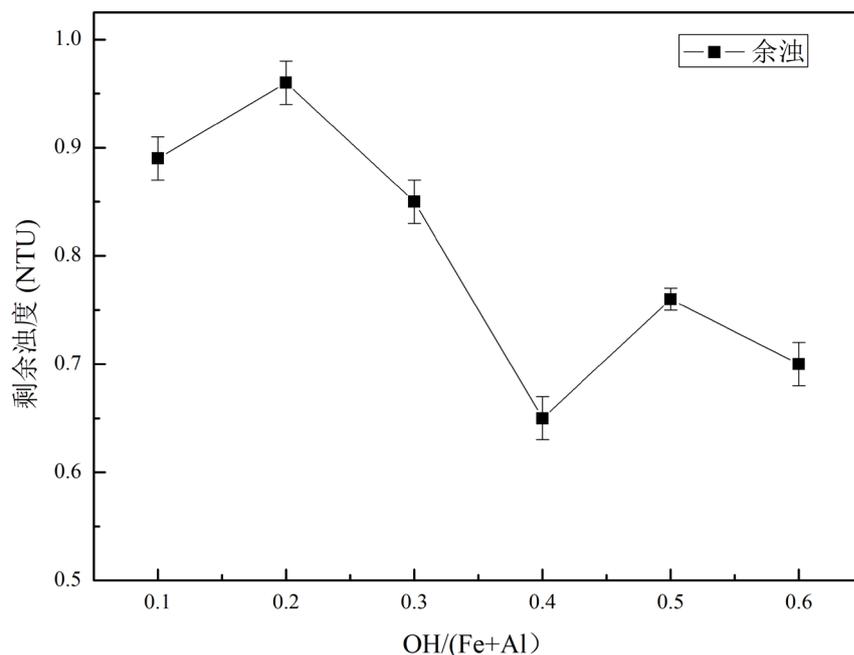


Figure 4. Effect of OH/(Fe + Al) molar ratio on coagulation effect

图 4. OH/(Fe + Al)摩尔比对PAFS混凝性能的影响

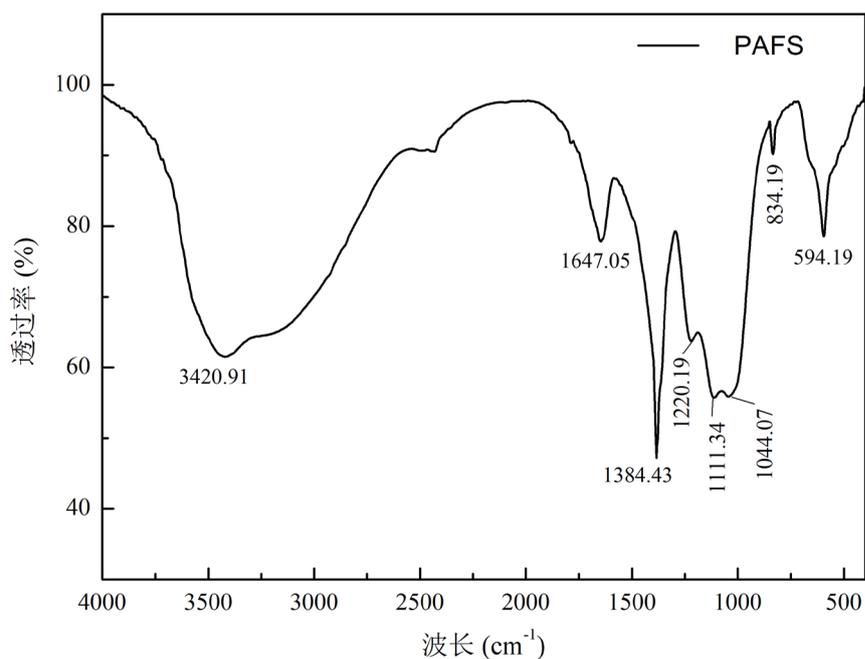


Figure 5. FTIR spectra of PAFS

图 5. PAFS 红外光谱图

3.3. 对腐殖酸的去除研究

混凝剂投加量和水样的 pH 时混凝过程中影响混凝效率是的重要参数，论文研究了混凝剂投加了和模拟水样 pH 对 PAFS 的混凝效率的影响，同时还考察了重金属离子 Mn^{2+} 以及腐殖酸的浓度对混凝效果的影响。

3.3.1. 投加量的影响

图 6 为 PAFS 投加量对腐殖酸的去除效果, 随着混凝剂投量的增加腐殖酸的去除效果不断提高, 当投加量为 12.8 mg/L 时(以 Fe_2O_3 计), 获得最佳去除效果处理水样的 TOC 为 1.923 mg/L, 继续增加混凝剂的投量对腐殖酸的去除效果变化不明显反而出现下降。这是因为混凝剂主要表现出吸附架桥和电中和作用, 增加絮凝剂的投加量, 可以使胶体表面的负电荷逐渐被中和而导致胶体颗粒脱稳并且增加了杂质颗粒参与卷扫和吸附架桥的机会, 从而提高絮凝效果; 当混凝剂投加量过多时, 根据胶体保护原理, 全部胶粒的吸附面被覆盖, 当两胶体接近时, 就会受到高分子之间得排斥力的阻碍而不能接近, 从而减弱絮凝效果[16]。

3.3.2. pH 对腐殖酸去除效果的影响

调节实验模拟水样 pH, 控制 PAFS 的投加量为 12.8 mg/L 进行混凝实验, 结果如图 7 所示, 当 pH 值在 4~10 时, 腐殖酸去除率变化趋势趋于平缓, 去浊率均达到 78% 以上, 当 pH 为 8 时, TOC 的去除效果达到最优, 腐殖酸的去除率达到 81%。这说明 PAFS 在处理水中腐殖酸时对原水 pH 值的适用范围较广, 由于 PAFS 为阳离子絮凝剂, pH 值过高或者过低都不利于混凝剂发挥吸附架桥和电中和作用, 影响混凝效果。

3.3.3. 腐殖酸浓度的影响

在不调节模拟水样初始 pH 值的条件下, 控制 PAFS 的投加量为 12.8 mg/L 进行混凝实验, 考察不同浓度的腐殖酸对絮凝效果的影响, 结果如图 8 所示。当腐殖酸浓度低于 10 mg/L 时, 随着腐殖酸浓度的升高, TOC 的去除率提高, 这是因为在混凝剂投量一定的情况下随着底物浓度的增大, 反应驱动力增强, 絮凝效果提高; 而当腐殖酸浓度为升高到 30 mg/L 时, PAFS 对腐殖酸的去除率由 81% 降至 13.28%。这是由于随着有机物浓度的不断提高, 水体中带有大量负电荷, 由于电荷的同性相斥而趋向形成一个分散

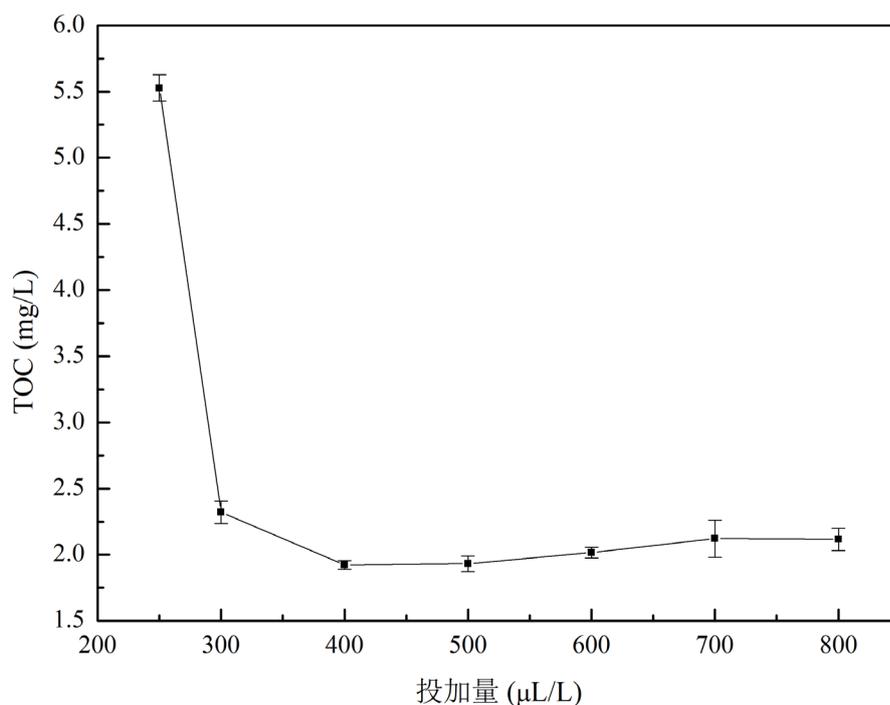


Figure 6. Effect of PAFS dosage on humic acid removal

图 6. PAFS 投加量对腐殖酸去除效果的影响

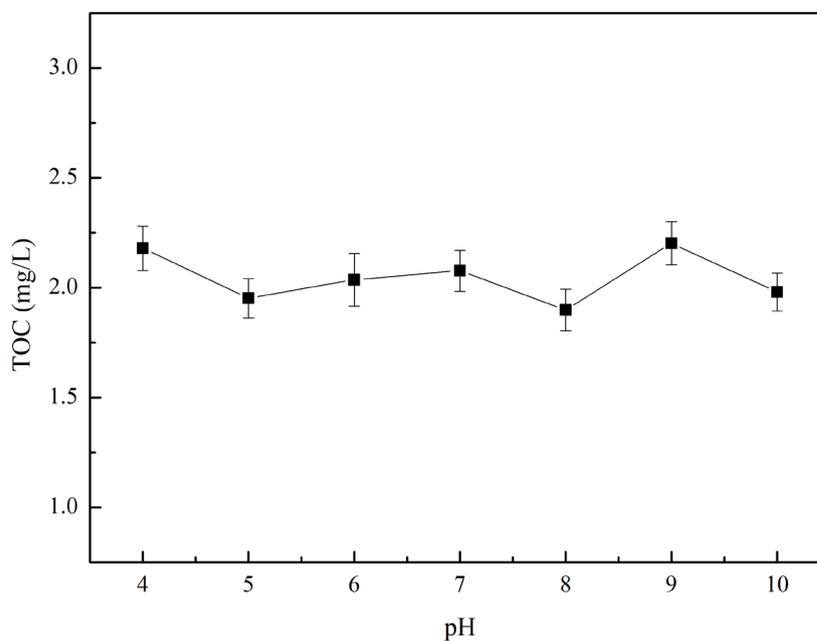


Figure 7. Effect of pH on humic acid removal

图 7. pH 对腐殖酸去除效果的影响

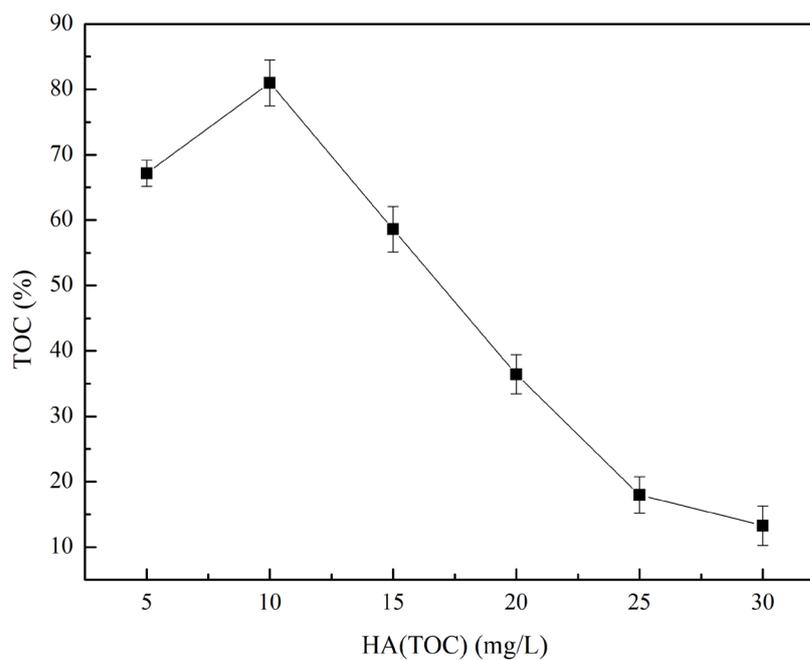


Figure 8. Effect of humic acid concentration on its removal

图 8. 腐殖酸浓度对去除效果的影响

稳定的体系，需要更多的阳离子混凝剂来 PAFS 中和。在混凝剂投量一定的情况下，随着有机物浓度的提高，单位有机物所分得的电荷数减少，因而其去除效果变差[17] [18]。

3.3.4. Mn^{2+} 浓度对腐殖酸去除效果的影响

在不调节模拟水样初始 pH 值的条件下，控制 PAFS 的投加量为 12.8 mg/L 进行混凝实验，考察不同

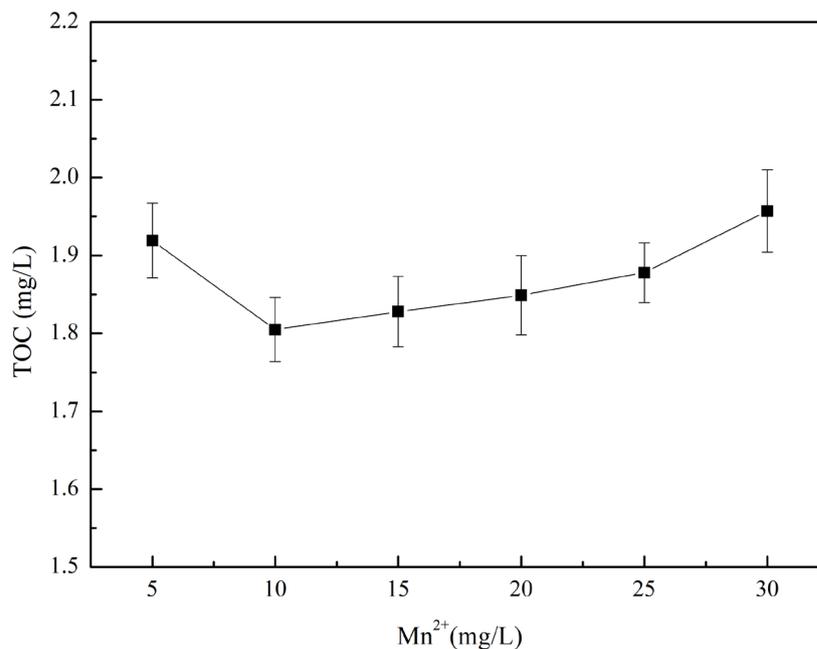


Figure 9. Effect of Mn²⁺ concentration on humic acid removal
图 9. Mn²⁺对腐殖酸去除效果的影响

浓度的 Mn²⁺对絮凝效果的影响。如图 9 所示,随着 Mn²⁺浓度的增加,PAFS 对腐殖酸的去除效果有一定提升且作用较缓,当 Mn²⁺浓度增加到 30 mg/L 时,对于水中腐殖酸的混凝去除基本没有影响。Mn²⁺本身没有絮凝作用,当 Mn²⁺浓度较低时,它能与腐殖酸形成金属络合物,有助于颗粒脱稳,增强混凝剂的絮凝特性,当 Mn²⁺浓度较高时,由于 PAFS 为阳离子絮凝剂,水中阳离子较多,不利于混凝剂的电中和和吸附架桥作用,从而影响絮凝效果。

4. 结论

1) PAFS 的最优合成条件:微波引发时间为 5 min,反应温度为 60°C,合成时间为 2 h, Al/Fe 摩尔比 0.4, P/Fe 摩尔比为 0.2, OH/(Fe + Al)摩尔比为 0.4。

2) 红外光谱显示,PAFS 中含有以羟基桥联的铁的聚合物 Fe-OH-Fe,和以羟基桥联的铝的聚合物 Al-OH-Al,具有较好的絮凝效果。

3) 将 PAFS 用于处理腐殖酸溶液时,当快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 3 min,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间 12 min,混凝剂投加量 12.8 mg/L, pH 为 8 时,腐殖酸去除率达到 81%。且 PAFS 处理腐殖酸溶液时, pH 适用范围较广,在 4~10 的范围内都有较好的处理效果,一定浓度的 Mn²⁺的存在可以提高对腐殖酸的去除效果。

基金项目

湖南省研究生科研创新项目(CX2017B642)。

参考文献 (References)

- [1] 高宝玉. 水和废水处理用复合高分子絮凝剂的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(01): 337-345.
- [2] 碌亭. 新型聚硅铝铁絮凝剂强化处理低温低浊水[J]. 水处理技术, 2006(10): 63-65.
- [3] 郑怀礼. 聚铁基复合絮凝剂的研究[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2003.

- [4] Yang, Z., Gao, B. and Yue, Q. (2010) Coagulation Performance and Residual Aluminum Speciation of $Al_2(SO_4)_3$, and Polyaluminum Chloride (PAC) in Yellow River water treatment. *Chemical Engineering Journal*, **165**, 122-132.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.076>
- [5] Wang, Y., Gao, B., Yue, Q., et al. (2008) The Characterization and Flocculation Efficiency of Composite Flocculant Iron Salts-Polydimethyldiallylammonium Chloride. *Chemical Engineering Journal*, **142**, 175-181.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.022>
- [6] 孙翠珍. 新型聚合铝铁——有机复合絮凝剂的混凝性能及其絮体特性研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2012.
- [7] ROOK, J.J. (2002) Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Water. *Acta Polytechnica*, **42**, 234-243.
- [8] Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J. and Kroner, R.C. (1974) The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters. *Journal*, **66**, 703-706.
- [9] 王亚军, 马军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 37-37.
- [10] Liu, W.Y. and Wu, S.Z. (1996) Infrared Spectroscopy Study on An Inorganic Polymeric Aggregating Agent Pafcs with Fe(III)+Al(III) Complex. *Journal of Ningxia University: Natural Science Edition*, **17**, 36-41.
- [11] Yang, Y.H., Li, H.J. and Wang, H.S. (2011) Absorbance of Infrared Bands and Anomalous Absorption. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **31**, 2086-2089.
- [12] 周凤山, 王世虎, 苏全柱, 等. 增效反应中聚合氯化铝红外结构的特征变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(5): 553-554.
- [13] Ying, S.L., Yan, Z., et al. (2007) Reaction Mode between Si and Fe and Evaluation of Optimal Species in Poly-Silicic-Ferric Coagulant. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **19**, 678-688.
- [14] 刘智安, 王娜, 刘启旺, 等. 不同 Fe^{3+}/Al^{3+} 比复合阳离子絮凝剂聚合硫酸铝铁的合成及性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(5): 90-95.
- [15] Zeng, Y. and Park, J. (2009) Characterization and Coagulation Performance of A Novel Inorganic Polymer Coagulant-Poly-Zinc-Silicate-Sulfate. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, **334**, 147-154.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.009>
- [16] 郑怀礼, 陈文源, 张智, 等. 无机高分子复合絮凝剂聚合硫酸铝铁的制备与应用[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(7): 114-120.
- [17] Jacangelo, J.G., Demarco, J., Owen, D.M., et al. (1995) Selected Processes for Removing NOM: On Overview. *Journal*, **87**, 64-77.
- [18] 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 等. 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2680-2684.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org