

MFPAC 强化混凝-改性矿化垃圾吸附处理垃圾渗滤液

刘占孟, 刘荣荣, 聂发辉

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要:采用纳米 Fe_3O_4 与聚合氯化铝(PAC)复配制备磁性复合絮凝剂 MFPAC, 利用 MFPAC 强化混凝-改性矿化垃圾吸附处理垃圾渗滤液。结果表明, MFPAC 中适宜的前驱物质量比为 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC}) = 1 : 3$, 正交实验结果表明, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 以及投药量对混凝效果有较为显著的影响, pH 和沉淀时间对去除效果影响相对较小, MFPAC 对 COD 和色度的去除效果均优于单独投加 PAC, 投加量为 1.5 g/L 时, COD 和色度去除率分别达到 62.6% 和 66.5%; 采用焙烧法对矿化垃圾进行改性, 利用改性矿化垃圾吸附 MFPAC 混凝出水, 在焙烧温度为 700℃, 吸附剂投加量为 40 mg/L 的条件下, COD 和氨氮的去除率分别为 56.7% 和 68.4%; MFPAC 混凝-矿化垃圾吸附联合工艺对垃圾渗滤液 COD、色度和氨氮的去除率分别为 83.8%、78.5% 和 74.3%。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 聚合氯化铝; 矿化垃圾; 垃圾渗滤液

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0126-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.032

Nano- Fe_3O_4 enhanced coagulation of landfill leachate in combination with aged-refuse adsorption pretreatment

LIU Zhan-meng, LIU Rong-rong, NIE Fa-hui

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

Abstract: A novel magnetic composite coagulant, MFPAC, is prepared from Fe_3O_4 nanoparticles and polyferric chloride (PAC). Landfill leachate is pretreated by MFPAC coagulation combined with modified aged-refuse adsorption. It is found that suitable mass ratio of precursor materials in MFPAC is 1:3 of $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$. The orthogonal experiment results show that $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ and coagulant dosage have marked effects on the coagulation performance, while pH value and settling time have a relatively smaller effect. Higher COD and color removals are achieved by using the MFPAC magnetic coagulant than by adding PAC alone. At the dosage of 1.5 g/L, the removal rates of COD and color reach up to 62.6% and 66.5%, respectively, in coagulation process. Then, the effluent of MFPAC coagulation is further treated by using the modified-aged-refuse adsorption, which leads to 56.7% and 68.4% of the COD and ammonia nitrogen removal rates, respectively, at 700 °C of roasting temperature and with 40 mg/L of adsorbent. In contrast, by using the combined process, the removal rates of COD, color and ammonia nitrogen removal rates are 83.8%, 78.5%, and 74.3%, respectively.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; PAC; aged-refuse; landfill leachate

随着纳米技术的快速发展,磁性纳米颗粒被越来越广泛地应用于水处理领域。纳米 Fe_3O_4 粒子具有比表面积较大以及容易分离等特点,被广泛应用于各种分离过程^[1]。在絮凝剂中引入纳米 Fe_3O_4 可提高絮凝体的密实度和沉降性能,缩短矾花的形成、聚集及沉降时间,改善絮凝行为,从而提高废水中污染物的去除效率^[2-3]。混凝是垃圾渗滤液处理中应用最为普遍的环节之一,研制新型混凝絮凝剂一直是混凝处理垃圾渗滤液的研究热点。然而,混凝对氨氮的去除效果并不理想,矿化垃圾作为一种价格低廉的新型吸附材料具有较好的 COD 和氨氮吸附

效果,对矿化垃圾改性可提高其对废水的吸附性能。因此,将纳米 Fe_3O_4 与 PAC 复配制备新型磁性复合絮凝剂 MFPAC,采用 MFPAC 强化混凝-改性矿化垃圾吸附联合工艺处理垃圾渗滤液,为垃圾渗滤液低成本运行提供一定的技术指导。

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用试剂 PAC 为化学纯; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、盐酸、 H_2SO_4 、NaOH、 NaH_2PO_4 、丙酮、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇均为分析纯。

收稿日期: 2015-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(51468016); 国家科技支撑项目(2014BAC04B03); 江西省自然科学基金(20142BAB203027); 江西省科技支撑计划(20151BBG70020)

作者简介: 刘占孟(1977-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为水处理药剂及水处理高级氧化技术, ustblzm@163.com。

1.2 实验水样

实验水样取自南昌市麦园垃圾填埋场,废水外观呈黑褐色,带有恶臭味,主要水质指标如下:COD 为 5 146 ~ 6 553 mg/L;氨氮质量浓度为 1 063 ~ 1 648 mg/L;色度为 1 360 ~ 2 160 倍;pH 为 6.8 ~ 8.2。

1.3 MFPAC 磁性复合絮凝剂的制备

纳米 Fe_3O_4 制备:MFPAC 前驱物纳米 Fe_3O_4 采用化学还原法制备^[4]。

MFPAC 制备:将一定量的纳米 Fe_3O_4 加入盛有 300 mL 蒸馏水的三角烧瓶中,用磁力搅拌机快速搅拌直至磁性粒子在蒸馏水中完全混合均匀,缓慢加入一定量的 PAC 溶液,快速搅拌的同时,用 20 min 滴加 20 mL 的 NaH_2PO_4 (10 mL/g) 作为稳定剂。快速搅拌 2 h 后,再慢速搅拌 2 h,利用真空抽滤机(膜孔径为 0.22 μm) 将溶液进行分离,将分离得到的絮体在真空干燥箱(温度为 80 $^\circ\text{C}$,时间为 24 h) 下烘干,烘干所得固体在玛瑙研钵研成粉末即得到 MFPAC 混凝剂。

1.4 矿化垃圾改性

矿化垃圾:矿化垃圾取自南昌市麦园垃圾填埋场 1997—2000 年填埋单元,经过简单的分选,剔除颗粒较大的石子、橡胶塑料以及木棒等杂物后,在实验室自然晾干后取粒径 0 ~ 2 mm 部分。

焙烧活化改性:将盛有矿化垃圾的坩埚置于马弗炉内,改变炉内温度从 100 ~ 800 $^\circ\text{C}$,焙烧 2 h 后取出,冷却至室温,制备不同焙烧条件下的改性矿化垃圾。

1.5 实验方法

混凝实验:采用烧杯搅拌实验,将 200 mL 的垃圾渗滤液加入到 300 mL 烧杯中,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 后加入絮凝剂,在搅拌速度为 300 r/min 下快速搅拌 1 min,在 100 r/min 下慢速搅拌 30 min,之后静置一定时间,采用微波密闭快速消解法和紫外分光光度计法测定上层清液的 COD 和色度^[5]。

吸附实验:取 20 mL 混凝出水水样、一定量矿化垃圾置于 100 mL 锥形瓶中进行混合,在恒温振荡器中以振荡速度为 150 r/min 进行吸附试验,再将混合液用离心机以 3 000 r/min 速度离心 10 min,取上层清液测定 COD 和氨氮质量浓度。

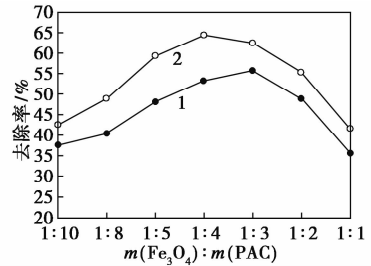
2 结果分析与讨论

2.1 磁性复合絮凝剂 MFPAC 强化混凝

2.1.1 MFPAC 中 Fe_3O_4 与 PAC 质量比优化

纳米 Fe_3O_4 与 PAC 质量比是影响 MFPAC 混凝

效果的重要因素。通过制备不同 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 的 MFPAC 产品处理垃圾渗滤液,结果如图 1 所示。



1—COD 去除率;2—色度去除率

图 1 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 对混凝效果的影响

随着纳米 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 的增加,COD 和色度的去除率均逐渐增加,在 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC}) = 1 : 4$ 时,色度的去除率达到最高值 64.4%,当 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 增加至 1:3 时,COD 去除率达到最高值 55.7%,此时色度去除率为 62.5%。随着 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 的继续增加,COD 和色度的去除率均大幅度降低,当 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 为 1:1 时,COD 和色度的去除率仅为 35.6% 和 41.6%。综合考虑 COD 和色度的去除率,在 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 为 1:3 时,COD 去除率最大,尽管色度去除略有降低,但去除率依然较高,因此确定制备 MFPAC 采用 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC}) = 1 : 3$ 是适宜的。

2.1.2 MFPAC 强化混凝影响因素比较

MFPAC 絮凝剂中, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$ 、投药量、渗滤液初始 pH、沉淀时间等是影响混凝效果的主要因素。在前期实验基础上,以 COD 和色度去除率为指标进行四因素、三水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验,比较各个因素的相互交叉影响。正交实验因素及水平如表 1 所示,正交实验结果如表 2 所示。

表 1 因素水平表

序号	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{PAC})$	投药量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	沉淀时间/ min
1	1:2	1.0	7.0	20
2	1:3	1.5	7.5	30
3	1:4	2.0	8.0	40

正交实验中,选用 2 个考核指标:COD 和色度去除率,分析方法采用综合评分法中的指标叠加法;对于 MFPAC 强化混凝处理垃圾渗滤液,COD 是最重要的参考指标,因此综合指标中 COD 叠加系数取 0.6,色度取 0.4。综合指标 = 0.6 × COD 去除率 + 0.4 × 色度去除率。

S 为离差,离差越大,该因素对实验指标的影响也越大,由表 2 中可看出,各因素对混凝效果的影响

表 2 正交实验结果

序号	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: 投药量/ $m(\text{PAC})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		pH	时间/ min	COD	色度	综合
	去除率/%	去除率/%			指标/%		
1	1:2	1.0	7.0	20	36.5	46.7	40.58
2	1:2	1.5	7.5	30	53.6	64.6	58.00
3	1:2	2.0	8.0	40	40.8	55.8	46.80
4	1:3	1.0	7.5	40	52.1	62.7	56.34
5	1:3	1.5	8.0	20	57.3	69.5	62.18
6	1:3	2.0	7.0	30	51.2	58.4	54.08
7	1:4	1.0	8.0	30	42.7	56.1	48.06
8	1:4	1.5	7.0	40	45.7	60.8	51.74
9	1:4	2.0	7.5	20	39.8	54.5	45.68
K_{1j}	145.38	144.99	146.4	148.44			
K_{2j}	172.59	171.93	160.02	160.14			
K_{3j}	145.47	146.55	157.05	154.89			
k_{1j}	48.46	48.33	48.80	49.48			
k_{2j}	57.53	57.31	53.34	53.38			
k_{3j}	48.49	48.85	52.35	51.63			
S	9.07	8.98	4.54	3.90			

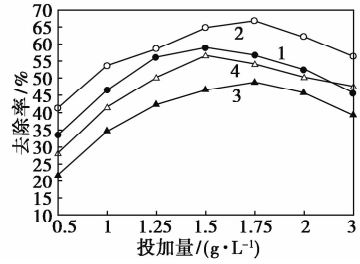
注: K_{ij} 为*j*因素下*i*水平综合指标之和; k_{ij} 为*K_{ij}*的平均值;*S*为*k_{ij}*、*k_{2j}*、*k_{3j}*中两最值之差。

程度如下: $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: $m(\text{PAC}) >$ 投药量 $>$ pH $>$ 沉淀时间。因此, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: $m(\text{PAC})$ 和投药量对去除效果有较为显著的影响;pH和沉淀时间对混凝效果影响相对较小。

2.1.3 不同絮凝剂对垃圾渗滤液的絮凝效果

在相同实验条件下,分别采用 PAC 与 MFPAC 处理垃圾渗滤液,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,相比于 PAC,采用纳米 Fe_3O_4 与 PAC 复配制备的 MFPAC 磁性絮凝剂无论对 COD 还是色度的去除均有较大的改善。随着 PAC、MFPAC 的投加量的增加,COD 和色度的去除率呈先增加后减少的趋势。当投药量为 1.5 g/L 时,MFPAC 对 COD 的去除率达到最大值,为 58.9%,而此时 PAC 对 COD 的去除率仅为 46.5%。色度去除率最大值出现在 MFPAC 投加量为 1.75 g/L,色度的去除率为 66.8%,相同投药量下 PAC 对色度的去除率仅为 53.4%。这是因为:一方面纳米 Fe_3O_4 具有较大的比表面积以及较强的吸附废水中悬浮物的能力,在絮凝过程中成为矾花的核心,起到异相成核的作用,提高絮凝体的密实度和沉降性能,缩短了矾花的形成、聚集及沉降时间,从而增强聚合硫酸铁的絮凝作用^[6-7];另一方面纳米 Fe_3O_4 带有磁性,其投加量较多时,更容易与絮凝剂絮体结合形成更为紧密的磁絮凝,此外增加了磁性粒子间的相互吸引力,从而增加凝聚成大的絮

体的颗粒数量,达到较好的凝聚效果^[8]。



1—MFPAC 对 COD 的去除率;2—MFPAC 对色度的去除率;
3—PAC 对 COD 的去除率;4—PAC 对色度的去除率

图 2 PAC 与 MFPAC 的混凝效果

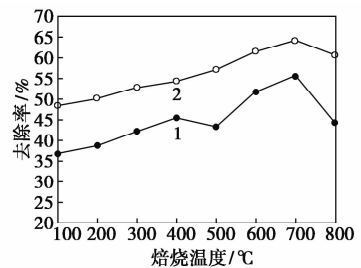
当 MFPAC 投加量大于 1.75 g/L 时,随着投药量的继续增加,COD 和色度均逐渐降低,原因在于 MFPAC 投加量较多导致纳米 Fe_3O_4 投加过量,带有磁性 Fe_3O_4 之间会发生自凝聚,不再与絮凝剂的絮体进行结合形成复合紧密的磁絮凝体,不能起到异相成核作用,导致其絮凝性能下降。此外 MFPAC 投加量较大时,会将废水中已脱稳的胶体颗粒表面重新带上较多的正电荷而出现胶体再稳现象,导致混凝效果变差^[9]。尽管 MFPAC 投加量为 1.5 g/L,色度的去除不是最佳,但色度的去除依然高达 64.7%,综合考虑,确定 MFPAC 的最佳投加量为 1.5 g/L。

2.2 矿化垃圾吸附处理垃圾渗滤液

垃圾渗滤液混凝出水作为吸附用水样,水质如下:COD 为 1 730 ~ 2 670 mg/L;氨氮质量浓度为 760 ~ 1 410 mg/L;色度为 460 ~ 814 倍;pH 为 6.5 ~ 7.8。

2.2.1 焙烧改性对矿化垃圾吸附效果的影响

不同焙烧温度下的矿化垃圾改性产品对混凝后出水的吸附效果如图 3 所示。



1—COD 去除率;2—氨氮去除率

图 3 焙烧温度对吸附效果的影响

COD 和氨氮的去除率随着焙烧温度的增加而逐渐增大,当焙烧温度为 700°C 时,COD 和氨氮的去除率达到最大值 55.7% 和 64.2%。随着焙烧温度

的继续增加,COD 和氨氮的去除率有所下降,焙烧温度为 800℃ 时,COD 和氨氮的去除率下降至 44.3% 和 60.7%。这是由于随着焙烧温度的增加,矿化垃圾的孔道逐渐增多,其比表面积由此增大,但焙烧温度大于 700℃ 时,增加焙烧温度容易导致矿化垃圾的结构水丢失,导致矿化垃圾的结构破坏而坍塌,从而使其内部的微孔被堵塞,降低其比表面积,而此时矿化垃圾中载有的一定质量分数的氧化物活性被烧结死,从而大大降低矿化垃圾的吸附性能^[10],因此焙烧的最佳温度为 700℃。

2.2.2 吸附剂量对吸附效果的影响

吸附剂量对 COD 和氨氮的吸附效果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着矿化垃圾投加量的增加,COD 和氨氮的去除率逐渐增加最终趋于平衡。这是因为增加吸附剂的投加量能增加吸附的表面积,导致参与吸附的官能团数目增加,从而为吸附提供更多的活性位点^[11],所以在渗滤液中增加吸附剂的投加量能有效地提高 COD 和氨氮的去除率,当吸附剂投加量达到一定时,吸附剂对污染物的吸附逐渐达到饱和,因此,最终 COD 和氨氮的吸附趋于平衡。

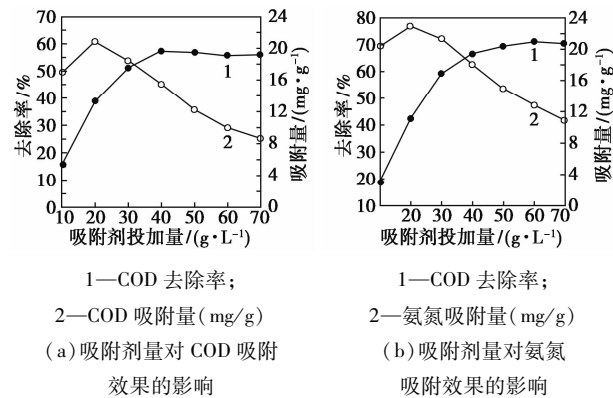


图 4 吸附剂量对 COD 和氨氮的吸附效果

对于渗滤液中 COD 的吸附,当吸附剂投加量为 40 mg/L 时,COD 的去除率达到最大值 57.3%,而此时氨氮的去除率为 66.7%;当吸附剂投加量由 40 mg/L 增加到 60 mg/L 时,氨氮的去除率达到最大值 71.1%,尽管氨氮的去除率有所增加,但其增加并不明显;当吸附剂的投加量为 20 mg/L 时,矿化垃圾对 COD 和氨氮的吸附量同时达到最大值,其吸附量分别为 20.85 mg/g 和 22.95 mg/g。当吸附剂的投加量大于 20 mg/L 时,吸附剂对 COD 和氨氮的吸附量随着吸附剂投加量的增加而减少,这是因为吸附剂投加量增加所造成的凝结会导致吸附剂总面积减小,增长有机污染物到吸附剂的扩散路径,再加上吸附点本身就不饱和,造成单位吸附量降低,从而

导致单位吸附量降低^[12]。

3 结论

基于纳米 Fe₃O₄ 与 PAC 复配制备的 MFPAC 磁性复合絮凝剂处理垃圾渗滤液,对 COD 和色度的去除效果优于单独投加 PAC,适宜的纳米 Fe₃O₄ 与 PAC 质量比为 1:3。 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{PAC})$ 与投药量对混凝效果影响较为显著;pH 和沉淀时间影响相对较小。在 MFPAC 投加量为 1.5 g/L 条件下,COD 和色度去除率分别达到 62.6% 和 66.5%。

改性矿化垃圾可有效消减 MFPAC 强化混凝后水样中 COD 和氨氮的质量浓度,尤其对氨氮有很好的吸附效果,利用改性矿化垃圾吸附混凝出水,在焙烧温度为 700℃,吸附剂投加量为 40 mg/L 的条件下,COD 和氨氮的去除率分别为 56.7% 和 68.4%。

采用纳米 Fe₃O₄ 强化混凝-改性矿化垃圾吸附处理垃圾渗滤液,最终 COD、色度和氨氮的去除率分别达到 83.8%、78.5% 和 74.3%。

参考文献

- [1] Soni Anjali, Tiwari Alka, Bajpai A K. Removal of malachite green from aqueous solution using nano-iron oxide-loaded alginate microspheres; Batch and column studies [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(3): 913-930.
- [2] 李家贵, 朱万仁, 韦敏敏, 等. 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其强化聚铁絮凝性能的研究 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(61): 102-105.
- [3] Zhang M, Xiao F, Xu X Z, et al. Novel ferromagnetic nanoparticle composited PACls and their coagulation characteristics [J]. Water Research, 2012, 46(1): 127-135.
- [4] 冯辉霞, 陈柏屹, 张德懿, 等. 化学还原法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒及其性能研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1447-1450.
- [5] Javier Rivas F, Fernando Beltrán, Olga Gimeno, et al. Stabilized leachates; Ozone-activated carbon treatment and kinetics [J]. Water Research, 2004, 37: 4823-4834.
- [6] 牛艳, 关晓辉, 尹荣. 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其强化生物聚合铁絮凝性能的研究 [J]. 工业水处理, 2010, 30(7): 18-21.
- [7] 姜翠玉, 李亮, 魏清, 等. Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的助凝性能及机理分析 [J]. 石油学报: 石油加工, 2013, 29(6): 1047-1053.
- [8] 李家贵, 朱万仁, 韦敏敏, 等. 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其强化聚铁絮凝性能的研究 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(61): 102-105.
- [9] 王萌萌, 高宝玉, 曹百川, 等. 无机-有机复合混凝剂处理夏季引黄水库水的对比研究 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(2): 242-248.
- [10] 敖永波, 卜晶晶. 矿化垃圾改性试验研究 [J]. 江西化工, 2013, 3: 99-102.
- [11] 王丽坤, 李丽, 辛翠, 等. 废轮胎活性炭对水中低浓度苯酚的吸附动力学特性 [J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2012, 13(2): 209-213.
- [12] 黄铭珠, 刘小芳, 侯菜, 等. 矿化垃圾粒径分布与 Cu²⁺ 吸附行为的相关性研究 [J]. 安全与环境学报, 2011, 11(1): 88-91. ■