

铁-镁-铝无机复合絮凝剂用于垃圾渗滤液 预处理的研究

庄相宁¹, 谷庆宝², 李秀金¹, 李发生²

(1. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:采用 H₂O₂ 氧化 FeSO₄, 再与 Al₂(SO₄)₃、MgSO₄ 聚合的方法制备了铁-镁-铝无机高分子复合絮凝剂(PFMAS), 并用其对北京市某垃圾卫生填埋场渗滤液进行了预处理研究。结果表明, 当 n(Fe):n(Mg):n(Al)=4:0.07:1 时, 复合絮凝剂对渗滤液 COD 的去除率最高; 絮凝剂的投加量及渗滤液的 pH 值对絮凝效果也会产生影响, 当絮凝剂的投加量为 Fe(Ⅲ) 1.67 g·L⁻¹、Al(Ⅲ) 0.20 g·L⁻¹、Mg(Ⅱ) 12.5 mg·L⁻¹, 渗滤液的 pH 值为 8.0 时, COD 的去除率最高。同时对其微观结构及官能基团进行了扫描电镜及红外光谱的研究, 扫描电镜结果显示 PFMAS 为长链晶形结构, 红外光谱分析表明 PFMAS 是通过-OH 基键合形成的无机高分子物质。

关键词:无机复合絮凝剂; 铁镁铝共聚物; 垃圾渗滤液; 絮凝

中图分类号:X703.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)05-0979-05

Application of Flocculant PFMAS in Pre-treatment of Landfill Leachate

ZHUANG Xiang-ning¹, GU Qing-bao², LI Xiu-jin¹, LI Fa-sheng²

(1. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: An inorganic composite flocculant of Fe(Ⅲ), Mg(Ⅱ) and Al(Ⅲ) (PFMAS) was optimally prepared and used to pretreat landfill leachate, in which H₂O₂ was used to oxidize Fe(Ⅱ) to form Fe(Ⅲ), and then Fe(Ⅲ) polymerized with Al(Ⅲ) and Mg(Ⅱ). The results showed that the removal rate of COD of landfill leachate was the highest when the ratio of Fe(Ⅲ), Mg(Ⅱ) and Al(Ⅲ) was 4:0.07:1. The addition of flocculants and the pH value of landfill leachate had significant effects on the flocculation process. The optimal flocculating effect could be achieved with the addition of PFMAS at around 95 mL/400 mL leachate, pH at 8.0. In addition, the microcosmic crystal structure of PFMAS was observed by using scanning microscope, and Fe(Ⅲ), Mg(Ⅱ) and Al(Ⅲ) were found tightly combined and long macromolecular chains were constructed. FTIR results showed that PFMAS was a kind of inorganic macromolecular flocculants relying on -OH bonding.

Keywords: inorganic composite flocculant; copolymer of Fe(Ⅲ) Mg(Ⅱ) and Al(Ⅲ); landfill leachate; flocculation

垃圾渗滤液是垃圾经过堆积或填埋后因压实和生物降解作用使其原有的水、生成水、场内渗入的雨水、地下水和地表水经过垃圾层过滤后渗出的污水的总称, 是一种具有污染物浓度高、持续时间长、流量不均匀、水质变化大等水质特征的有机废水^[1]。垃圾渗滤

液的排放和不当处置将影响周边土壤和地下水环境质量。目前渗滤液的处理方法主要有生物处理和物理化学处理, 且以生物法中的厌氧和好氧相结合的方法为主, 但垃圾渗滤液所具有的高浓度 COD、高浓度 NH₃-N、重金属、有机及无机盐等特征决定了单纯采用生物法处理很难达到处理要求, 必须和絮凝沉淀等物化法相结合。用絮凝沉淀等物化法对渗滤液进行预处理, 可有效削减渗滤液中的 COD、NH₃-N、重金属离子和色度等, 提高 BOD 与 COD 的比值, 以改善渗滤

收稿日期: 2004-12-15

基金项目: 国家重点新产品计划项目资助(2001ED467010)

作者简介: 庄相宁(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境化学与污染控制研究。

联系人: 李秀金 E-mail: xjli@mail.bnet.edu.cn

液的可生化性,尽量减小重金属和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等对微生物的抑制作用,降低负荷,为其后续的生物处理工艺创造良好的条件,并节省处理费用^[3-6]。

无机高分子絮凝剂(IPF)是 1960 年后发展起来的新型混凝剂,目前它的生产和应用在全世界都取得迅速进展。由于这类化合物与历来的水处理药剂相比在很多方面都自有特色,因而被称为第二代无机絮凝剂。IPF 的优点反映在它比传统混凝剂如硫酸铝、氯化铁等效能更优异,而比有机高分子絮凝剂(OPF)价格低廉。现在它成功地应用在给水、工业废水以及城市污水的各种流程,包括前处理、中间处理和深度处理中,逐渐成为主流絮凝剂。它们有各种成分,其主要原料是铝盐、铁盐和硅酸盐。它们可以预先分别羟基化聚合后再加以混合,也可以先混合再加以羟基化聚合,但最终总是要形成羟基化的更高聚合度的无机高分子形态,才会达到优异的絮凝效能^[7]。铁铝共聚物由于是铁盐和铝盐的聚合,能发挥其各自的絮凝优势,弥补各自的不足,所以其絮凝除浊效率一般要高于聚

铝和聚铁。镁盐具有很好的辅助脱色效果,广谱性好,在废水处理时,能弥补铁盐及铝盐的不足,在铁盐及铝盐絮凝剂中加入适量的镁盐成分,可增强絮凝剂的混凝脱色的广谱性,使混凝效果更好^[8]。本研究拟通过絮凝-沉淀试验开发一种新型无机复合絮凝剂-PF-MAS 铁镁铝共聚物。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与试验材料

pH 计(Benchtop,美国);自动分析天平(Mettler AE240,瑞士);六座磁力搅拌器(SW-600H,日本);六联搅拌机(JMD-6,日本);COD 快速测定仪(Lovibond-ET99732,德国);显微镜(Olympus-OMC,日本);扫描电镜(Hitachi S-570,日本);红外光谱仪(Nicolet 5PC,美国)。

试验所用 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 和 H_2O_2 均为 AR 级。垃圾渗滤液取自北京市某垃圾卫生填埋场,其主要水质指标见表 1。

表 1 垃圾渗滤液的主要水质指标

Table 1 Physical and chemical characteristics of the landfill leachate

$\text{COD}_\text{Cr}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{BOD}_5/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SS}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
23 380	12 408	240	813	7.60

1.2 PFMAS 的制备与应用试验

将 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 按一定配比加水混合,加入一定量的 H_2SO_4 ,在磁力加热搅拌器上加热搅拌,在一定温度下加入一定量的 H_2O_2 ,然后活化 30 min,静置冷却即得红棕色液体成品。以 COD 的去除为主要考察指标,确定 PFMAS 中铁、镁、铝 3 种元素的最佳配比,考察絮凝剂的投加量及渗滤液的 pH 值对絮凝效果的影响,比较聚合硫酸铁(PFS)、聚合硫酸铝(PAS)与 PFMAS 复合絮凝剂的差异,以及不同絮凝剂絮体的形貌特征。通过电镜观察比较不同絮凝剂的微观形貌,并通过红外光谱对絮凝剂进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂配比的优化

在装有 400 mL 渗滤液的烧杯中分别加入 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})$ 为 8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、1:2 的絮凝剂,分别编号为 1、2、3、4、5、6,搅拌后静置,取上清液测定 COD 去除率,结果见图 1(A)。

由图 1(A)可以看出,3 号絮凝剂的 COD 去除率

最大,达到 28.60%,此时 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})$ 为 4:1,Fe(Ⅲ)及 Al(Ⅲ)的增加都不能明显地提高 COD 去除率,但 Fe(Ⅲ)增多的共聚物的混凝效果比 Al(Ⅲ)增多时好,说明共聚物中 Al(Ⅲ)和 Fe(Ⅲ)在吸附电中和、粘结架桥、卷扫中共同发挥作用,当 Fe(Ⅲ)和 Al(Ⅲ)配比适宜时,它们的协同作用达到最佳,处理效果最好;当共聚物中 Al(Ⅲ)含量增多时,虽然有较好的吸附电中和、粘结架桥和卷扫作用,但絮凝体的密实性降低,沉降速度减慢而使混凝效果较差;当共聚物中 Fe(Ⅲ)增多时,密实性增强,比重增大,沉降速度加快,效果优于 Al(Ⅲ)增多的共聚物^[9]。故本试验确定 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})$ 的最佳比值为 4:1。

在 $n(\text{Fe}):n(\text{Al})$ 为 4:1 的条件下,将 $n(\text{Mg}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 分别为 0.01:1、0.03:1、0.05:1、0.07:1、0.09:1 的絮凝剂,加入到装有 400 mL 渗滤液的烧杯中,搅拌后静置,取上清液测定 COD 去除率,结果见图 1(B)。由图可以看出,4 号絮凝剂的 COD 去除率最大,达到 29.60%,此时 $n(\text{Mg}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 为 0.07:1,Mg(Ⅱ)含量的增加或减少并不能提高 COD 的去除率。故本试验确定 $n(\text{Mg}):n(\text{Fe}+\text{Al})$ 的最佳比值为 0.07:1。

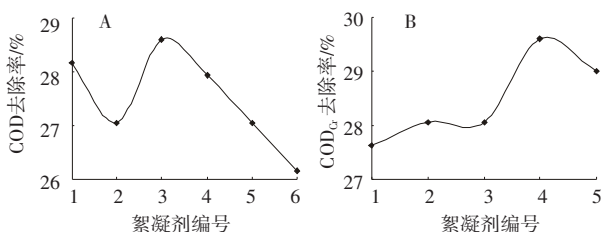


图1 PFMAS复合絮凝剂组分配比优化

Figure 1 Optimal ratios of components for the preparation of PFMAS

2.2 絮凝剂的投加量对絮凝效果的影响

将不同体积的絮凝剂投加到装有 400 mL 垃圾渗滤液的烧杯中,搅拌后静置,取上清液测定 COD 的去除率,结果见图 2。由图 2 可以看出,随着絮凝剂投加量的增加,COD 的去除率也随着增加,在用量为 65 mL 之前,曲线上升趋势较明显,COD 去除率增加的速度较快,但在投加量超过 65 mL 之后,曲线趋于平缓,COD 去除率增加的速度变慢,而且趋于平衡。对于本试验用 400 mL 垃圾渗滤液,PFMAS 的最佳投加量为 95 mL,即加入的 Fe(III) 的量为 $1.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Al(III) 的量为 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg(II) 的量为 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

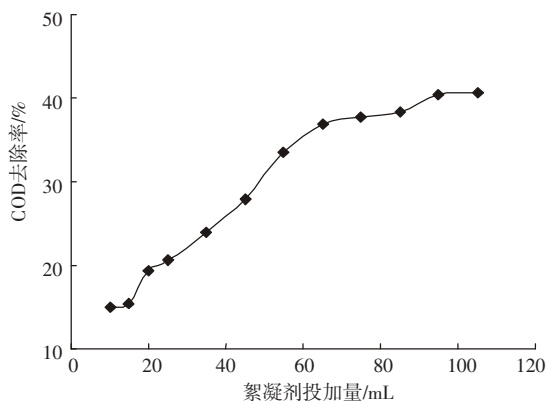


图2 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

Figure 2 The relationship of the added flocculant-dosage and removal rates for COD_{Cr}

2.3 渗滤液 pH 值对絮凝效果的影响

取相同体积的垃圾渗滤液,用氢氧化钠和硫酸分别精确调渗滤液的 pH 值为 6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,然后在搅拌条件下分别加入等量的最佳配比絮凝剂,搅拌后静置,取上清液测定 COD 的去除率,结果见图 3。由图 3 可以看出,当 pH 值较低时,COD 去除率随着 pH 值的升高而增加,当 pH 值达到 8.0 时,曲线出现峰值,之后 COD 去除率会随着 pH 值的升高而降低。从试验中还发现,絮体的颜色也会随 pH 值发生变化,pH 值在 6.0~8.0 之间,絮体的颜色由浅红色逐

渐变浅黄色,而 pH 值升高到 8.0 以后时,絮体的颜色变为灰色并逐渐变为墨绿色,说明有氢氧化铁沉淀形成,此外,随着 pH 值的升高,絮体的沉降速度变慢,当 pH 值升高到 8.0 以上时,絮体变得很不易沉降。

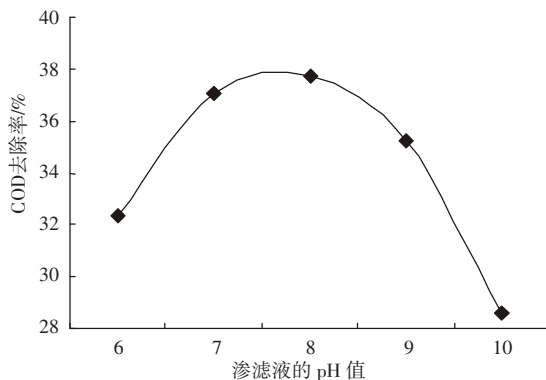


图3 渗滤液 pH 值与 COD 去除率的关系

Figure 3 The relationship of pH values and removal rates for COD_{Cr}

由此可知,对于本试验体系,在 pH 值为 8.0 时具有最好的絮凝效果,COD 去除率最高。

2.4 不同絮凝剂絮凝效果的比较

制备聚合硫酸铁、聚合硫酸铝^[10]以及 PFMAS 固体粉末,分别称取 5 g 投加到装有 400 mL 垃圾渗滤液的烧杯中,搅拌后静置,取上清液测定 COD 的去除率(絮凝剂编号 1、2、3 分别代表聚合硫酸铝、聚合硫酸铁以及 PFMAS),结果见图 4。

由图 4 可以看出,3 号絮凝剂即 PFMAS 的 COD 去除率最高,达到了 29.24%。其主要原因是铝盐具有较好的电中和、吸附、粘结架桥和卷扫作用,铁盐絮凝

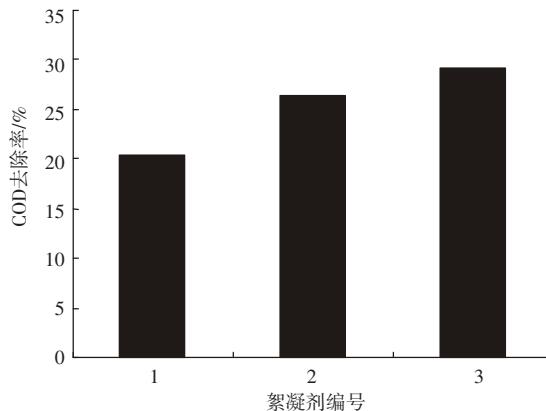


图4 不同絮凝剂对垃圾渗滤液 COD 去除率的对比

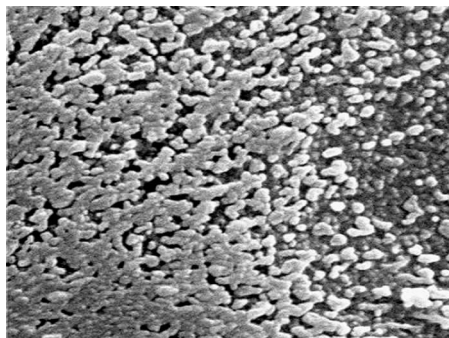
Figure 4 Comparisons of the removal rate for COD_{Cr} under different flocculants

时形成的絮体密实,沉降速度快,镁盐具有良好的脱色功能,三者相互弥补,协同作用。

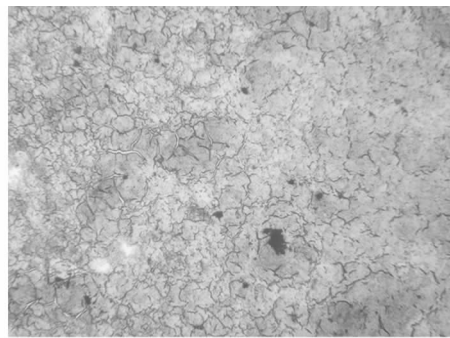
絮体形态如图 5 所示。从絮体的显微观察可以看出,聚铝絮体颗粒大而且疏松,密实度不高,聚铁絮体颗粒较小且比较密实,而 PFMAS 絮体兼具聚铝絮体和聚铁絮体的特点,不但具有大块的絮体颗粒,而且包含着小块的絮体颗粒,密实度较高。

采用扫描电镜对 PFS、PAS 及 PFMAS 进行显微

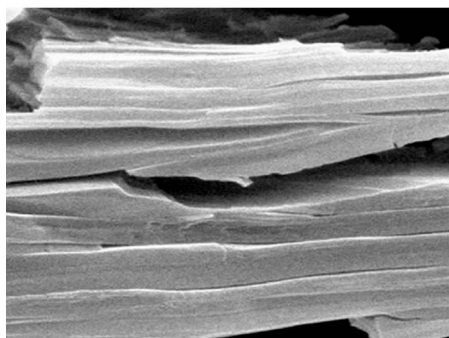
观察,结果见图 5。可以看出,PFS 结构比较紧密,分子之间相互结合形成较长的链,而且彼此交错形成一定的网状结构。PAS 结构比较松散,分子之间形成的链呈树枝状延伸,微观上呈现层状。PFMAS 结构相对紧密,但没有 PFS 明显的网状结构,也没有 PAS 明显的层状结构,而是呈树枝状延伸,枝杈之间相互交错,密实度较高,说明多组分聚合形成了长链型高分子物质。



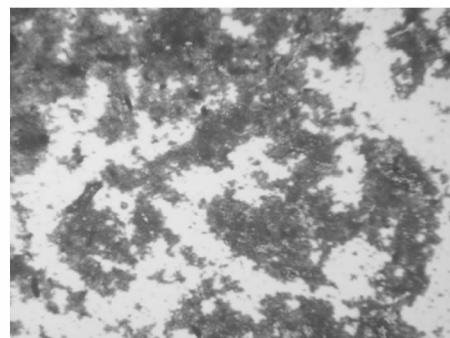
PFS(10 000×)



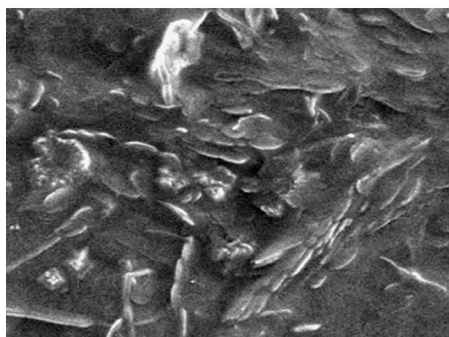
PFS絮体(100×)



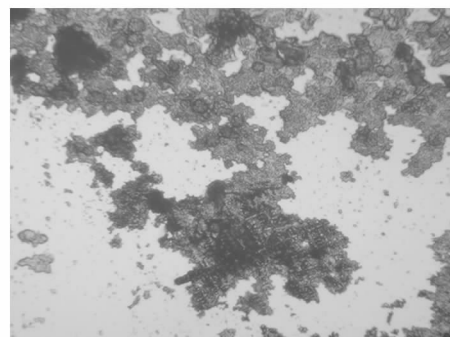
PAS(10 000×)



PAS絮体(100×)



PFMAS(10 000×)



PFMAS絮体(100×)

图 5 絮凝剂及絮体显微观察

Figure 5 Microscopic photographs of flocculants and their flocs

2.5 红外光谱分析

用溴化钾作母质对 PFS、PAS 及 PFMAS 进行结构分析,3 种样品的红外光谱如图 6 所示。由图可以看出,3 种样品的红外光谱图具有相似的趋势,这是

因为 Al(Ⅲ)与 Fe(Ⅲ)的水解共聚物主要是通过羟基键合的,因而红外光谱的吸收峰是较一致的。如三种样品在波数 3 000~3 700、1 620~1 660、1 040~1 130 cm^{-1} 处均有较强的羟基吸收峰,3 000~3 700 cm^{-1} 之间代

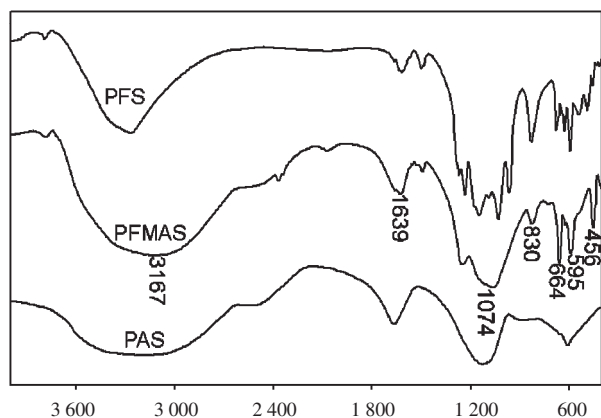


图6 絮凝剂样品的红外光谱比较

Figure 6 Comparison of infrared spectra of different flocculants

表羟基的伸缩振动, $1\,620\sim 1\,660\text{ cm}^{-1}$ 之间则是 H_2O 的弯曲振动吸收峰^[11]。与 PAS 相比较, PFMAS 在波数 830 、 664 、 456 cm^{-1} 处均有吸收, 可能是由于桥键-OH 中的 O 受到不同电负性 Fe(III) 与 Al(III) 及 Mg(II) 的不对称吸引, 产生弯曲振动耦合而分形所致。表明 PFMAS 中既有以羟基桥联结的铝的聚合物, 又有羟基桥联结的铁、镁聚合物^[12]。

3 结论

(1) 当 $n(\text{Fe}):n(\text{Mg}):n(\text{Al})=4:0.07:1$ 时, 絮凝剂 PF-MAS 对垃圾渗滤液 COD 的去除率最高。

(2) 当絮凝剂 PFMAS 的投加量为 $95\text{ mL}\cdot 400\text{ mL}^{-1}$ 渗滤液, 即 $\text{Fe(III)}\ 1.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Al(III)}\ 0.20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Mg(II)}\ 12.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 渗滤液 pH 值为 8.0 时, COD 的去除率最高。

(3) 采用扫描电镜观察 PFMAS 的微观形态, 结果显示铁镁铝 3 组分紧密地交错结合, 形成了高分子长链, 同时对 PFMAS 的红外光谱结构分析结果表明 PFMAS 是通过-OH 基键合形成的无机高分子物质。

参考文献:

- [1] 李广科, 赵由才. 应用铝铝共聚物对垃圾渗滤液进行预处理的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 104-106.
- [2] 李海生, 刘光辉, 等. 城市垃圾填埋场渗滤液处理研究进展[J]. 环境科学研究, 2004, 17(1): 77-79.
- [3] Zong-ping Wang, Zhe Zhang. Landfill leachate treated by a coagulation-photooxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B95: 153-159.
- [4] Tatsi A A, Zouboulis A I. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates[J]. *Chemosphere*, 2003, 53: 737-744.
- [5] Aguilar M I, Saez J, Liorens M, et al. Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process[J]. *Wat Res*, 2002, 36: 2910-2919.
- [6] Amokrane A, Comel C, Veron J. Landfill leachates pre-treatment by coagulation flocculation[J]. *Wat Res*, 1997, 31(11): 2775-2782.
- [7] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制趋势[J]. 中国给水排水, 1999, 15(2): 1-4.
- [8] 卢建杭, 刘维屏. 无机絮凝剂制备技术的进展[J]. 中国给水排水, 1999, 15(4).
- [9] 赵春禄, 马文林. Al(III) 与 Fe(III) 溶液共聚合研究[J]. 环境化学, 1996, 15(1): 36-40.
- [10] 邹龙生, 王国庆. 聚铝和聚铁絮凝剂的生产和应用[J]. 江西化工, 2002, (3): 28-29.
- [11] 赵春禄, 刘振儒, 等. 铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究[J]. 环境科学学报, 1997, 17(2): 157.
- [12] 高宝玉, 于慧, 等. 用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 63.