

PSAFS 化学絮凝处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液研究

佟锐 陈磊 王艳秋*

辽宁科技大学化学工程学院

DOI:10.12238/eep.v7i12.2385

[摘要] 垃圾渗滤液膜滤浓缩液是一种成分复杂、色度大、污染物浓度高的难降解工业废水,为了最大限度降低废水中的有毒污染物含量及色度,本研究以九水合硅酸钠、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝为原料,制备絮凝剂聚硅硫酸铝铁(PSAFS),设计实验探究最佳制备条件,并以垃圾渗滤液膜滤浓缩液为处理目标,对PSAFS投加量、初始pH、搅拌速度等条件进行探究,确定在PSAFS投加量为12ml、pH=9、中速搅拌15分钟+慢速搅拌2分钟的最佳条件下,化学需氧量(COD)去除率高达83.5%,色度去除率为80%,将PSAFS与工业絮凝剂聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS)进行处理效果对比。结果表明,PSAFS在COD去除率、色度去除率等方面均优于PAC与PFS,同时产生的污染物沉淀体积更小,沉降速度更快,相较于其他絮凝产品,PSAFS具备更好的应用前景。

[关键词] 垃圾渗滤液膜滤浓缩液; 聚硅硫酸铝铁; COD; 色度

中图分类号: TU824+.5 文献标识码: A

Research on PSAFS chemical flocculation treatment of membrane filtration concentrate of waste leachate

Rui Tong Lei Chen Yanqiu Wang*

School of Chemical Engineering, Liaoning University of Science and Technology

[Abstract] The membrane filtration concentrate of waste leachate is a type of industrial wastewater with complex composition, large chromaticity and high concentration of pollutants that is difficult to degrade. In order to minimize the content of toxic pollutants and the chromaticity of the wastewater, the study used sodium silicate hydrate hydrate, ferric polymerized sulfate and aluminum polymerized sulfate as the raw materials to prepare flocculant polysilicon ferric aluminosilicate (PSAFS), Experiments to explore the optimal preparation conditions were designed, and the membrane filtration concentrate of waste leachate as a treatment target, the PSAFS dosage, initial pH, stirring speed and other conditions are explored, it is determined that under the optimal conditions of PSAFS dosage of 12 ml, pH = 9, medium-speed stirring for 15 minutes + slow stirring for 2 minutes, the removal rate of chemical oxygen demand (COD) is as high as 83.5%, and the removal rate of chroma is 80%, PSAFS is compared with the industrial flocculants polymerized aluminum chloride (PAC) and polymerized ferric sulfate (PFS) in terms of treatment effect. The results show that PSAFS is better than PAC and PFS in terms of COD removal rate, color removal rate, etc. Meanwhile, the pollutant precipitation volume is smaller and the settling speed is faster, thus PSAFS has a better application prospect compared with other flocculants.

[Key words] membrane filtration concentrate of waste leachate; aluminum iron silicate sulfate; COD; chroma

前言

随着城市化进程的加快和公众环保意识的增强,垃圾处理已经成为现代社会面临的重要课题之一。垃圾渗滤液膜滤浓缩液是垃圾填埋场和垃圾焚烧厂采用膜法处理垃圾渗滤液过程中产生的一种高浓度有机废水^[1],该废水水体呈深棕色^[2],有刺鼻气味,具有污染物浓度大、无机盐含量高、可生化性差等特点,若未得到有效处理直接排放,会对自然环境和人体健康产生巨大危害。

处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液的传统方法包括回灌法^[3]、蒸发法、高级氧化法等。回灌法可以节约经济成本,但处理过程中的盐分累积会导致土壤理化性质变差,影响植被生长。蒸发法^[4]可以去除废水中多种有机污染物,但蒸发设备能耗高、易结垢,处理含有挥发性物质的废水可能会造成空气污染。高级氧化法可以将污染物分解成小分子物质或直接矿化为CO₂和H₂O等无机物,但氧化剂成本较高,且容易产生二次污染。

相较于常规处理技术,化学絮凝法具有成本低、操作简单、处理效果好、绿色环保等优势,在水处理领域被广泛应用。

化学絮凝的原理是:污染物颗粒表面带有电荷,会吸引溶液中带相反电荷的离子,形成双电层结构。投加絮凝剂后,絮凝剂提供的大量反离子会压缩污染物颗粒的双电层。随着双电层被压缩,颗粒表面的电位降低,使颗粒间的静电斥力减小,从而容易相互靠近并聚集。最终实现絮凝沉淀的效果。

常用的絮凝剂分为三类:有机絮凝剂、无机絮凝剂和微生物絮凝剂。其中无机絮凝剂因具有环境污染小、操作简便、成本低廉的优点而被广泛应用^[5],在无机絮凝剂中,铝系和铁系无机絮凝剂由于其凝聚沉降速度快、沉渣量少、pH适用范围广、安全无毒等优点,近年来成为研究热点,例如温等人^[6]以PAC为絮凝剂,采用化学絮凝法耦合O₃/MNBs工艺对垃圾渗滤液进行处理,COD的去除率为78.9%;林等人^[7]采用铁系无机复合絮凝剂处理造纸废水也取得了不错的效果,废水色度、浊度都大幅降低。

本文研究并制备了一种工艺稳定、制备方法简单、处理效果优异、易于实现工业化生产的高分子絮凝剂聚硅硫酸铝铁(PSAFS),PSAFS不仅可以通过Al³⁺和Fe³⁺的电荷中和特性迅速和污染物絮凝沉淀,同时还克服了硅酸聚合度不易控制、粒径不稳定的缺点,利用聚硅酸提高电荷的中和能力,增加配位络合能力,进一步提高污染物去除效率。

1 实验材料与方法

1.1 垃圾渗滤液膜滤浓缩液指标

垃圾渗滤液膜滤浓缩液取自辽宁省某垃圾填埋场,水体呈深褐色,有刺鼻气味,化学需氧量(COD)为3745mg·L⁻¹,pH为8.26,色度为280度,凯氏氮为152mg·L⁻¹,硝酸盐氮为28mg·L⁻¹,电导率为9.65ms/cm。

1.2 药品与试剂

实验药品和试剂包括:九水合硅酸钠、聚合硫酸铁、聚合氯化铝、重铬酸钾、浓硫酸、磷酸、试亚铁灵、硫酸亚铁铵、硫酸银、硫酸汞,以上药品均为分析纯。实验用水为去离子水。

1.3 实验仪器

实验仪器包括:JJ-4型六联电动搅拌机(Lw—I型);pH计(pHS-25型);电子天平(ES120-4);数显恒温水浴锅(HH-4);COD回流装置为实验室专用。

1.4 分析方法

本实验在辽宁科技大学水处理实验室完成,水质指标测定方法均遵照《水和废水监测分析方法》(第四版),具体分析方法如下:

(1) COD的测定(重铬酸钾法)

化学需氧量是指在一定条件下,用强氧化剂氧化水中还原性物质所消耗氧化剂的量,以氧的毫克/升(mg/L)来表示,化学需氧量反映水中受还原性物质污染的程度。本实验检测COD的方法为重铬酸钾氧化法,根据下式计算COD:

$$COD = (O_2, mg/L) = (V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000 / V_w$$

式中:

C—硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V₀—空白试验所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V₁—试样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_w—试样上清液的体积, mL

(2) 色度的测定(稀释倍数法)

采用稀释倍数法将水样稀释至刚好与光学纯水无法区别时为止,将逐级稀释的各次倍数相乘,所得之积取整数值,以此表达样品的色度。

2 PSAFS制备

2.1 制备原理

硅酸聚合是指由相邻硅酸分子上羟基间的脱水聚合形成具有硅氧键的聚合物,硅酸分子可以向各个方向进行聚合,形成带支链的、环状或网状的三维立体结构聚合物,最终形成硅酸凝胶。引入Al³⁺、Fe³⁺后,由于Al³⁺、Fe³⁺与聚硅酸的链状、环状分子端的氢氧根进行络合作用和吸附作用,阻断了聚硅酸的凝胶化,提高后续絮凝效果,需要注意的是,Fe³⁺具有极强的亲OH⁻能力,络合反应速度快,而Al³⁺亲OH⁻能力较弱,络合反应速度缓慢。为使铁盐、铝盐能交叉共聚,在制备过程中,先引入Al³⁺,然后再引入Fe³⁺。

2.2 pH对聚硅酸稳定性的影响

聚硅酸的稳定性可以用聚硅酸的胶凝时间来衡量(聚硅酸溶液成胶冻状态所需时间),胶凝时间越短,聚硅酸的稳定性就越高,后续结合Al³⁺、Fe³⁺进行絮凝的效果就越好。为了探讨pH对聚硅酸稳定性的影响,室温下,配制硅酸钠溶液,用H₂SO₄和NaOH溶液调节硅酸钠溶液的pH,以获得胶凝时间与pH之间的关系。由于引入金属离子可以降低硅酸溶液的pH,当用碱性条件进行实验时,溶液会在短时间内经历先碱性后中性的阶段,pH快速变化会导致凝胶结构发生变化,进而影响絮凝效果,因此本研究主要考察pH在2~7时聚硅酸的凝胶时间,从图1可以看出,过低的酸性环境会延缓凝胶速度,随着pH逐渐上升,聚硅酸的凝胶时间迅速降低,在pH接近6时凝胶速度最快,因此聚硅酸的最佳制备环境为pH=6。

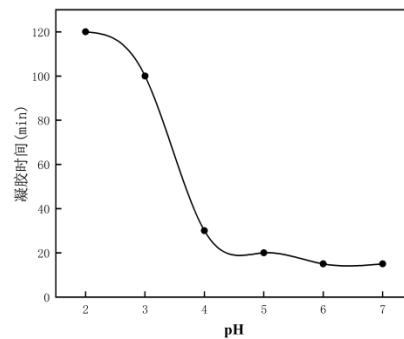


图1 pH对聚硅酸稳定性的影响

2.3 温度对聚硅酸稳定性的影响

研究温度对硅酸聚合反应过程的影响,反应温度通过恒温水浴锅控制在不同值(15°C、20°C、25°C、30°C、35°C、40°C),实验过程中将溶液pH调为6,结果如图2所示。随着温度的提高,聚合反应速度不断加快,这是因为温度提高会加快溶液中离子的运动速度,增加单位时间内聚合反应的有效碰撞次数,当温度超过35°C时,聚硅酸凝胶时间开始有上升的趋势,可能由于制备温度过高会破坏硅酸凝胶结构,从节约能耗角度考虑,制备温度选择25°C。

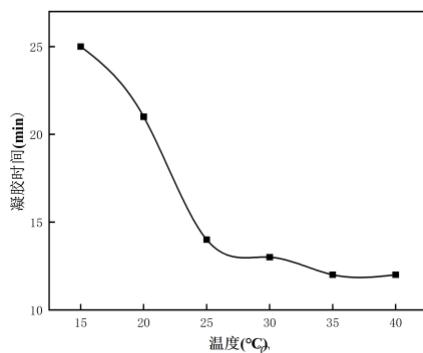


图2 温度对聚硅酸稳定性的影响

2.4 PSAFS制备步骤

结合上述探究数据,PSAFS制备步骤具体为:精确称取5.68g的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并将其溶解于54.32mL蒸馏水中以配制成 SiO_2 含量为2%的 Na_2Si_3 溶液。使用20%浓度的硫酸进行酸化处理,通过逐步滴加硫酸调整溶液pH为6,得到稳定的聚硅酸溶液。之后将溶液置于水浴锅,恒温水浴25°C,聚合一段时间,直到形成胶冻状态的聚硅酸。再加入6.66g的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 并充分搅拌直至完全溶解。最后加入1.00g的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,同时继续加热和搅拌,最后得到橙黄色的胶状物絮凝剂PSAFS。

3 结果与讨论

3.1 PSAFS最佳反应条件探究

3.1.1 最佳pH探究

絮凝剂在强酸环境下,分子链上的部分基团会被酸中的氢离子影响,导致吸附架桥功能减弱,处理效果受到影响。因此,设定处理水样pH范围为6-11,反应条件为:处理水样125mL,PSAFS投加量10ml,140r/min中速搅拌15min,50r/min慢速搅拌2min。pH对COD去除率的影响如图3所示,pH上升对COD去除效果有着显著的影响,随着OH浓度的增加,COD的去除率不断提高,并在pH为9时达到最高值81.5%,这可能是因为在中性或弱碱性的环境下,PSAFS能形成有效的絮凝成分,使水中的悬浮颗粒更好地脱稳、聚集和沉降。随着pH的持续上升,去除率出现下降趋势,出现该现象的原因是:在非碱性环境内,PSAFS中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 是主要存在形式,pH升高后 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 会变为 Fe(OH)_3 和 Al(OH)_3 ,当OH浓度过高时,少量的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 会继续生成 AlO_2^- 和 FeO_2^- ,这些不同形态产物的絮凝能力较差,且不易沉降,影响污染物的处理效果。结合以上实验,最佳pH选定为9。

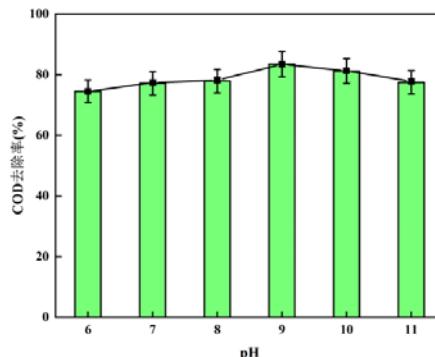


图3 pH对COD去除率的影响

3.1.2 最佳投加量探究

絮凝剂投加量对COD去除效果有着决定性影响。设定PSAFS投加量分别为9mL、10mL、11mL、12mL、13mL、14mL,在溶液pH为9,140r/min中速搅拌15min,50r/min慢速搅拌2min的条件下继续实验,结合图4可以看出,PSAFS投加量的增加对COD去除率有一个先上升后下降的过程,这是因为PSAFS投加量不足时,水中的悬浮颗粒不能充分脱稳,悬浮颗粒表面的电荷不能被有效中和,颗粒间的排斥力较大,难以聚集形成较大絮凝体^[8]。随着投加量增加,污染物能更好地中和颗粒表面电荷,使悬浮颗粒脱稳并聚集成絮凝体,沉淀速度加快,提高了COD的去除率,当投加量为12mL时,去除率达到最高值83.5%,但是投加量超过最佳阈值后,会导致絮凝体重新稳定,形成保护胶体,多余的PSAFS使水体的黏度增加,阻碍絮凝体的沉降,进而影响最终效果。基于上述数据,PSAFS最佳投加量确定为12mL。

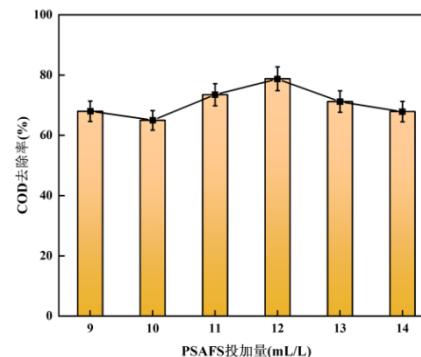


图4 PSAFS投加量对COD去除率的影响

3.1.3 最佳转速探究

由于絮凝反应在不同阶段颗粒聚集能力不同的特点,絮凝过程通常需要先中速搅拌,再慢速搅拌。在絮凝前期,采用中速搅拌,让PSAFS在水体中迅速地分散开,和水中悬浮的颗粒充分接触,有效中和悬浮颗粒表面的电荷,让颗粒脱稳。当颗粒脱稳后,进入絮凝增长阶段,此时需要慢速搅拌,已经脱稳的小颗粒需要在比较温和的水力条件下相互碰撞、聚集,慢慢形成更大的絮凝体。

基于絮凝的特殊性质,先改变前期转速,后期转速设为慢速50r/min,其他反应条件为:溶液pH为9,PSAFS投加量为12mL。图

5可以看出,改变中速搅拌对COD去除率产生了一定影响,开始时转速过慢,PSAFS不能很好地分散,导致和悬浮颗粒的混合不充分,絮凝反应只能在局部发生,搅拌速度的逐步提高使PSAFS快速、均匀地分散在水中,和悬浮颗粒充分接触。COD去除率也开始升高,但是随着转速持续提高,COD去除效果表现出下降的趋势,这可能是因为之前合适的转速已经让脱稳的颗粒相互碰撞形成较大的絮凝体,转速不断提高,刚形成的絮凝体就会被水流的剪切力破坏,无法聚集成更大的、易于沉降的絮凝体,从而导致絮凝效果变差。综合考虑,前期最佳转速确定为120r/min。

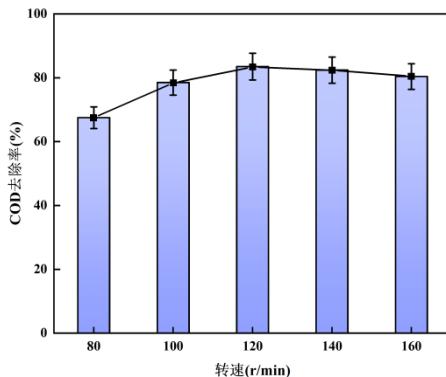


图5 前期转速对COD去除率的影响

前期选择120r/min中速搅拌,其他反应条件不变,改变后期慢速搅拌速度,观察COD去除效果的变化,可以看到,适宜的慢速搅拌对COD的去除率会有进一步提高,但是搅拌速度超过40r/min时,COD的去除效果开始下降,这是因为如果继续中速或高速搅拌,新形成的小絮凝体容易被搅拌产生的剪切力破坏,40r/min慢速搅拌可以最大程度减少对絮凝体的破坏,有利于形成更大、更稳定、更容易沉降的絮凝体。最终搅拌速度选定为120r/min中速搅拌,40r/min慢速搅拌。

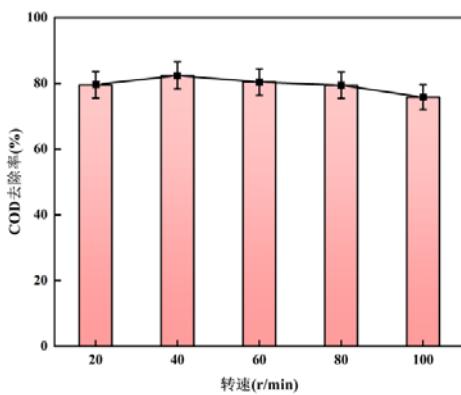


图6 后期转速对COD去除率的影响

3.2絮凝剂对比研究

以上节实验数据为基础,继续对垃圾渗滤液膜滤浓缩液进行絮凝研究,为了更好评价自制絮凝剂PSAFS的实用性能,引入其他两种具有代表性的工业絮凝剂PFS和PAC作为对比,参考工业絮凝剂投料比,PFS投加量为0.8mL,PAC投加量为3mL,其他实

验条件不变。

三种絮凝剂反应结束后,进行静置沉淀对比,并测量沉淀体积百分比,相邻观测间隔为5min,结果如图7所示,随着时间增加,相比于其他两种工业絮凝剂,PSAFS的絮凝沉淀体积在15min后迅速沉降为38%,20min后达到20%,最后稳定在20%左右,而PFS和PAC在前15分钟内没有发生大幅沉降,后15min沉降曲线比较平稳,整体沉降时间较长,最终沉降量都接近40%。由此看出,PSAFS絮凝沉淀效果和絮凝沉淀速度都优于PFS和PAC。

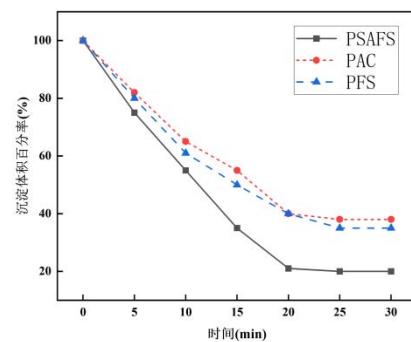


图7 不同絮凝剂的沉淀沉降体积百分率

静置结束后,取上清液进行污染物浓度和色度去除率对比,图8可以明显看出,相比于PFS和PAC,PSAFS的COD去除率和色度去除率都在80%以上,具备更好的污染物和色度去除效果。

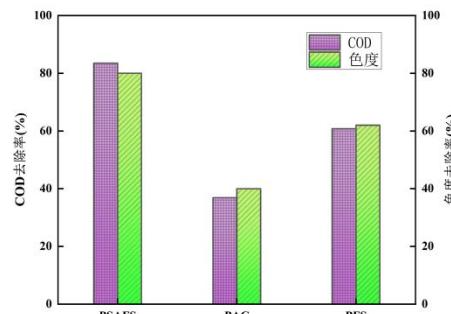


图8 不同絮凝剂对COD去除率及色度的去除效果

4 结论

本研究结合铁盐、铝盐在絮凝过程中的各自优点,在合成聚硅酸的同时引入 Al^{3+} 和 Fe^{3+} ,制备了絮凝剂PSAFS,PSAFS可以提高电荷的中和能力,增加配位络合能力,吸附架桥作用明显。PSAFS的最佳制备条件为: pH=6,制备温度25℃,最佳反应条件为:PSAFS投加量12mL,pH=9、120r/min中速搅拌15分钟+40r/min慢速搅拌2分钟,该条件下处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液,COD去除率为83.5%,色度去除率为80%。将PSAFS与工业絮凝剂PFS、PAC进行絮凝效果比较,结果表明PSAFS在COD、色度去除效果方面明显优于后者。

当前,世界水处理药剂正向高效低毒、多功能、复合化的绿色产业方向发展,无机高分子复合型絮凝剂的产业技术是今后

发展的重点,PSAFS作为一种新型无机高分子絮凝剂,具有性能优越、适应范围广、绿色环保等优点,且其原料来源广泛,生产工艺简单,成本低廉,具有广阔良好的市场前景。需要说明的是,目前实验数据相对较少,还需要在原有研究基础上,借助现代先进的检测技术及分析测试方法,进一步提高对絮凝剂微观形态的认识和深化机理的研究。

参考文献

- [1] 唐明博,车彤,李帝伸,等.垃圾渗滤液处理技术研究及应用现状[J].环境科学与循环经济,2024,44(10):24-27.
- [2] 赵群英,孙佳丽,李侃,等.混凝-Fenton联合工艺处理垃圾渗滤液膜滤浓缩液[J].西安工业大学学报,2023,43(04):347-352.
- [3] 感二兵,黄亚继,袁琦,等.石灰混凝-浸没蒸发协同处理垃圾渗滤液纳滤膜浓缩液[J].环境工程,2020,38(12):54-58+77.
- [4] Chen W,Gu Z,Wen P,etal.Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process[J].Chemosp

here,2019,217411-422.

[5] 纪发达,景翔宇,王敬伟.聚硅酸铁高分子絮凝剂的制备及其在废水处理中的应用[J].皮革科学与工程,2024,34(2):6772.

[6] 温朝荣.絮凝-03/MNBS耦合工艺处理垃圾渗滤液浓缩液[D].广州大学,2024.

[7] 林少玲.无机复合絮凝剂在造纸废水处理中的应用研究[J].造纸装备及材料,2023,52(11):130-132.

[8] 付丽丽,冯翔昱,高柳,等.高分子絮凝剂在制革废水处理的实验研究[J].西部皮革,2024,46(16):93-95.

作者简介:

佟锐(2004--),女,满族,辽宁丹东人,本科,环境工程专业。

陈磊(2000--),男,汉族,河北省承德市人,研究生,水污染处理方向。

通讯作者:

王艳秋(1971--),女,汉族,辽宁海城人,博士,教授,研究方向为环境科学与资源利用。