

范琳清,朱英存,赵晓语,等. 混凝-TiO₂ 光催化氧化联合处理垃圾渗滤液的研究[J]. 江苏农业科学,2015,43(1):356-359.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.117

混凝-TiO₂ 光催化氧化联合处理垃圾渗滤液的研究

范琳清¹, 朱英存¹, 赵晓语¹, 付 军²

(1. 苏州科技学院环境科学与工程学院,江苏苏州 215009; 2. 环境保护部环境发展中心,北京 100029)

摘要:研究了混凝-TiO₂ 光催化氧化联合工艺处理垃圾渗滤液的效果,探讨了处理的最佳工艺条件和处理效果;考察了 PAC 用量、搅拌强度、搅拌时间、催化剂用量、紫外灯功率、反应时间对垃圾渗滤液中 COD 和氨态氮去除率的影响。结果表明,PAC 用量为 1.0 g/L、搅拌速度为 150 r/min、搅拌时间为 15 min、TiO₂ 用量为 0.3 g/L、紫外灯功率为 25 W、催化氧化反应时间 120 min 时,COD 和氨氮的去除率最好;经过混凝-TiO₂ 光催化氧化组合工艺处理后,COD 和氨氮的去除率分别可达 98.36%、89.96%。

关键词:化学需氧量;氨氮;混凝;光催化氧化;垃圾渗滤液

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)01-0356-03

垃圾渗滤液主要是在垃圾堆放和填埋过程中由于降水和微生物分解产生的一种生物难降解的有机高浓度废水^[1],具有水质、水量变化大,有机污染物数量大且种类繁多,氨氮浓度高等特点,不易于生化处理。常用物化处理法^[2-5]、土地处理法^[6]、生物处理法^[7-9]等方法对垃圾渗滤液进行处理。刘松等利用改性沸石处理垃圾渗滤液,结果表明该改性沸石对渗滤液中 COD 的最佳去除率为 36% 左右,而且沸石吸附 COD 的作用以物理吸附为主^[2]。吴荻等研究了三级稳定塘在垃圾渗滤液后续处理中的应用,在好氧曝气阶段,BOD、COD 的去除率最高可达到 42.77%、54.9%^[7]。但是使用单一方法处理垃圾渗滤液,不易达到国家要求的排放标准。光催化氧化技术是一种新兴的绿色高级氧化技术,具有反应条件温和、操作简单、高效率、低能耗、环境友好等优点。其反应机理是,在光的激发下,某些具有能带结构的半导体氧化剂如 TiO₂ 能够产生氧化性强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),它是一种无选择性的强氧化剂,可以在温和条件下快速将水样中的有机物彻底氧化为水、二氧化碳等无污染的小分子物质^[10-13]。本研究利用混凝-TiO₂ 光催化氧化联合工艺处理垃圾渗滤液,以期寻求去除 COD、氨氮的最佳条件。

1 材料与与方法

1.1 仪器与药品

试验仪器:梅宇牌 MY3000-6A 型混凝试验搅拌机,飞利浦牌紫外灯(4、8、18、25、30 W),Spectrum721E 型分光光度计,Shimadzu UVmini-1240 型紫外可见分光光度计,烘箱,马弗炉,电子天平。

试验药品:聚合氯化铝(PAC),氯化铁,硫酸亚铁,碘化钾,碘化汞,氢氧化钠,酒石酸钾钠,无水乙醇,氯化铵,硝酸,

钛酸正四丁酯,异丙醇,重铬酸钾,硫酸银,硫酸汞,浓硫酸(优级纯)。以上试剂中除浓硫酸外,均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

在室温下将 20 mL 钛酸四丁酯与 60 mL 无水乙醇混合,并加入少量丙酮,混合完全后形成 M 溶液。将含有 0.3 mg/L Fe³⁺ 离子的溶液 2 mL、硝酸 2 mL、蒸馏水缓慢滴入到 20 mL 乙醇溶液中,完全混合配成 N 溶液。将 N 溶液以 2 滴/s 速度缓慢滴到 M 溶液中并强烈搅拌,滴加完成后继续持续搅拌 30 min,得到 Z 溶胶。将 Z 溶胶陈化 12 h,于 100 ℃ 下干燥 8 h 后研磨粉末,将该粉末在 450 ℃ 马弗炉中焙烧 2 h,自然冷却至室温,制备出改性的二氧化钛粉末。

1.3 试验方法

混凝试验:室温下向烧杯中移取 1 L 垃圾渗滤液,加入聚合氯化铝(PAC),用硫酸和 NaOH 溶液调节垃圾渗滤液的 pH 值,使用 MY3000-6A 型混凝试验搅拌机在 140 r/min 转速下搅拌 15 min。静置,取上清液分析。

光催化氧化试验:移取经混凝试验处理过的垃圾渗滤液上清液 200 mL 于自制的微型光催化反应器中(图 1),通过调节反应器中溶液的 pH 值、TiO₂ 量、紫外灯功率、照射时间,对垃圾渗滤液进行光催化氧化处理,反应结束后,静置,取其上清液分析。

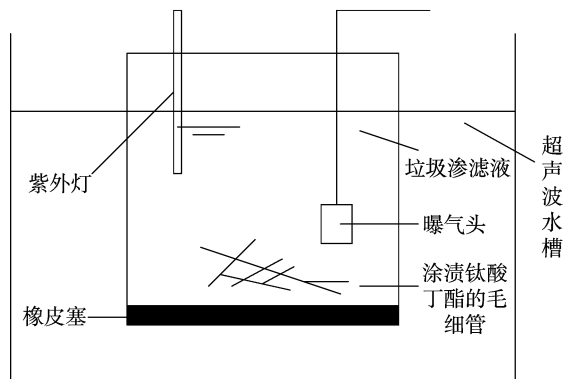


图1 试验装置

收稿日期:2014-03-28

作者简介:范琳清(1988—),女,安徽砀山人,硕士研究生,主要从事环境监测研究。E-mail:fanlinqing1@163.com。

通信作者:朱英存,副教授,主要从事环境监测研究。E-mail:13862091993@163.com。

1.4 分析方法

采用标准分析方法分析 COD、氨氮^[14]。去除率计算方法如下:

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为去除率; C_1 为处理前浓度; C_2 为处理后浓度。

2 结果与分析

2.1 混凝试验

2.1.1 PAC 投加量对污染物去除率的影响 室温下取 6 只烧杯, 分别向其中移取 1 L 垃圾渗滤液, PAC 用量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g, 采用硫酸和 NaOH 溶液调节垃圾渗滤液的 pH 值, 在 140 r/min 转速下搅拌 15 min, 静置, 取其上清液分析, 结果如图 2 所示。当 PAC 用量为 1.0 g 时, COD、氨氮去除率达到最大, 分别为 48.33%、11.04%; 当 PAC 用量大于 1.0 g 时, 污染物去除率略有下降, 原因是 PAC 是高分子物质, 入水后形成聚合阳离子, 容易吸附胶粒和悬浮物, 过量的 PAC 会对胶粒产生保护作用, 使胶体不易沉淀^[15]。因此本研究中 PAC 最佳用量为 1.0 g/L。

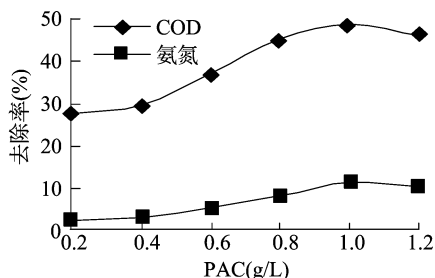


图2 PAC投加量对污染物去除率的影响

2.1.2 pH 值对污染物去除率的影响 控制 PAC 用量为 1.0 g/L, 用硫酸和 NaOH 溶液分别调节各瓶中垃圾渗滤液的 pH 值为 4、5、6、7、8、9, 在 140 r/min 转速下搅拌 15 min, 结果见图 3。pH 值对于去除 COD 和氨氮有很大影响, 当 pH 值为 6 时 COD 和氨氮去除率达到最大, 分别为 48.96%、14.56%。其原因是, Al^{3+} 的水解产物随着溶液 pH 值的变化而变化, 当 pH 值增加时 Al^{3+} 水解为 $Al(OH)_3$, 容易吸附胶粒其沉淀; 当 pH 值过大时 Al^{3+} 水解为 $Al(OH)_4^-$, 使絮体沉降受到影响。因此本研究采用的最佳混凝 pH 值为 6。

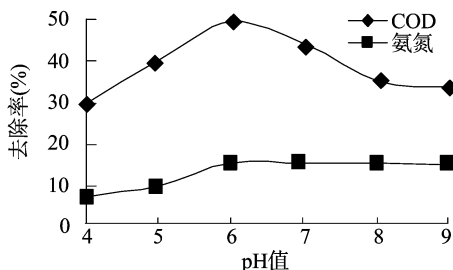


图3 pH值对污染物去除率的影响

2.1.3 搅拌强度对污染物去除率的影响 控制 PAC 用量为 1.0 g/L, 混凝 pH 值为 6, 搅拌时间为 15 min, 考察搅拌机的搅拌强度对污染物去除率的影响。由图 4 可见, 随着搅拌强度的增大, COD 和氨氮的去除率增加, 当搅拌强度为 150 r/min 时, COD 和氨氮的去除率达到最大, 所以本研究采

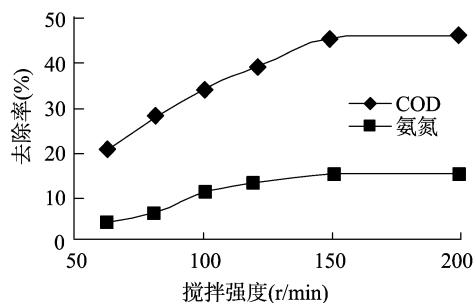


图4 搅拌强度对污染物去除率的影响

用 150 r/min 作为最佳搅拌强度。

2.1.4 混凝时间对污染物去除率的影响 控制 PAC 用量为 1.0 g/L, 混凝 pH 值为 6, 搅拌强度为 150 r/min, 考察混凝时间对污染物去除率的影响。由图 5 可见, 在一定范围内, COD 和氨氮去除率随着混凝时间的增加而增大, 当混凝时间为 15 min 时, COD 和氨氮去除率达到最大, 所以本研究选用 15 min 为最佳混凝时间。

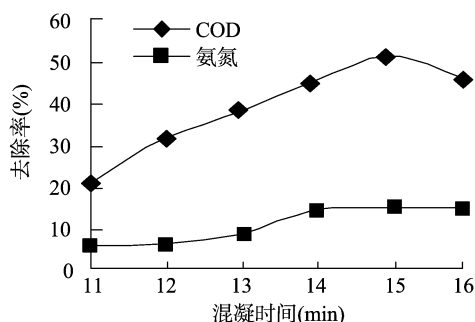


图5 混凝时间对污染物去除率的影响

2.2 紫外光催化氧化试验

2.2.1 催化剂用量对污染物去除率的影响 移取经最佳混凝条件下处理后的上清液 200 mL 于自制的微型光催化反应器中, 调节反应器中溶液的 pH 值为 7, 加入 30% H_2O_2 5 mL, 开启紫外灯照射一定时间, 改变 TiO_2 用量, 进行催化氧化处理。由图 6 可见, 当 TiO_2 用量为 0.3 g/L 时, COD 和氨氮的去除率较好, 分别为 78.80%、54.58%。因为 TiO_2 的比表面积很大, 容易吸附垃圾渗滤液中的有机物, 使其被氧化, 同时 Fe^{3+} 也能氧化有机物; 当 TiO_2 用量过大时, TiO_2 粉末容易分散到体系中, 使体系透光率下降, 光催化效率反而下降。因此, 本研究选择的 TiO_2 投加量为 0.3 g/L。

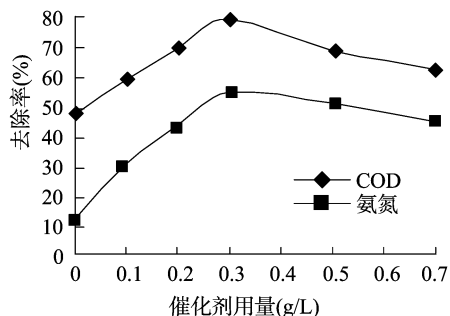


图6 催化剂的量对污染物去除率的影响

2.2.2 紫外灯功率对污染物去除率的影响 控制 TiO_2 用量为 0.3 g/L, 分别用 0、4、8、18、25、30 W 紫外灯照射, 试验结果

见图 7。随着紫外灯功率增大, COD 和氨氮的去除率也逐渐增大, 当紫外灯功率为 25 W 时, 去除率达到最大。原因是紫外灯功率增大时, 催化剂吸收更多的辐射能, 使更多的 $\cdot\text{OH}$ 和空穴(H^+)生成, 有利于 COD 和氨氮的去除。因此本研究选择的紫外灯功率为 25 W。

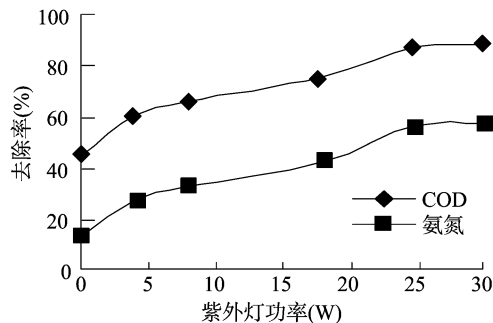


图7 紫外灯功率对污染物去除率的影响

2.2.3 反应时间对污染物去除率的影响 使用 0.3 g/L TiO_2 催化, 30% H_2O_2 5 mL, 调节垃圾渗滤液的 pH 值为 7, 用 25 W 紫外灯照射, 同时曝气, 反应时间分别为 15、30、60、90、120、150 min, 试验结果见图 8。随着反应时间延长, COD 和氨氮的去除率增大, 反应时间为 120 min 时污染物去除率最大。反应时间的增加使催化剂吸附垃圾渗滤液中更多有机物, 抑制了 $\text{h}^+ - \text{e}^-$ 的复合, 提高了光催化效率, COD 和氨氮被去除。本研究选择 120 min 为最佳反应时间。

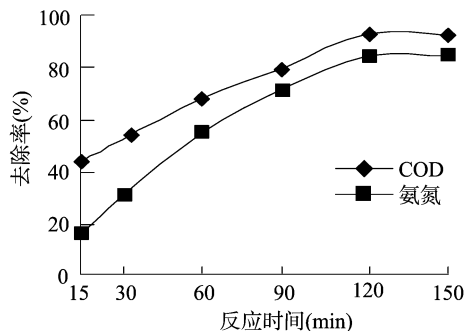


图8 反应时间对污染物去除率的影响

2.2.4 pH 值对污染物去除率的影响 改变垃圾渗滤液的 pH 值, 对垃圾渗滤液进行催化氧化处理。由图 9 可见, pH 值对污染物去除率的影响很大, 在偏酸性或偏碱性条件下, COD 去除率较高, 在酸性条件下容易生成 $\cdot\text{OH}$, 并且容易与被吸附的 O_2^- 结合形成 H_2O_2 , 提高了光催化效率; 在碱性条件下, TiO_2 表面带负电荷, 有利于空穴转移到 TiO_2 表面上, 减少了电子空穴对的复合概率, 有利于去除 COD。氨氮去除率随着 pH 值的增加而提高, 在碱性条件下 NH_4^+ 会转变为 NH_3 从而被热解。本研究选择的最佳 pH 值为 11。

2.3 几种处理方法的比较

在上述最优条件下, 分别用混凝法、光催化氧化法、混凝-光催化氧化法对垃圾渗滤液进行处理。由图 10 可见, 采用单一的混凝法和光催化氧化法对垃圾渗滤液进行处理, COD 去除率分别为 51.02%、82.70%, 氨氮去除率分别为 14.02%、74.32%。采用混凝-光催化氧化法进行处理, COD 去除率为 98.36%, 氨氮去除率为 89.96%。因此, 混凝-光

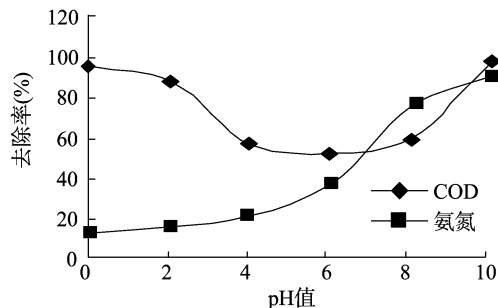


图9 pH 值对污染物去除率的影响

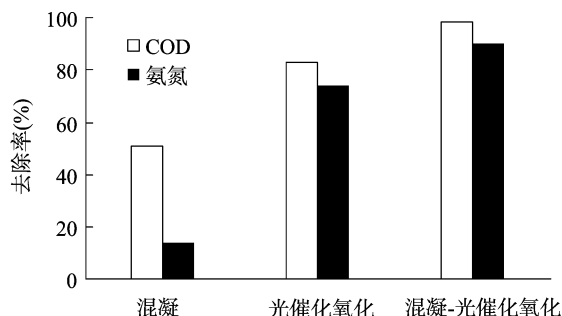


图10 不同处理方法对污染物去除率的影响

催化氧化法联合处理对垃圾渗滤液 COD 和氨氮的处理效果最好。

3 结论

混凝试验表明, PAC 投加量和 pH 值对垃圾渗滤液中污染物去除率的影响很大。当 PAC 投加量为 1.0 g/L、pH 值为 6、搅拌速度为 150 r/min、搅拌时间为 15 min 时, 混凝效果较好, COD 和氨氮的去除率分别为 51.02%、14.02%。光催化试验表明, 当 TiO_2 投加量为 0.3 g/L、紫外灯功率为 25 W、反应时间为 120 min、pH 值为 11 时, COD、氨氮的去除效果较好。单独的混凝处理对垃圾渗滤液的处理效果不太显著, 但是经混凝- TiO_2 光催化氧化组合工艺处理后, 处理结果较好, COD 和氨氮的去除率分别达到 98.36%、89.96%。

参考文献:

- [1] 陈旭变, 李 军. 垃圾渗滤液的处理现状及新技术分析[J]. 给水排水, 2009, 35(增刊 1): 30-34.
- [2] 刘 松, 向唯岸, 杨立群. 改性沸石吸附处理垃圾渗滤液的研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(10): 28-30.
- [3] 陆洪宇, 马文成, 张 梁, 等. 曝气生物滤池深度处理混合印染废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2409-2413.
- [4] 朱兆连, 孙 敏, 王海玲, 等. 垃圾渗滤液的 Fenton 氧化预处理研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(10): 2484-2488.
- [5] 陈 胜, 孙德智, 陈桂霞, 等. 移动床生物膜法处理垃圾渗滤液 COD 降解动力学[J]. 化工学报, 2007, 58(3): 733-738.
- [6] 汪太明, 孟凡生, 王业耀, 等. 回灌法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(3): 13-15.
- [7] 吴 荻, 熊向阳, 孙蔚旻, 等. 三级稳定塘在垃圾渗滤液处理系统后续处理中的应用[J]. 信阳农业高等专科学校学报, 2005, 15(1): 33-35.

赵亚洲,李景壮,席培宇,等. 螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性[J]. 江苏农业科学,2015,43(1):359-361.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.118

螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性

赵亚洲^{1,2}, 李景壮², 席培宇^{2,3}, 段亚玲², 陈 恺², 谭 红², 何锦林²

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州省分析测试研究院, 贵州贵阳 550002;

3. 贵州科学院生物研究所, 贵州贵阳 550009)

摘要:研究螺螨酯在 3 种不同土壤中的淋溶特性,为该药的环境风险提供数据支持。采用薄层层析法进行土壤中淋溶试验,高效液相色谱测定螺螨酯在土壤中的含量,并评价螺螨酯在 3 种土壤中的迁移能力及其风险性。结果表明,螺螨酯在 3 种土壤薄层板中主要分布在 0~6 cm 土壤层中,比移值 R_f 均为 0.08。螺螨酯在黄壤、水稻土、石灰土中的移动能力均为不移动。在正常条件下,很难通过淋溶作用进入地下水而造成地下水污染,反而比较容易通过吸附作用吸附在土壤中,对土壤环境可能存在一定的风险性。

关键词:淋溶;螺螨酯;土壤;薄层层析法;高效液相色谱;比移值 R_f

中图分类号: TQ450.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)01-0359-03

我国人口众多,可耕作面积小,以占世界 7% 的耕地面积养活世界 22% 的人口^[1],其中农药的作用功不可没,每年挽救的粮食都可以占粮食总量的 7% 左右^[2]。农药在对粮食作出贡献的同时,在环境中的残留量也越来越大,而土壤是农药在环境中的“贮藏库”,也是向水、大气等其他环境介质转移的“集散地”。农药在土壤中的吸附和淋溶特性决定了其在土壤中的迁移性,是评价其环境行为的重要指标,特别与其对地下水污染的风险密切相关,因而研究农药在土壤中的淋溶及迁移规律对地下水农药污染的防治具有重要意义。农药本身的理化性质及土壤特性是决定其在土壤中的吸附性和淋溶性的重要因素,通常以比移值 R_f 来评价农药在土壤中的移动性能。

螺螨酯(spirodiclofen)是一种新型广谱杀菌剂,在防治螨虫方面有很好的药效,但同时会在土壤、水等环境中残留。目前对螺螨酯的关注主要在与其它农药混用的增效、作物及土壤与甘蔗中的残留检测等方面^[3-6],但对其在环境中的迁移规律研究甚少。贵州省是典型的喀斯特地貌,主要特征就是岩石裸露、水土流失严重、耕地土层单薄,这种特殊的地理环

境使得农药更容易进入地下水而引起污染^[7]。为了解该农药施入农田后通过淋溶作用随水垂直向下移动的能力,本研究通过室内模拟,研究了螺螨酯在 3 种土壤中的淋溶特性,为综合评价其环境安全性提供了科学依据,对改善贵州省作物田间管理、科学使用农药、降低环境污染、保护生态环境具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),配有 DAD 检测器、自动进样器、化学工作站和 Thermo ODS HY-PERSIL(100 mm×4.6 mm,5 μm);循环水式真空泵/旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);BS300S-WE1 型电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司,0.1 mg];移液枪(Thermo Electron)、层析板、铺板器以及常规实验室设备。

98.5% 螺螨酯标准品(国家农药质检中心,北京);乙腈(色谱级,德国 Merck 公司)。

1.2 试验材料

本试验以黄壤、石灰土、水稻土作为供试土壤,其中黄壤采于贵州省清镇市中八茶园;水稻土采于贵州省平坝县稻田;石灰土采于贵州省关岭县花江旱地。土壤样品采集后,摊成 2 cm 厚的薄层,间断地压碎、翻拌,拣出碎石、砂砾及植物残体等杂质,置于室温自然晾干后,磨碎过 2 mm 筛,室温保存备用。土壤的理化性质见表 1。

收稿日期:2014-04-10

基金项目:国际合作项目(编号:2011DFB41640)。

作者简介:赵亚洲(1989—),男,陕西渭南人,硕士研究生,研究方向为环境毒理。E-mail:zhao-yazhou-1234@163.com。

通信作者:段亚玲,硕士,工程师,研究方向为农药安全评价研究。

E-mail:duanyaling2006@163.com。

[8]冯 斐,周文斌,吴 婷,等. 厌氧 MBR 处理垃圾渗滤液的实验研究[J]. 工业水处理,2012,32(9):38-40.

[9]熊小京,冯喆文. 垃圾渗滤液厌氧 BF/好氧 MBR 工艺的脱氮特性[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2008,29(1):68-71.

[10]陈中颖,余 刚,张彭义,等. SiO₂ 纳米粉掺杂对薄膜光催化剂结构和活性的影响[J]. 环境科学,2002,23(6):40-44.

[11]童 新,王军辉. 纳米 TiO₂ 光催化氧化去除水中痕量双氯芬酸的研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(8):53-57.

[12]Kim Y C, Lee K H, Sasaki S, et al. Photocatalytic sensor for chemi-

cal oxygen demand determination based on oxygen electrode[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(14):3379-3382.

[13]邢丽贞,冯 雷,陈华东,等. TiO₂ 光催化氧化技术在水处理中的研究进展[J]. 山东建筑大学学报,2007,22(6):551-556.

[14]《水和废水检测分析方法指南》编委会. 水和废水检测分析方法指南[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:279-281.

[15]郑淑平,李亚静,孙力平. 聚合氯化铝与粉末活性炭联合强化混凝处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报,2013,7(7):2443-2446.