黄芷嫣, 胡志霖, 廖子聪,等. MgFe 类水滑石法强化混凝深度处理猪场尾水及混凝污泥特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2332–2342. HUANG Zhi-yan, HU Zhi-lin, LIAO Zi-cong, et al. Advanced treatment of piggery wastewater via enhanced coagulation with Mg/Fe layered double hydroxides and analysis of the coagulation sludge properties[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(11): 2332–2342.

MgFe 类水滑石法强化混凝深度处理 猪场尾水及混凝污泥特性研究

黄芷嫣 1,2, 胡志霖 1,2, 廖子聪 1,2, 刘 娟 1,2, 崔理华 1,2, 黄柱坚 1,2*

(1.华南农业大学资源环境学院,广州 510642; 2.广东省环境污染控制与修复技术重点实验室,广州 510275)

摘 要:为了深度处理经二级生化处理后的猪场尾水,采用 MgFe 类水滑石法强化混凝猪场尾水。考察了不同 pH 值、Mg 与 Fe 摩尔 配比[n(Mg:Fe)]等混凝条件对猪场尾水常规指标以及其中微量重金属[Zn²⁺、Cu²⁺、Cr(VI)]和兽用抗生素(磺胺甲基异恶脞,SMX)等去除效果的影响,并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和傅立叶转换红外(FTIR)等技术对混凝污泥特性进行分析,制备了催化材料,进行了混凝污泥资源化利用初探。结果表明:当猪场尾水初始 pH>6.5 时,TP、浊度和 Cr(VI)去除率分别在 95%、80%和 35%以上。当初始 pH 值进一步调节至大于 8.0 时,MgFe 类水滑石对 Zn²⁺和 Cu²⁺去除率可达 85%以上,对 SMX 去除率在 75%以上;Mg 与 Fe 摩尔配比对各水质指标去除效果影响不大。混凝污泥主要形成的矿物相有类水滑石与磷酸铁矿物。通过煅烧混凝污泥制备高级氧化催化剂,发现在相同过硫酸氢钾(PMS)投加量的条件下,700℃限氧热解混凝污泥制得的催化剂比同条件下利用人工合成 MgFe 类水滑石制得的催化剂具有更高的催化活性。研究结果可为养猪处理废水与混凝污泥资源化利用研究提供支持。

关键词: MgFe 类水滑石;强化混凝;猪场尾水;重金属;抗生素

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)11-2332-11 doi:10.11654/jaes.2017-0563

Advanced treatment of piggery wastewater via enhanced coagulation with Mg/Fe layered double hydroxides and analysis of the coagulation sludge properties

 $HUANG\ Zhi-yan^{1,2},\ HU\ Zhi-lin^{1,2},\ LIAO\ Zi-cong^{1,2},\ LIU\ Juan^{1,2},\ Cui\ Li-hua^{1,2},\ HUANG\ Zhu-jian^{1,2*}$

(1.Department of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: After the second stage of biochemical treatment, piggery wastewater still contains a high level of contaminants, and further processing is required. The effects of initial pH and Mg/Fe molar ratio on the removal of water contaminants were investigated in this study. The coagulation precipitates were analyzed via X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), and the coagulation sludge was cycled as a kind of catalyst for the first step of resource utilization. The results showed that when the initial pH value of the piggery wastewater was above 6.5, the removal rates of TP and Cr(VI) and the reduction of turbidity reached over 95%, 35%, and 80%, respectively. When the pH value was higher than 8.0, the removal rates of Zn²⁺ and Cu²⁺ reached over

收稿日期:2017-04-14 录用日期:2017-07-05

作者简介: 黄芷嫣(1996—), 女, 广东东莞人。 E-mail: 936584637@qq.com

^{*}通信作者:黄柱坚 E-mail:zjhuang@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(51509093);广东省科技计划项目(2017A020216025);广东省自然科学基金项目(2016A030310456);广东省水利科技创新项目(2015-15);广州市科技计划项目(201508020073);广东省环境污染控制与修复技术重点实验室开放基金资助项目(2016K0014);华南农业大学省级大学生创新创业训练计划项目(201610564065)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51509093); The Science and Technology Project of Guangdong Province (2017A0202 16025); The Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (2016A030310456); The Science and Technology Innovation Project of Water Conservancy of Guangdong Province (2015–15); The Science and Technology Program of Guangzhou (201508020073); The Research Fund Program of Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology (2016K0014); The South China Agricultural University Provincial Undergraduate Innovation Project (201610564065)

85%, and the removal rate of SMX could reach over 75%. However, the Mg/Fe molar ratio had little effect on coagulation. Analysis of the coagulation sludge showed that mainly layered double hydroxides and iron phosphate minerals were formed. At last, we prepared catalysts with coagulation sludge under the conditions of 700 °C and limited oxygen and found that with the same amount of potassium monopersulfate (PMS) addition, catalysts prepared with coagulation sludge had higher catalytic activity than those prepared with Mg-Fe LDHs. This finding shows the great potential of the obtained coagulation sludge in resource utilization.

Keywords: Mg/Fe layered double hydroxides; enhanced coagulation; piggery wastewater; heavy metals; antibiotic

水滑石类化学物(Layered double hydroxides, LDHs)的基本结构式为:[M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]Aⁿ_{-x/n}·m H₂O, M=metal, A=anion[1]。LDHs 的结构与层状水镁石的结 构类似,在其结构单元层中,三价阳离子(M³+)替代部 分二价阳离子(M2+)[2],导致单元层中正电荷增多,因 此需要从环境中引入阴离子进入结构单元层间平衡 结构正电荷,维持稳定的晶型结构[3]。由于 LDHs 带有 正电荷的特性,在猪场尾水混凝过程中可以大量吸附 污水中带有负电荷的污染物。Goh 等呼考察了共存离子 和有机物存在的条件下,共沉淀法合成的纳米 Mg/Al 水滑石对有毒含氧阴离子的吸附作用,表明对 AsO²、 CrO²-、VO³-、BrO₃有一定的去除效果;钟琼等同用微波 共沉淀法合成 Mg/Al 水滑石探讨对 BrO3的吸附效 果。国内对水滑石的研究多为 MgAl 水滑石,由于 Al 对植物和微生物有致突变作用,对动物有毒性6,将 MgAl 水滑石应用到猪场尾水深化处理可能会导致二 次污染,因而 Al 不是一种理想的原料。由于 Fe 与 Mg 在一定条件下可以生成类水滑石结构四,可作为混凝 剂应用到猪场尾水的处理当中,同时 Fe 无毒且具有 催化性,可将其回收利用作为催化剂,用作活化过硫 酸盐降解有机污染物[8]。通过收集 MgFe 类水滑石的 混凝沉淀物制备催化材料或开发为其他环境功能材 料,可以实现资源化利用[9-10]。

经二级生化处理后的猪场尾水,COD、氮磷元素 浓度仍较高,排入水体后会导致水体富营养化现象发 生。水中有机物组成复杂,一些有机物的化学式还无 定论,UV254能够反映一类有机物的相似特点,可作 为总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)等指标的替 代参数。在猪场养殖过程中,为了促进幼猪生长和预 防动物疾病,大量重金属制剂和抗生素掺合在饲料

中,由于动物对这些外源添加物的吸收率很低,85% 的重金属和抗生素随着粪便和尿液排出,因而猪场尾 水中重金属和抗生素的含量随着饲料投加量增多而 增高[1]。环境中微量重金属会通过食物链富集,抗生 素能够诱导细菌产生抗性基因,这对于生态系统和人 类健康都存在巨大的不良影响。因此,开发水中残留 微量重金属和抗生素去除的高效处理方法已是环境 领域的一大热点。吸附法具有成本较低、无副产物生 成和操作简便的优点,被认为是去除水中微量污染物 的有效途径[12]。据报道,吸附剂如活性炭对磺胺类抗 生素的吸附去除效果不理想,且活性炭粉末不易分离 和再生[13],难以在实际中推广。为此,本文采用 MgFe 类水滑石法强化混凝处理猪场尾水,重点探讨对污染 物的可能去除机制,以及进行混凝沉淀物制备催化剂 活化过硫酸氢钾(PMS)效果的初步探究,以期为更好 处理猪场尾水中水质指标、新兴微污染物以及混凝沉 淀物的资源化利用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 试验水样

参考惠州某猪场排放的尾水水质指标进行试验 水样的配制[14-15]。将风干猪粪加入到自来水中,使浓 度为 1.0 g·L⁻¹,磁力搅拌器搅拌 24 h,过滤得滤液。 分别使用 2.83 g·L⁻¹ K₂Cr₂O₇、4.40 g·L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O、 3.90 g·L⁻¹ CuSO₄·5H₂O₅O.5 g·L⁻¹ SMX 配制得 Zn²⁺、 Cu²⁺、Cr(VI)母液以及 SMX 甲醇母液。在 1 L 滤液中 加入0.043 9 g KH₂PO₄、0.076 4 g NH₄Cl、0.180 4 g KNO₃, 0.187 7 g 马铃薯淀粉,分别加入 2.0 mL Zn²⁺、Cu²⁺、 Cr(VI)母液和 SMX 甲醇母液,充分搅拌得试验水样。 研究期间水质特征见表 1。

表 1 试验水样的水质特征

Table 1 Characterisics of feeding water

项目	рН	COD/ mg·L ⁻¹	NH ₄ +-N/ mg•L ⁻¹	NO ₃ -N/ mg•L ⁻¹	TN/ mg·L ⁻¹	TP/ mg·L ⁻¹	浊度/ NTU	Zn ²⁺ / mg•L ⁻¹	Cu ²⁺ / mg·L ⁻¹	Cr(VI)/ mg•L ⁻¹	兽用抗生素 SMX/mg·L ⁻¹
猪场相关水质特征	6~8	200~500	20~55	20~60	100~250	5~100	30~70	0.32~39.8	0.06~8.8	0~0.21	0.05~1.09
试验水样的水质特征	6~8	200~400	20~40	20~30	50~80	12~20	20~45	1~2	1~2	1~2	0.15~0.25

1.2 测定项目及方法

pH 值(奥豪斯仪器(上海)有限公司实验室 pH 计);COD:重铬酸盐法;NHI-N:纳氏试剂分光光度法; NO3-N:紫外分光光度法(岛津 UV2600);TN:碱性过 硫酸钾消解紫外分光光度法;TP:钼酸铵分光光度 法;浊度(上海悦丰仪器仪表有限公司 SGZ-B 系列便 携式浊度计);重金属离子:火焰原子吸收分光光度法 (日立 ZA3000);SMX:高效液相色谱-质谱-质谱联用 仪(LC-MS-MS, Waters Corp.),色谱柱采用 ACQUITY UPLC BEH C18(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm), 检测柱温 35 ℃。罗丹明 B:紫外分光光度法。

1.3 混凝试验

混凝试验通过六联搅拌器完成,主要考察 pH 和 Mg:Fe 摩尔比 n(Mg:Fe)对 MgFe 类水滑石处理猪场 尾水的效果。分别取 250 mL 的试验水样于烧杯中, pH 混凝试验条件为调节 pH 值(4.60,5.55,6.52,7.55, 8.48, 9.14), 投加 n(Mg:Fe)为2.4:1 的混凝剂, 使混凝 剂浓度为 60 mg·L-1;n(Mg:Fe)混凝试验条件为投加 不同摩尔配比的混凝剂(2.0:1,2.4:1,2.8:1,3.2:1,3.6: 1,4.0:1),调节试验水样 pH 值为 8.21,使混凝剂浓度 为 60 mg·L-1。为了考察 Mg 和 Fe 分别作为混凝剂的 效果,选取 n(Mg:Fe)为 2.0:1 的 MgFe 混凝剂作为对 比, 使 Fe 混凝剂[n(Mg:Fe)为 0:1]浓度为 60 mg·L⁻¹ [其中 n(Fe)=1.07 mmol·L⁻¹], Mg 混凝剂(n(Mg:Fe)为 1:0)浓度为 51 mg·L⁻¹[其中 n(Mg)=2.13 mmol·L⁻¹]。同 时取 250 mL 试验水样作为空白对照,分别在 150 r· min⁻¹ 搅拌 2 min,在 50 r·min⁻¹ 搅拌 20 min,静置 30 min,取上清液测定 COD、浊度、TP、NO3-N,另取上 清液用 0.45 μm 和 0.22 μm 滤膜过滤,分别测定 NH₄-N, UV₂₅₄, Zn²⁺, Cu²⁺, Cr(VI)和 SMX₀

1.4 人工制备 MgFe 类水滑石方法

MgFe类水滑石制备方法参照团队前期水滑石制 备方法:共沉淀法[1,16]。首先将氢氧化钠和碳酸钠配成 混合碱溶液,控制滴定速度,缓慢滴定到浓度为53g· L⁻¹ 的 FeCl₃·6H₂O 和 120 g·L⁻¹ 的 MgCl₂·6H₂O[n(Mg: Fe)为 3:1]的金属混合溶液中,并维持反应体系的 pH 值为 9~10,经过搅拌、陈化 24 h 后,过滤得 MgFe 类 水滑石固体,用蒸馏水洗涤3遍,于60℃烘箱内烘 干,得到最终产物。

1.5 表征分析

XRD 分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVance 型 X 射线衍射仪,测试样品为粉末状,实验条件为: 铜靶 Kα 射线源(λ=0.1541 8 nm), Lynx Exe 阵列探测

器, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描步长 0.02°, 扫描速 度 17.7 s·步⁻¹,扫描范围 4°~70°。FTIR 光谱采集采用 美国 PerkinElmer 公司的 1725 型傅立叶红外光谱 仪,波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 仪器分辨率为 4 cm⁻¹。 SEM 图像采用日本 Hitachi 公司的 S-3700N 型扫描 电镜仪及配套的 EDS 能谱分析仪,加速电压为 20 kV, 电流为 80 μA。

1.6 催化剂制备与催化活化初步探究

将收集到的混凝沉淀物[n(Mg:Fe)=3.0:1]离心, 并用蒸馏水冲洗 3 遍,60 ℃下干燥。称取 5.0 g 的干燥 混凝沉淀物置于小型陶瓷坩埚,加盖并用锡箔纸严密 包裹后放入马弗炉中 700 ℃热解 2 h, 制得混凝污泥 催化剂。为与同类催化剂进行对比,以同样称取 5.0 g 的干燥 MgFe 类水滑石[n(Mg:Fe)=3.0:1]相同条件下 热解,得到类水滑石催化剂。

催化实验于六联搅拌器中进行,各杯中分别加 入10 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 溶液 250 mL,分别投入催化剂 0.05 g,以 200 r·min⁻¹ 搅拌均匀,分别加入 0.05、0.1、 0.15、0.2、0.3、0.4 g 过硫酸氢钾(PMS)。每隔 10 min 取 水样过 0.45 µm 滤膜,利用紫外分光光度计在 554 nm 下测定罗丹明 B 浓度。

2 结果与讨论

2.1 MgFe 类水滑石法强化混凝深度处理猪场尾水效果 2.1.1 不同初始 pH 值对混凝效果分析

不同初始 pH 值对混凝效果影响的试验结果见 图 1。如图 1a 所示,初始 pH 值为 4.60~5.55,浊度去 除率较低, 去除率在 37.3%以上, pH 值大于 6.52, 浊 度去除率达81.33%以上,当pH=7.55时,去除率达到 最大,为 93%;如图 1b 所示,COD 去除率为 80%~ 90%,在 pH=7.55 时去除率最大,为 89.02%;如图 1c 所示,随着初始 pH 值的上升,TP 的去除率上升,pH 值大于 6.52 时,去除率基本上可达 97.46%以上;如图 1d~图 1f 所示,TN、NH‡-N、NO3-N 去除率较低,均为 20%以下。

混凝剂主要是去除污水中的胶体和悬浮颗粒物, 絮凝剂在水解过程中形成的絮体带正电荷,可以吸附 带有负电荷的污染物,对于带正电荷的离子吸附较 少,如 NH‡-N[17],因而 MgFe 类水滑石法去除 NH‡-N 效果不佳。在酸性条件下,不利于 MgFe 类水滑石结 构的形成[18],在 pH<7 条件下,起主要混凝作用的是 Fe 和 Mg 金属盐溶液,因而对于 TN、NO3-N、NH4-N、 TP 的去除率较低(见 Mg 和 Fe 单独作为混凝剂对常

规指标的去除效果)。当 pH>7 时, MgFe 混凝剂在一 定碱度条件下生成大量类水滑石(见 XRD 晶体结构 分析),在类水滑石形成的过程中,不断捕获猪场尾水 中的污染物;不同层间阴离子对于水滑石片层的亲和 力一般服从以下规律:CO²⁻> PO³⁻> SO²⁻> HPO²⁻>F-> Cl->Br->NO₃-[19-20]。MgFe 类水滑石与 PO₄-亲和力较大, 并能强烈结合, 因而对于 TP 的去除率较高, 而对于 NO3亲和力较差,直接导致 NO3-N 的去除率不佳。猪 场尾水中的 TN 主要是由 NO3-N、NH4-N 和有机氮组 成,且猪场尾水中有机氮占的比例较低[21],类水滑石对 TN 的去除率效果不佳是因为 NH4-N 和 NO3-N 去除 率低的影响。猪场尾水中的 COD 主要来源于污水中 的悬浮颗粒物和胶体物质[22],MgFe类水滑石在形成 絮体的过程中大量吸附水中悬浮颗粒物而沉降,使得 污水中的 COD 和浊度大幅度下降。

不同初始 pH 值对猪场尾水常见微量重金属的 处理效果见图 2。随着 pH 值上升, Zn2+和 Cu2+去除率 呈上升趋势, 当 pH=9.20 时, 去除率最大, 而 pH 小于 7.47 时, Zn2+和 Cu2+的去除率较低, 都处于 30%以下。 随着 pH 值上升, Cr(VI)的去除率上升, pH 值为

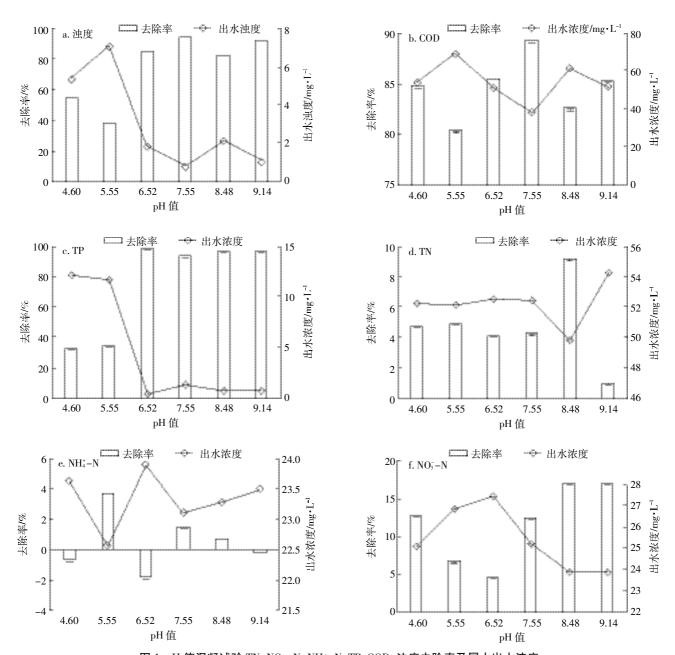
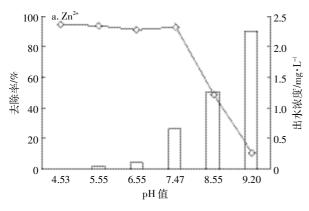


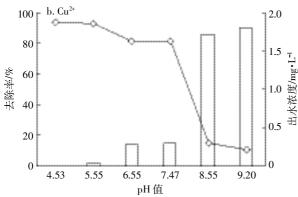
图 1 pH 值混凝试验 TN、NO3-N、NH4-N、TP、COD、浊度去除率及尾水出水浓度

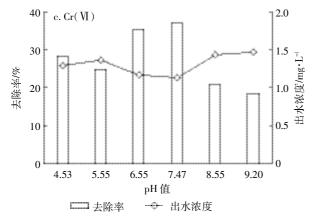
Figure 1 Effect of initial pH on removal of TN, NO₃-N, NH₄-N, TP, COD and turbidity after coagulation

6.55~7.47 时去除率达到最大。

酸性条件下不利于 MgFe 类水滑石结构的形成,同时 Zn²⁺、Cu²⁺不易生成 Zn(OH)₂ 和 Cu(OH)₂ 沉淀,去除率较低。pH 值越大,生成的 Zn(OH)₂ 和 Cu(OH)₂ 沉淀溶解度越小,同时 Zn²⁺和 Cu²⁺混凝过程也易形成多元类水滑石,通过絮体沉降而达到去除效果。在形成类水滑石的过程中,CO²₃也进入到类水滑石晶格中







(初始浓度[Zn^{2*}]=2.36 $mg \cdot L^{-1}$,[Cu^{2*}]=1.88 $mg \cdot L^{-1}$,[Cr(VI)]=1.77 $mg \cdot L^{-1}$)
(Initial concentration of [Zn^{2*}]=2.36 $mg \cdot L^{-1}$,[Cu^{2*}]=1.88 $mg \cdot L^{-1}$,[Cr(VI)]=1.77 $mg \cdot L^{-1}$)

图 2 pH 混凝试验 Zn²⁺、Cu²⁺、Cr(VI)去除率及尾水出水浓度 Figure 2 Effect of initial pH on removal of Zn²⁺, Cu²⁺, Cr(VI) after coagulation

(见混凝沉淀物的 FTIR 图),从而导致 Cr(VI)的去除能力不佳^[23]。类水滑石对 CO²,吸附力极强,从而使 CO²;与水滑石紧密结合,大幅度降低 CO²;的迁移性和交换性;SO²-在类水滑石中虽交换能力也强,但由于 SO²-与类水滑石结合不紧密,在水中易游离,因而对 Cr(VI)去除能力影响较少。

2.1.2 不同 MgFe 摩尔比的混凝效果分析

不同 MgFe 摩尔比 n(Mg:Fe)的混凝效果见图 3。 COD、UV₂₅₄、NH[‡]-N 和 TP 的去除率与 n(Mg:Fe)之间 不存在明显的相关关系。在 n(Mg:Fe)为 2.0~4.0:1 时, TP 去除率均为 98%以上; COD 去除率均为 82.55%以 上,并于 n(Mg:Fe)为 2.0:1 时达到最大,为 89.65%; UV₂₅₄的去除率为 40%~50%,并于 n(Mg:Fe)为 2.0:1 时达到最大,为 49.94%; MgFe 类水滑石法对于 SMX 的去除率高,n(Mg:Fe)(2.0:1~4.0:1)对 SMX 的去除影 响较为明显,n(Mg:Fe)为 3.6:1 时达到最大,为 91%。 Mg和Fe单独作为混凝剂,各项常规指标的去除效果 不佳,可见 MgFe 类水滑石法对于 TP、COD 和 UV254 都有显著的去除效果。国内外规模化猪场尾水一般都 是采用好氧和厌氧处理。好氧处理中的 SBR 工艺对 TP 去除率为 74.1%; 厌氧法主要有 IC(内循环厌氧反 应器)工艺,对TP的去除率为53.8%,COD去除率 80.3%[24], MgFe 类水滑石法对 TP 的去除率远高于传 统好氧厌氧处理猪场尾水去除率,COD 去除率也优 于传统方法。

某些金属离子(如 Cu²+、Mn²+、Zn²+等)可进行内界吸附,它们对铁、铝氧化物表面的氧原子的极化能力很强,在混凝过程中,能够透过类水滑石表面的扩散层进入 Stern 层,取代铁氧化物表面的 H+,与氧原子生成共价键,形成内界配合物^[25]。因此,在 Zn²+存在的情况下,它会取代铁氧化物表面的 H+,进行内界吸附,所以体系 pH 值降低,使类水滑石与 SMX 的排斥力减小,促使 SMX 的吸附增大。n(Mg:Fe)对于 MgFe类水滑石的形成影响不大,类水滑石对猪场尾水混凝效果主要是受到 pH 值的影响^[26]。

n(Mg:Fe)对猪场尾水常见微量重金属的处理效果见图 4。n(Mg:Fe)为 2.8:1 时, Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率达到最大,随着摩尔比增大, Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率逐渐降低。n(Mg:Fe)对 Cr(VI)的影响不大,去除率均为20%左右。

2.2 混凝沉淀物矿物学特征分析及混凝机理分析

为进一步剖析 MgFe 类水滑石混凝法猪场废水 中污染物的去除机制,本研究将混凝所得的沉淀物样

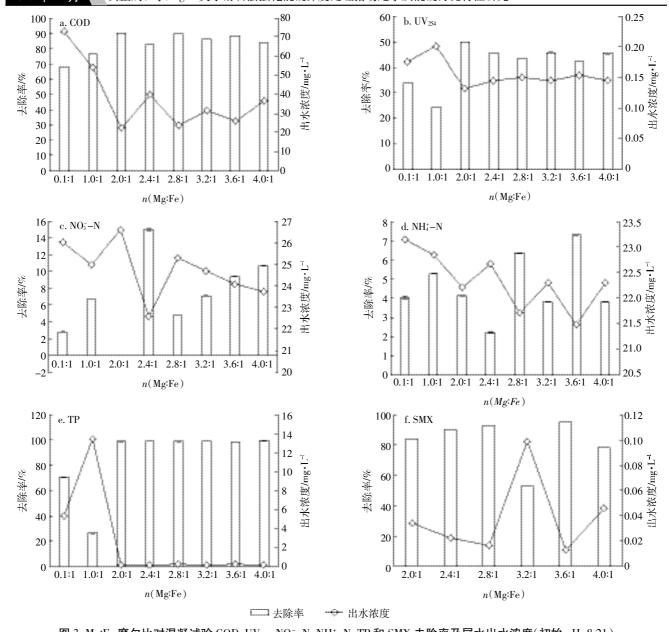
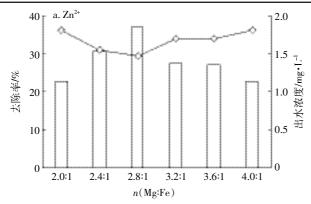


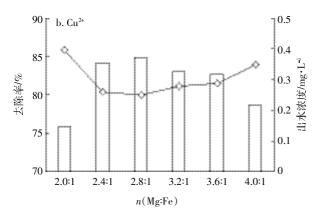
图 3 Mg:Fe 摩尔比对混凝试验 COD、UV₂₅₄、NO₃-N、NH₄-N、TP 和 SMX 去除率及尾水出水浓度(初始 pH=8.21)
Figure 3 Effect of initial molar ratio n(Mg:Fe) on removal of COD、UV₂₅₄、NO₃-N、NH₄-N、TP and SMX after coagulation(Initial pH=8.21)

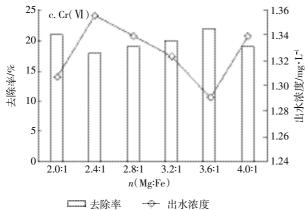
品与用人工方法合成的 MgFe 类水滑石样品进行对比分析。为了解人工合成的 MgFe 类水滑石和混凝沉淀物的结构变化,将样品进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。n(Mg:Fe)为 3:1,分别为人工方法合成的 MgFe 类水滑石样品和所得的混凝沉淀物样品(下同)。由图 5a 可见,在 2θ 为 11.75°、23.44°、34.43°峰位置分别对应水滑石的(003)、(006)和(009)面,其 d 值分别为 7.52、3.79、2.60,属层状水滑石的特征峰,峰形相对尖锐,半峰宽较小,表明人工合成的 MgFe 类水滑石结晶度较好。混凝所得的沉淀物样品,同样可以观察到水滑石对应的特征峰,表明在试验的混凝条件中,

Mg、Fe 离子能通过共沉淀作用形成水滑石矿物。然而,试验的混凝条件所形成的水滑石物相,其半宽峰较大,说明所形成的晶粒较小。这主要是在混凝条件下,Mg、Fe 离子的浓度相对人工方法合成的较小,且结晶的时间也较短(约 30 min)。混凝条件所形成的水滑石物相其(003)面,在更低的 2θ 角度出现(11.00°),其对应的 d 值(8.03Å)有所增加,主要是猪场尾水中的磷酸盐或其他带负电荷的有机杂物进入了水滑石的层间,使得层间距有所增加^[27]。相对人工合成的MgFe 类水滑石,混凝所形成的沉淀物在 29.94°位置出现一个新的峰(图 5b),通过对比 PDF 标准卡片,此

2338 农业环境科学学报 / 第 36 卷第 11 期







(初始浓度[Zn^{2*}]=2.31 $mg \cdot L^{-1}$,[Cu^{2*}]=1.63 $mg \cdot L^{-1}$,[Cr(VI)]=1.64 $mg \cdot L^{-1}$)
(Initial concentration of [Zn^{2*}]=2.31 $mg \cdot L^{-1}$,[Cu^{2*}]=1.63 $mg \cdot L^{-1}$,[Cr(VI)]=
1.64 $mg \cdot L^{-1}$)

图 4 MgFe 摩尔比对混凝试验 Zn²⁺、Cu²⁺、Cr(VI)去除率及尾水 出水浓度(初始 pH=8.21)

Figure 4 Effect of initial molar ratio n(Mg:Fe) on removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr(VI) after coagulation (initial pH=8.21)

峰为磷酸铁矿物^[28]。因此,对于 MgFe 类水滑石混凝法高效去磷的机理主要为:①磷酸盐在水滑石形成的过程中,通过自组装作用进入到水滑石层间^[29];②与 Fe³⁺ 离子反应形成磷酸铁矿物。然而,由于鸟粪石矿物在20 约为 21°处有特征吸收峰^[30],在图5 中没有发现有此峰,因而在混凝沉淀物中未检测到鸟粪石矿物。原

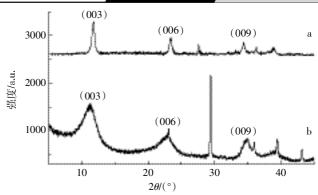
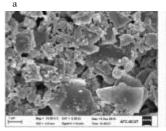


图 5 人工合成 MgFe 类水滑石(a)与混凝沉淀物(b)的 X 射线衍射图(XRD)

Figure 5 XRD patterns of artificial MgFe LDHs(a) and coagulation sludge(b)

因之一是在试验的混凝条件中,更有利于 MgFe 水滑石生成,其层板带正电,会与 NHt形成静电斥力,不利于鸟粪石矿物形成以及通过共沉淀作用去除 NHt离子。此外,利用水滑石法混凝,其成矿条件与成矿机理还有待进行后续的进一步研究和探讨。

图 6 为人工合成 MgFe 类水滑石和混凝产生沉淀物的 SEM 图。人工合成 MgFe 类水滑石呈平滑的块状结构,而在试验条件下混凝所产生的沉淀物,其颗粒细小均匀,且形成较大的团聚物。这主要是由于制备人工合成水滑石采用共沉淀法,基于团队前期的制备方法进行^[1],具体剂量和参数略作调整。人工合成水滑石制备具体使用浓度为 53 g·L⁻¹ 的 FeCl₃·6H₂O 和 120 g·L⁻¹ 的 MgCl₂·6H₂O,n(Mg:Fe)为 3:1,后滴加混合碱液,搅拌、加热、陈化得人工合成水滑石。所用到的 Mg 和 Fe 离子量较大,而在混凝试验中 MgFe 混凝剂投加量较少(60 mg·L⁻¹),Mg、Fe 离子在水中的分散程度不如混凝试验,导致混凝产物与人工合成的水滑石相比结构细小。混凝产生的细小颗粒物,有利于



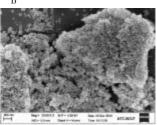


图 6 人工合成 MgFe 类水滑石(a)与混凝沉淀物(b)的红外谱 图扫描电镜图(SEM)

Figure 6 SEM images of artificial MgFe LDHs(a) and coagulation sludge(b)

吸附去除水中的污染物,同时有利于混凝污泥后期的 资源化利用。此 SEM 结果符合 XRD 所得结果。

图 7 为人工合成 MgFe 类水滑石和混凝产生沉 淀物的 FTIR 图。从图中可以看出,人工合成MgFe 类 水滑石和混凝沉淀物的红外光谱峰形较为一致,说明 混凝沉淀物的骨架没有发生很大的变化,但由于混凝 沉淀物吸附大量杂质,与人工合成 MgFe 类水滑石相 比出现了其他的特征峰。波数为 3300~3500 cm-1 处的 宽吸收峰可以归属为层间水分子和层板羟基的 O-H 伸缩振动,1646 cm⁻¹ 位置处的一个吸收峰是层间水 分子中 O-H 弯曲振动(图 7a)。图 7a 与图 7b 相比,在 3648 cm⁻¹ 位置处出现了一个尖锐吸收峰,为板层羟 基的 O-H 伸缩振动, 在 3509 cm⁻¹ 和 3443 cm⁻¹ 位置 处出现 2 个较尖锐的峰形,同样为板层羟基的 O-H 伸缩振动,但可能是混凝沉淀物在沉淀过程中,与磷 酸根和其他含碳物质化合,导致层间限制作用和氢键 作用引起的。在 1487 cm-1 和 1415 cm-1 处出现了由 CO3引起的特征峰,可见混凝过程中,含碳物质通过 化合作用层插入类水滑石板层结构中。1117 cm-1 位置 出现的新的特征峰,归属为磷酸根的 P-O 伸缩振动, 可见混凝沉淀物中含有磷酸根。结合图 5 的 XRD 图 分析,可见磷酸根在混凝的过程中磷酸根离子可能插 层进入类水滑石板层中或者与 Fe3+离子反应形成磷 酸铁矿物而达到良好去除效果[31]。

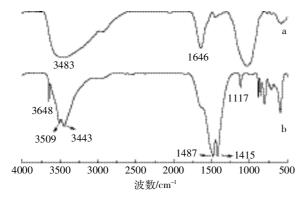


图 7 人工合成 MgFe 类水滑石(a)和混凝沉淀物(b)的 傅里叶转换红外(FTIR)谱图

Figure 7 FTIR spectra of artificial MgFe LDHs(a) and coagulation sludge(b)

2.3 混凝沉淀物制备催化剂活化 PMS 效果初探

人工合成的水滑石与混凝沉淀物限氧所烧制的 催化剂 XRD 如图 8 所示(700 ℃限氧热解后类水滑 石催化剂和混凝沉淀物催化剂的 XRD 谱图)。经 700 ℃限氧热解后,所有前驱物的类水滑石结构均已被破

坏,水滑石催化剂与混凝沉淀物制备所得混凝沉淀物 催化剂的 XRD 谱图较为一致。通过对比 PDF 标准卡 片对催化剂进行物相分析。在 2θ 为 42.99°和 62.49° 的峰位置,归属为方镁石(Periclase,MgO)的特征峰, 峰形相对尖锐,半峰宽较小;在 2θ 为35.65°的峰位置, 归属为 MgFe₂O₄ 尖晶石相(Magnesium iron oxide); 在2θ 为 33.22°、49.71°、56.92°的峰位置, 归属为赤铁矿的特 征峰(Hematite, Fe₂O₃)。因此,2种催化剂的主要物相为 方镁石(Periclase, MgO)、MgFe2O4 尖晶石相(Magnesium iron oxide)和赤铁矿(Hematite, Fe₂O₃)。

2 种催化剂的 XRD 无明显差异, 说明人工合成 的类水滑石与混凝沉淀物烧制的催化剂所含晶体物 相一致,其主要的催化机理也相同。然而,在催化活化 PMS 降解罗丹明 B 的实验中, 混凝沉淀物所烧制的 催化剂显示出更高的催化活性,可能是混凝沉淀物中 含有一些有机物在 700 ℃限氧烧制时生成生物炭物 质。700 ℃限氧烧制,形成生物炭炭化程度较高,产量 较低,且主要为无定型碳^[32],相对含铁矿物,其对 XRD 的响应信号较弱, 因此 2 种催化剂的 XRD 未显示出 差异。目前,已有文献开始报道生物炭可活化过硫酸 盐降解有机污染物[33],我们初步判断是因为混凝沉淀 物烧制的催化剂中,含有生物炭等活性物质,对含铁 矿物催化活化过硫酸盐反应中起到协同作用,使其有 更高的催化活性。

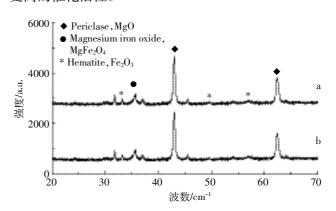


图 8 人工合成 MgFe 类水滑石催化剂(a)和混凝沉淀物 催化剂(b)的 X 射线衍射图(XRD)

Figure 8 XRD patterns of catalyst(a) prepared by artificial MgFe LDHs and catalyst(b) prepared by coagulation sludge

利用混凝沉淀物和人工合成类水滑石制备催化 剂,在不同 PMS 投加量对罗丹明 B 降解的影响见图 9。如图 9a 所示,人工合成类水滑石催化剂,在 10 min 内反应基本完全,并随着反应时间的延长,罗丹明 B 的降解平缓:PMS 的投加量越大,催化剂对于罗丹明

B 的降解率越高。如图 9b 所示,混凝沉淀物催化剂也呈现相似的趋势。通过比较可知,在投加相同量的PMS 条件下反应相同时间,混凝沉淀物催化剂(b)比类水滑石催化剂(a)活化 PMS 降解罗丹明B 的效果更优。在此实验中,罗丹明 B 的降解率最高可达78.05%,对应实验条件为催化剂(b)和投加 0.40 g PMS,反应时间为 60 min。通过观察图 9,罗丹明 B 降解在前 10 min 反应速率较快,随着反应时间的增加,降解速率趋于平缓,主要原因是自由基反应速率较快,在短时间内就完成大部分罗丹明 B 的降解。随着 PMS 投加量的进一步增加,罗丹明 B 的最终降解率无显著提升,可能的原因是反应体系在短时间内产生了大量的硫酸根自由基,高浓度的硫酸根自由基会发生自我淬灭反应,使得自由基的链式反应终止[29-30]。

表 2 为人工合成类水滑石催化剂和混凝沉淀物催化剂的催化反应(lnC/C₀)-t 线性拟合曲线参数。可以看出罗丹明 B 浓度与时间呈现良好的线性相关性,表明罗丹明 B 的光催化降解反应为一级反应。从表 2 可以看出,催化剂的投加量为 0.05、0.10、0.15 g

时,类水滑石催化剂反应速率比混凝沉淀物催化剂 快;催化剂投加量为 0.20、0.30、0.40 g 时,混凝沉淀物 催化剂反应速率比类水滑石催化剂快。回归方程线性 相关系数都大于 0.7,表明回归效果较好。

在正常的混凝程序后,混凝沉淀物一般作为废渣处理。而传统的污水处理过程中,剩余污泥的处理成本较高,可占水处理总成本的 50%以上。由本次混凝实验沉淀物煅烧而成的催化剂具有比同类专门煅烧而成的催化剂更为高效的特点,提供了混凝废渣高附加值资源化利用的可能性。混凝污泥制备的催化剂其具体催化活化 PMS 机制,后续将进一步研究。

3 结论

- (1)MgFe 类水滑石法处理猪场尾水,能够达到并优于传统好氧厌氧处理工艺的效果。MgFe 类水滑石法对于 COD、浊度、UV₂₅₄、Zn²⁺、Cu²⁺、Cr(VI)和 SMX 的去除率较高,MgFe 类水滑石法强化混凝深度处理猪场尾水具有一定的可行性。
 - (2)混凝污泥可通过限氧热解制备成高活性的催

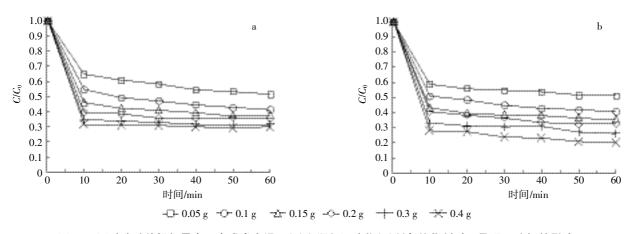


图 9 不同过硫酸盐投加量人工合成类水滑石(a)和混凝沉淀物(b)制备催化剂对罗丹明 B 降解的影响

Figure 9 Degradation effects of Rhodamine B with different dosage of PMS catalyzed by the calcined artificial LDHs(a) and the calcined coagulation sludge(b)

表 2 催化反应动力学模型参数

Table 2 Kinetic model parameters of catalysis

投加量/g	K/1	min ⁻¹	$t_{1/2}$	/min	R^2		
	类水滑石催化剂	混凝沉淀物催化剂	类水滑石催化剂	混凝沉淀物催化剂	类水滑石催化剂	混凝沉淀物催化剂	
0.05	0.004 6	0.002 7	150.68	256.72	0.975 0	0.957 8	
0.1	0.005 3	0.004 6	130.78	150.68	0.962 2	0.955 3	
0.15	0.004 2	0.003 7	165.04	187.34	0.921 7	0.939 6	
0.2	0.002 2	0.004 8	315.07	144.41	0.739 8	0.945 8	
0.3	0.002 1	0.004 5	330.07	154.03	0.864 7	0.856 6	
0.4	0.001 4	0.007 2	495.11	96.27	0.784 0	0.964 3	

化剂,对罗丹明 B 有较高的去除效果,实现高值化利 用。

(3)MgFe 类水滑石混凝法高效去磷的机理主要 为:一是磷酸盐在水滑石形成的过程中,通过自组装 作用进入到水滑石层间;二是与 Fe3+离子反应形成 磷酸铁矿物。MgFe 水滑石生成过程,由于其层板带 正电,与NHt形成静电斥力,难以通过共沉淀作用去 除 NH‡离子。

参考文献:

- [1] Huang Z J, Wu P X, Zhang X, et al. Intercalation of Fe(III) complexes into layered double hydroxides: Synthesis and structural preservation[J]. Applied Clay Science, 2012, 65-66(9):87-94.
- [2] Murthy V, Smith H D, Zhang H, et al. Molecular modeling of hydrotalcite structure intercalated with transition metal oxide anions; CrO 4- and VO₄³[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115 (46):13673-13683.
- [3] Kovář P, Pospíšil M, Káfuňková E, et al. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with porphyrin anions: Molecular simulations and experiments[J]. Journal of Molecular Modeling, 2010, 16(2):223-233.
- [4] Goh K H, Lim T T, Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1-3): 401-408.
- [5] 钟 琼, 李 欣. Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO5吸附 性能的研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1566-1574. ZHONG Qiong, LI Xin. Mg/Al layered double hydroxides prepared by microwave-assisted co-precipitation method for the removal of bromate [J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1566-1574.
- [6] 应介官, 林庆毅, 张梦阳, 等. 生物炭对铝富集酸性土壤的毒性缓解 效应及潜在机制[J]. 中国农业科学, 2016, 49(23):4576-4583. YING Jie-guan, LIN Qing-yi, ZHANG Meng-yang, et al. Mitigative effect of biochar on aluminum toxicity of acid soil and the potential mechanism[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2016, 49(23):4576-4583.
- [7] Xu L N, Meng Z L, Lv F Z, et al. Adsorption ability of SDS intercalated ZnAL-LDH and MgFe-LDH on simulated organic amine[J]. Advanced Materials Research, 2014, 2815(830):193-196.
- [8] 徐 杰, 吴慧芳, 刘翠云. 负载铁分子筛催化 H₂O₂ 对活性艳蓝的脱 色[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9): 3797-3801. XU Jie, WU Hui-fang, LIU Cui-yun. Decolorization of reactive brilliant blue catalyzed by molecular sieve loaded with iron and H₂O₂[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9):3797-3801.
- [9] Zhi Y, Li Y G, Zhang Q H. ZnO nanoparticles immobilized on flaky layered double hydroxides as photocatalysts with enhanced adsorptivity for removal of acid red G [J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(19):15546-15553.
- [10] Lee Y, Choi J H, Jeon H J, et al. Titanium-embedded layered double hydroxides as highly efficient water oxidation photocatalysts under visible light[J]. Energy and Environmental Science, 2011, 4(3):914-920.

- [11] 王维锦, 李彬, 李恋卿, 等. 低温热裂解处理对猪粪中重金属的钝 化效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):994-1000. WANG Wei-jin, LI Bin, LI Lian-qing, et al. Influence of low-temper
 - ature pyrolysis treatment on bioavailability of heavy metals in pig manure[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(5):994-1000
- [12] 鲍晓磊, 强志民, 贲伟伟, 等. 磁性复合纳米材料 CoFeM48 对水中 磺胺类抗生素的吸附去除研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(2): 401-407.
 - BAO Xiao-lei, QIANG Zhi-min, BEN Wei-wei, et al. Adsorptive removal of sulfonamides from water by magnetic nanocomposite CoFeM48 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(2):401-407.
- [13] Choi K J, Kim S H. Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered acticated carbon[J]. Environmental Technology, 2008, 29(3):333-342.
- [14] 林运通. 黑膜沼气池与活性污泥法组合工艺处理高浓度有机废水 的试验研究[D]. 广州:华南农业大学, 2016. LIN Yun-tong. Research on a hybridized technology combining black film anaerobic digesters and activated sludge in treating high concentration organic wastewater[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [15] 卫 丹, 万 梅, 刘 锐, 等. 嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研 究[J]. 环境科学, 2014, 35(7):2650-2657. WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, et al. Study on the quality of digested piggery wastewater in large-scale farms in Jiaxing[J]. Environmental Science, 2014, 35(7): 2650-2657.
- [16] 黄柱坚, 吴平霄. 络合铁离子插层 LDH 的结构特征与光催化降解 亚甲基蓝研究[J]. 矿物学报, 2012, 59(增刊 1):140-141. HUANG Zhu-jian, WU Ping-xiao. Intercalation of Fe complexes into layered double hydroxides and their photocatalytic performance for methylene blue degradation[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012, 59 (Suppl1):140-141.
- [17] 刘 冰, 余国忠, 古 励, 等. 混凝和活性炭吸附去除微污染水源水 中 DON 的研究[J]. 环境科学, 2013, 34(4):1392-1401. LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, et al. Removal of DON in micro-polluted raw water by coagulation and adsorption using activated carbon [J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 1392-1401.
- [18] Nayong K, Aadesh H, Theodore T T, et al. Atomistic simulation of nanoporous layered double hydroxide materials and their properties. II . Adsorption and diffusion[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(22):224701.
- [19] 孙照伟, 徐小强, 胡 科, 等. 水滑石类化合物吸附磷的研究现状与 进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2013, 27(3):239-243. SUN Zhao-wei, XU Xiao-qiang, HU Ke, et al. Research process of phosphorus adsorption with layered double hydroxides[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2013, 27(3):239-243.
- [20] 杨博凯, 刘东方, 吕建波, 等. 新型 Zn-Fe-LDH 对磷酸盐的吸附与 去除机理研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(15):47-62. YANG Bo-kai, LIU Dong-fang, LÜ Jian-bo, et al. Adsorption and removal mechanism of phosphate by a noval Zn-Fe LDH[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(15):47-62.

- [21] Godos L D, Vargas V A, Blanco B, et al. A comparative evaluation of microalgae for the degradation of piggery wastewater under photosyn thetic oxygenation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (14):5150— 5158.
- [22] Liu J, Li J, Wang X, et al. Rapid aerobic granulation in an SBR treating piggery wastewater by seeding sludge from a municipal WWTP [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 51:332–341.
- [23] 郑丽波, 叶 瑛, 季珊珊, 等. Mg/Al 型双金属氧化物对六价铬的吸附作用[J]. 地球化学, 2004, 33(2):208-214.

 ZHENG Li-bo, YE Ying, JI Shan-shan, et al. Adsorption of chromium (VI) by Mg/Al-layered double oxides[J]. Geocimica, 2004, 33(2): 208-214.
- [24] 雷英春, 张克强, 季 民, 等. 国内外规模化猪场废水处理工艺技术新进展[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6):218-220. LEI Ying-chun, ZHANG Ke-qiang, JI Min, et al. Advance of wastewater treatment technology for scaled pig farm[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2003, 16(6):218-220.
- [25] 毛 真, 吴 敏, 张 迪, 等. 磺胺甲恶唑在土壤上的吸附及其与 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺的共吸附[J]. 环境化学, 2013, 32(4):640-645.

 MAO Zhen, WU Min, ZHANG Di, et al. Adsorption behavior of sulfamethoxazole on 11 soils and its co-adsorption with Ca²⁺、Mg²⁺ or Zn²⁺ [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4):640-645.
- [26] Zhan M Q, Chen G Y, Wei Z Y, et al. Nonisothermal crystallization and morphology of poly (butylene succinate)/layered double hydroxide nanocomposites[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(1): 187–200.
- [27] Kovář P, Melánová K, Zima V, et al. Layered double hydroxide intercalated with p-methylbenzoate and p-bromobenzoate; Molecular simu-

- lations and XRD analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319(1):19–24.
- [28] Cipriani C, Mellini M, Pratesi G, et al. Rodolicoite and grattarolaite, two new phosphate minerals from Santa Barbara Mine, Italy[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9(5):1101–1106.
- [29] Xu Y, Hou H, Liu Q, et al. Removal behavior research of orthophosphate by CaFe-layered double hydroxides[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(17):7918-7925.
- [30] 王文东, 刘 荟, 张银婷, 等. 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价[J]. 环境科学, 2016, 37(8):3186–3191.

 WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, et al. Preparation and NH;—N removal performance of a novel filter substrate made from sludges[J]. Environmental Science, 2016, 37(8):3186–3191.
- [31] 鲍小丹, 叶志隆, 马建华, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中磷时 pH 对 沉淀物组分的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(9):2598–2603. BAO Xiao-dan, YE Zhi-long, MA Jian-hua, et al. Effect of pH on precipitate composition during phosphorus recovery as struvite from swine wastewater[J]. Environmental Science, 2011, 32(9):2598–2603.
- [32] 黄柱坚, 朱子骜, 吴学深, 等. 皇竹草生物炭的结构特征及对重金属 吸附作用机制研究[J]. 环境化学, 2016, 35(4):766-772. HUANG Zhu-jian, ZHU Zi-ao, WU Xue-shen, et al. Adsorption of heavy metals by biochar derived from *Pennisetum sinese* Roxb[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(4):766-772.
- [33] Fang Q L, Chen B L, Lin Y J, et al. Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups[J]. *Environmental Sci*ence & Technology, 2013, 48(1):279–288.