

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.04.017

PFM 处理垃圾渗滤液的混凝效果与微观形态分析

刘占孟, 胡云琪, 占 鹏, 聂发辉

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 针对垃圾渗滤液的污染特性, 研究了铁镁复合混凝剂 (PFM) 的混凝效果及其微观形态。结果表明: 在相同的实验条件下, 相对于其他无机混凝剂, PFM 处理垃圾渗滤液有更好的混凝效果, 对 COD 和色度的去除率分别达 60% 和 80% 以上; PFM 发挥了铁盐与镁盐组分的各自混凝优势; 红外光谱和 X 射线衍射分析结果显示, 铁镁复合混凝剂 PFM 是以羟基桥联的铁镁共聚物。

关键词: 垃圾渗滤液; 铁镁复合混凝剂; 混凝; 微观形态

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1004-6933(2016)04-0105-04

Coagulation performance and microstructure morphology of poly-ferric (III)-magnesium (II) for treating landfill leachate

LIU Zhanmeng, HU Yunqi, ZHAN Peng, NIE Fahui

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Based on the characteristics of landfill leachate pollution, the coagulation performance and microstructure morphology of poly-ferric (III)-magnesium (II) (PFM) were studied. The results show that, under consistent experimental conditions, the PFM has better coagulation performance in dealing with landfill leachate compared with other inorganic coagulants. The removal rates of COD and chroma exceeded 60% and 80%, respectively, when the PFM was used. The PFM can fully display the superiorities of the iron component and the magnesium component in coagulation. The XRD and FTIR analyses show that the PFM is a kind of macromolecular composite polymer of iron and magnesium based on hydroxyl bonding.

Key words: landfill leachate; poly-ferric (III)-magnesium (II); coagulation; microstructure morphology

垃圾渗滤液含有大量的有机物、氨氮、重金属等污染物, 如果不进行合理收集并安全处置, 可能形成对地下水 and 地表水的潜在污染源^[1]。生物工艺具有独特的优势, 成为垃圾渗滤液处理的首选和主流工艺。然而对于垃圾渗滤液这种成分异常复杂的有机废水, 其可生化可降解性随着填埋场运行年限的增加而降低, C、N、P 营养比例失调, 因此采用生物处理工艺处理废水存在一定困难^[2], 往往不能达到废水排放要求。鉴于单一工艺难以满足垃圾渗滤液的处理要求, 通常情况下, 采取以生化工艺为主体, 增加其他物化、化学等工艺进行预处理或深度处理, 组成联合工艺处理垃圾渗滤液^[3-7]。

混凝是水处理技术中应用最为广泛的处理工

艺, 大多作为预处理或中间处理或后处理单元, 与其他工艺单元一起构成水处理工艺的流程系统^[8]。采用混凝沉淀工艺等物化处理单元对垃圾渗滤液进行预处理, 可有效削减垃圾渗滤液中的 COD、BOD、色度和重金属等污染物质, 为后续生化工艺提供有利条件。

本文初步研究铁镁复合混凝剂 (PFM) 对垃圾渗滤液的混凝效果与微观形态, 并与常规混凝剂的混凝效果进行对比。

1 实验条件与方法

1.1 原水水质

试验水样为南昌市某垃圾卫生填埋场的调节池

基金项目: 国家自然科学基金(51468016); 江西省自然科学基金(20142BAB203027); 江西省科技支撑计划项目(20151BBG70020)

作者简介: 刘占孟(1977—), 男, 副教授, 博士, 主要从事水处理药剂及水处理高级氧化研究。E-mail: ustblzm@163.com

出水,属于中老年垃圾渗滤液,主要水质指标如下: COD, 7350~9200 mg/L; BOD, 1840~2030 mg/L; 色度, 600~800 倍; pH, 7.6~7.8。

1.2 混凝实验

铁镁复合混凝剂 PFM 通过实验室制备: 将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 按一定比例加入到蒸馏水中并混合均匀, 在高速搅拌的条件下加入一定量 H_2O_2 , 所得溶液在恒温水浴振荡器上以一定温度熟化, 静置、冷却得到液体成品。其他对比混凝剂均来自市售。

混凝实验通过六联搅拌器采用烧杯搅拌实验。在 6 个搅拌杯中分别加入 800 mL 垃圾渗滤液, 投加混凝剂后先快速搅拌 2 min, 再慢速搅拌 15 min, 而后静置沉淀 30 min 取上清液分析。

1.3 实验分析

COD: 微波消解法; 色度: 采用稀释倍数法; Fe(III) 形态分布: Ferron 试剂法; XRD: 日本 D/Max-RC 型 X-射线衍射仪; FTIR: 溴化钾压片法 (德国 Tensor27 型红外光谱仪)。

2 结果与讨论

2.1 PFM 混凝剂的混凝效果

2.1.1 pH 值对混凝效果的影响

在废水混凝过程中, pH 是重要影响因素之一。COD 和色度的去除率均随着 pH 值的提高先迅速升高而后缓慢降低, 在 pH 值为 7~8 的范围内复合混凝剂 PFM 有着较好混凝行为, 相比在其他 pH 值条件下, 有着更高的 COD 和色度的去除率, 见图 1。在较高的 pH 值条件下, PFM 更易水解成具有较高分子量的 Fe_b 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形态, Fe_b 是公认的铁盐有效混凝形态, 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也是镁盐发挥主要形态, 因此在较高 pH 值下呈现出较好的混凝效果^[9-10]。该渗滤液在自然条件(没有酸碱调节)下的 pH 值为 7.8, 接近于最优 pH 值, 因此在此条件下混凝即可产生较好的效果。

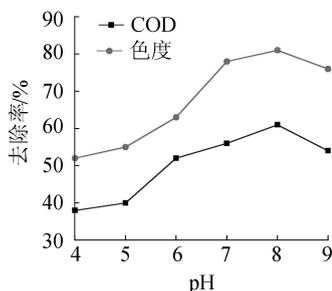


图 1 pH 值对混凝效果的影响

2.1.2 投药量对混凝效果的影响

随着投药量的增加, COD 和色度的去除率均先

迅速升高而后缓慢降低 (图 2), 因此存在一个适宜的投药量范围。在混凝剂 PFM 投加量为 2.0~2.8 g/L 的范围内, COD 和色度的去除率分别达到了 60% 和 80% 以上。当投药量增大至 3.6 g/L 时, COD 去除率略有下降, 但渗滤液脱色效果显著恶化, 色度去除率明显降低。可能的原因是投药量超过系统所需药量时, 残留在废水中的混凝剂本身颜色所致。在混凝过程中, 过多混凝剂不仅会降低混凝效果, 而且会增加成本。因此, 最优混凝剂投药范围在 2.0~2.8 g/L。在此范围内, 絮体密实, 沉降速度快, 混凝效果良好。

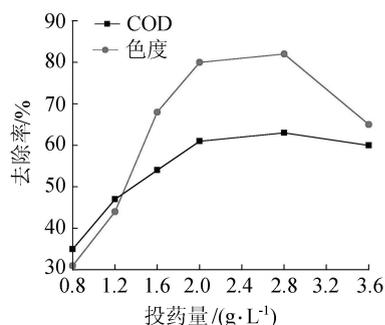


图 2 投药量对混凝效果的影响

2.1.3 PFM 与常规混凝剂的混凝效果比较

在相同实验条件下, 以 COD 和色度的去除率为考察目标, 进行 PFM 复合混凝剂与目前常用无机混凝剂处理垃圾渗滤液的对比实验, 结果见图 3。

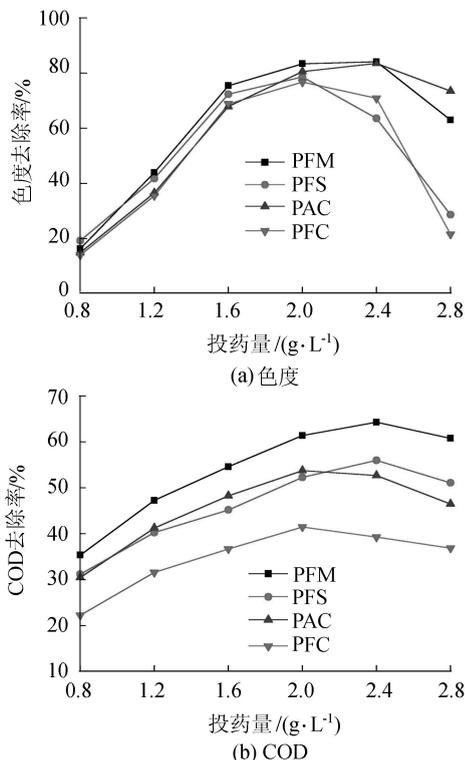


图 3 不同无机混凝剂对垃圾渗滤液的混凝效果

对比 4 种混凝剂的 COD 去除率曲线, 可知 PFM 的 COD 去除率在相同投药量下始终保持最高, 去除

率在最佳条件下达到 63%。PAC 和 PFS 也都呈现出良好的混凝行为,去除率在 50% 以上。PFC 的去除率较低,在 40% 左右。在低投药量下,PFS 比其他混凝剂有着略好的脱色性能,然而随着投药量的增加这种优势迅速减小,而且色度迅猛增加,可能是过多的混凝剂残留在废水中所致。在整个实验范围内,PFC 色度去除率均较低。PFM 和 PAC 色度去除率较高,而且未出现色度去除率急剧降低的现象。相对于 PAC,铁镁无机复合混凝剂 PFM 在最佳投药范围内有着更好的色度去除率。

铁镁无机复合混凝剂 PFM 在去除 COD 和色度两方面均显示了其优越性,在相同实验条件下,其混凝效果优于传统市售无机混凝剂,表明 PFM 混凝剂中铁盐、镁盐组分产生了增效互补作用,实现协调效应。

2.2 PFM 的微观形态

2.2.1 PFM 的 Fe(III) 形态分布

传统无机混凝剂 PFS 和新型无机复合混凝剂 PFM 的 Fe(III) 形态分布见图 4。

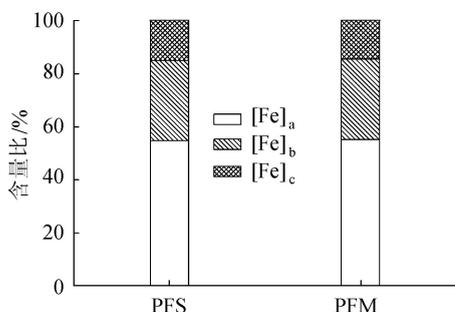


图 4 PFM 与 PFS 的 Fe(III) 形态分布

从图 4 可以看出,PFS 与 PFM 混凝剂中 Fe(III) 的 3 种形态含量差别不明显,说明镁盐对 PFM 混凝剂 Fe(III) 形态分布基本不存在影响,PFM 中镁盐的作用不是通过改变铁盐的存在形态来增强混凝剂的混凝效果。镁盐与铁盐复合制备 PFM 充分发挥了铁盐、镁盐各自的优点。此外,镁盐的加入会使 PFM 混凝剂在贮存过程中较长时间保持较高的混凝优势形态。

2.2.2 PFM 的红外光谱分析

采用溴化钾压片法对 PFS 和新型铁镁复合混凝剂 PFM 进行结构分析,两种样品的红外光谱见图 5。两种样品的红外光图谱呈现出相似的趋势。一般认为铁(III)和镁(II)所形成的混凝剂主要是以羟基桥连接的,均属于羟基络合物^[11],因此这两种样品的红外光图谱都有相似之处,在 3700 ~ 3000 cm⁻¹、1670 ~ 1610 cm⁻¹和 1230 ~ 990 cm⁻¹处都有较强的羟基吸收峰。对于 PFS 在 1069 cm⁻¹ 出峰和 PFM 在 1075 cm⁻¹ 出峰分别是由于 Fe-OH-Fe、Mg-OH-Mg 伸

缩振动所形成的,出峰的位置偏差的产生是因为两种混凝剂形成的晶体结构不一样,导致振动的角度也不一样。PFS 和 PFM 在 625 m⁻¹ 的吸收峰是由于 Fe-OH 弯曲振动引起的。对比 PFM 和 PFS,PFM 中 512 m⁻¹ 的出峰则是 Mg-OH 的弯曲振动所致,所以,PFM 是以羟基桥联的铁镁的复杂高分子多聚物,在制备过程中生成了新的聚合物形态。

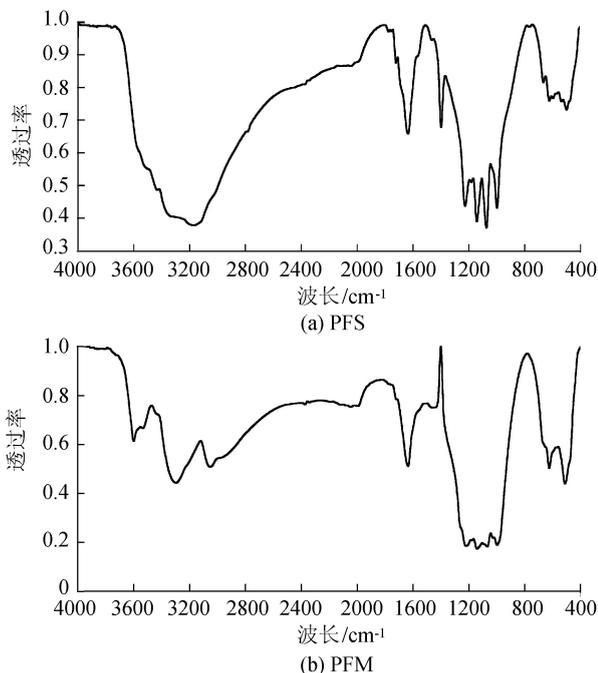


图 5 PFM 与 PFS 的红外光谱

2.2.3 PFM 的 X 射线衍射分析

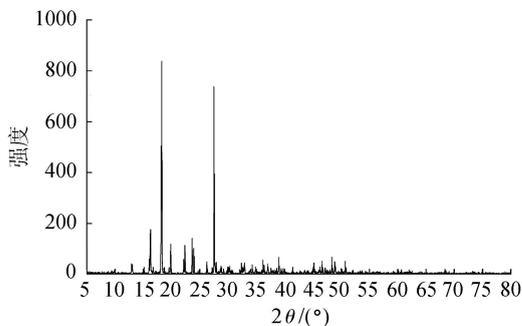
PFM 具有良好的混凝效果,分析其内在原因,可能是两种金属盐在制备过程中发生某种聚合作用而生成了新物相,为此对 PFM 进行 X 射线衍射分析,结果见图 6。

由图 6 可知,铁镁无机复合混凝剂 PFM 的 XRD 图谱显示为无定形状态,对比制备前驱物 FeSO₄ · 7H₂O、MgSO₄ · 7H₂O 的 XRD 图谱,PFM 的 XRD 图谱中无明显特征峰,晶体特性消失,这表明 PFM 混凝剂不同于其制备前驱物,不是两者的混合物。铁镁无机复合混凝剂 PFM 在制备过程中,在前驱物 Fe³⁺和 Mg²⁺之间发生了某种反应,生成了新的聚合物,使其在混凝过程中有着更好的混凝行为。

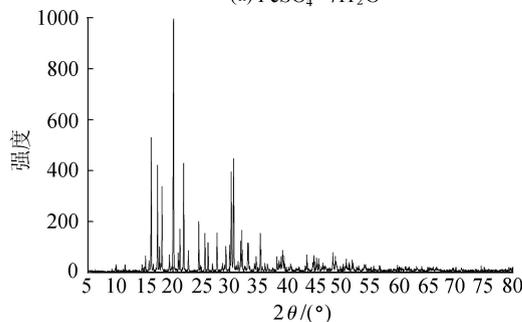
3 结论

在相同的实验条件下,对比常规混凝剂,铁镁无机复合混凝剂 PFM 处理垃圾渗滤液有着更好的混凝效果,其对 COD 和色度的去除率可分别达到 60% 和 80% 以上。

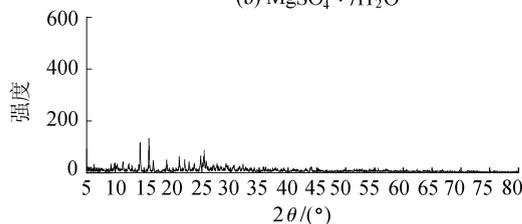
从 PFM 的 X-射线衍射图谱和红外光图谱分析可知,PFM 在制备过程中发生了某种聚合反应,



(a) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



(b) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



(c) PFM

图6 PFM 混凝剂及其前驱物 XRD 射线衍射图谱

生成了以羟基桥联的铁和镁的复杂多聚物,这可能是铁镁无机复合混凝剂 PFM 改善混凝效果的内在原因。

参考文献:

[1] 代晋国,宋乾武,张玥,等. 新标准下我国垃圾渗滤液处理技术的发展方向[J]. 环境工程学报,2011, 1(3): 270-274. (DAI Jinguo, SONG Qianwu, ZHANG Yue, et al. Directions for development of landfill leachate treatment technologies under the new standard in China [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011, 1(3): 270-274. (in Chinese))

[2] GOTVAJN A Ž, TIŠLER T, ZAGORC-KONČAN J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2): 1446-1456.

[3] GUO J S, ABDULHUSSAIN A A, CHEN Y P, et al. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3): 699-705.

[4] ALTIN A. An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61 (3): 391-397.

[5] 桑义敏,常雪红,车越,等. 镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制[J]. 环境科学,2013,34(9): 3502-3506. (SANG Yimin, CHANG Xuehong, CHE Yue, et al. Microstructure morphology and flocculation mechanism of the decolorizing flocculant poly-aluminum (III)-magnesium (II)-sulfate [J]. Environmental Science, 2013,34(9): 3502-3506. (in Chinese))

[6] ANGLADA A, URTIAGA A, ORTIZ I. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(6): 2035-2040.

[7] BASHIR M J K, ISA M H, KUTTY S R M, et al. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation [J]. Waste Management, 2009, 29(9): 2534-2541.

[8] TATSU A A, ZONBOULIS A I, MATIS K A, et al. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachate[J]. Chemosphere, 2003, 53(7): 737-738.

[9] ZOUBOULIS A I, MOUSSAS P A, VASILAKOU F. Polyferric sulphate: preparation, characterization and application in coagulation experiments [J]. Journal of Hazardous materials, 2008, 155(3): 459-468.

[10] MOUSSAS P A, ZOUBOULIS A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant: polyferric silicate sulphate (PFSiS) [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63 (2): 475-483.

[11] GU Q B, LIU S S, ZHUANG X N, et al. Preparation and performance of inorganic coagulant for landfill leachate pretreatment [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 76(1): 98-104.

(收稿日期:2015-08-17 编辑:彭桃英)

· 信息播报 ·

2016(第四届)中国水生态大会即将召开

为促进城市水系规划与河湖/小流域综合治理,遏制河湖污染,恢复自然生态,改善周边环境,维护河湖生态健康,进一步推进水生态文明建设与海绵城市建设,并增进行业内交流,以“加强城市水系综合治理共同维护河湖生态健康”为主题的“2016(第四届)中国水生态大会”,将于2016年9月7-10日在浙江省海宁市召开。本次大会由国际水生态安全中国委员会、河海大学环境学院、中国疏浚协会、浙江省水利学会和浙江省生态经济促进会联合主办,由《水资源保护》编辑部与中国水务高峰论坛秘书处共同承办。大会将就水生态文明建设、海绵城市建设与城市水系规划、河湖健康管理及保护、长江水生态保护、城市滨水景观规划与生态优化、小流域治理、河湖水系连通、河湖黑臭水体整治、河湖清淤疏浚、泥资源综合利用、水环境治理与水生态系统修复、PPP模式与水利现代化建设等问题展开讨论。

(本刊编辑部供稿)