

武汉流芳垃圾填埋场垃圾渗滤液的氨吹脱研究

王 军¹, 罗亚田², 张波兰¹, 曾庆福¹

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073; 2 武汉理工大学 资环学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 研究武汉市流芳垃圾填埋场渗滤液利用石灰调节 PH 后铵氮、碱度等值随时间、PH 的变化规律, 为渗滤液的吹脱工艺设计提供一定的参考。

关键词: 渗滤液; 吹脱; 铵氮; 碱度 PH

中图分类号: X131.2

文献标识码: B

文章编号: 1009 - 5160 (2002) 05 - 0058 - 05

1 前言

卫生填埋被认为是目前国内外广泛处置城市垃圾的一种有效方法, 而填埋场产生的渗滤液在目前还没有彻底行之有效的根治方法。填埋场产生的渗滤液的水质情况会随着地理位置、气候、填埋物种类、填埋密度等因素的变化而变化。特别值得注意的是对于同一填埋场, 其产生的渗滤液水质会随着其填埋的时间(年龄)而变化。对于使用 5 年以上的中老年填埋场而言, 渗滤液具有 pH 值较高, 一般大于 7.5, 可生化性较差, $B/C < 0.1$, 铵氮 $> 1000 \text{ mg/l}$ 等特点, 而对于年龄小于 5 年的填埋场而言, 情况正好相反^[1]。特别是其中的随着年龄增长, 铵氮值逐步偏高的问题未引起足够的认识, 在污水处理中出现生化处理去除营养物的效率不高, 二沉池翻泥等现象时有发生。垃圾渗滤液中高浓度的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量, 不仅加重了受纳水体的污染程度与性质, 且过低的 C/N 比也给其处理工艺的选择带来了困难^[2]。

鉴于晚期渗滤液营养比例失调的问题, 对进生化处理系统的渗滤液进行氨吹脱调整 C/N 比是预处理脱氮的主要目的。预处理脱氮对于中、晚期渗滤液尤为重要。根据污水中总氮浓度的高低、铵化合物的组分不同, 工程上常见的几种脱氮方法有: 微生物法、氨吹脱(气提)法、折点加氯法、离子交换法、土地处理法等。但对于高铵氮的垃圾渗滤液, 较为经济、有效的方法为空气吹脱法。而且渗滤液经氨吹脱后, 不仅脱掉了大量的游离氨, 还去除了部分苯酚、氰化物、硫化物及其他难生化的、对生化有抑制作用的、毒性大的挥发性物质, 对后续生化处理极为有利^[3]。

本研究以武汉市流芳垃圾填埋场的渗滤液为对象, 详细研究了 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除过程中, pH 值、碱度等的变化规律, 为流芳垃圾填埋场的渗滤液的治理提供了理论依据。

2 填埋场概况

武汉市流芳垃圾填埋场是武汉市目前较大的垃圾填埋场之一, 1995 年开始填埋, 填埋场占地 14.7 hm^2 , 设计填埋垃圾 800 t/d , 渗滤液产生量 300 t/d 。垃圾渗滤液的处理量设计能力为 $300 \text{ m}^3/\text{d}$, 主体工艺为三级氧化塘法, 填埋初期渗滤液可生化性较好 ($B/C \geq 0.5$), 故该工程处理出水水质基本达标。但随着填埋时间的延续可生化性大大降低 ($B/C \leq 0.2$), 原有的处理工艺已难以适应污水处理的要求。因此需对原有处理工艺进行了改进。其现在水质情况数据如下表 1。

表 1 水质情况		
水质参数	单位	范围
COD _{Cr}	mg/l	2024 ~ 4998
BOD ₅	mg/l	442.62 ~ 849.66
PH	mg/l	7.17 ~ 8.6
色度	倍	1024 ~ 2048
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	mg/l	649 ~ 1233

3 吹脱原理

吹脱过程实际上是一个废水对所吹脱物质的吸收与解吸的动态平衡过程, 当吸收速率等于解吸速率时,

收稿日期: 2002-08-26

作者简介: 王军 (1975—), 男, 工程师, 现在武汉理工大学攻读硕士学位, 研究方向: 高度有机废水的研究。

基金项目: 武汉科技学院基金项目资助 (2002 年度)。

水中的气体浓度不再变化,气液平衡是吸收或解吸所达到的极限。根据亨利定理,对于稀溶液,当气液达到平衡时,气体组分在液体中的浓度与其液面上的分压成正比^[3]。即

$$C = P_{\text{分}} / E \quad (1.1)$$

式中, C : 气体在液内的溶解度,以分子分数表示; $P_{\text{分}}$: 气体在液面上的分压; E : 亨利系数。

根据道尔顿分压定理,气体混合物中任一气体的分压,等于该气体在混合气体中的分子分数和混合气体总压力的乘积。即

$$P = Z \cdot P_{\text{总}} \quad (1.2)$$

式中, Z : 某气体在混合气体中的分子分数; $P_{\text{总}}$: 混合气体的总压力。

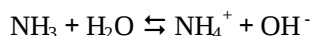
结合上两式得:

$$Z = P_{\text{分}} / P_{\text{总}} = EC / P_{\text{总}} = KC \quad (K = E / P_{\text{总}}) \quad (1.3)$$

当液面上的操作压力维持不变时, $P_{\text{总}}$ 为定值,对于一定的溶解气体, E 是常数,故 K 为常数。

对于渗滤液而言,在一定的 PH 值下, NH_3 在废水中的溶解度主要取决于温度和 NH_3 在液面上的分压。

另外, NH_3 溶解在水中呈下列反应:



NH_3 在上述含氮组分中的质量分数为:

$$w_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] / \{ [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \}$$

反应的平衡常数为 K_b

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$$

以水的溶度积关系 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 代入,得

$$w_{\text{NH}_3} = 1 / \{ 1 + K_b [\text{H}^+] / K_w \}$$

K_b 及 K_w 均为温度的函数,但 K_b 受温度的影响较大,总的来分析, NH_3 的质量分数主要受 $[\text{H}^+]$ 的影响,即受水的 PH 值的影响。

故除去废水中的 NH_4^+ 及 NH_3 有如下几种方法: 1、在液面上气体分压不变的条件下,升高水温; 2、在一定温度下,尽量减少该气体在液面上的分压,通过不断鼓入新鲜空气或采用制造真空条件实现; 3、调节废水的 PH 值,打破平衡。

4 材料与方法

4.1 仪器、吹脱装置

仪器: Barnstead/Thermolyne 纯水仪, D8992—33 型, 美国

KQ—250B 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司

PHS—25 型 PH 计, 上海精科雷磁

JH—12 型 COD 恒温加热器, 青岛崂山电子仪器总厂

4.2 测定方法

COD_{Cr}: GB 11914—89, 重铬酸盐法

氨氮: GB7478—87, 蒸馏和滴定法

碱度: 电位滴定法

PH 值: GB6920—86, 玻璃电极法

4.3 实验方法

将垃圾渗滤液投加适量石灰, 以 100rpm 的转速搅拌 5 分钟, 然后静沉 15 分钟, 再将上清液移入曝气池进行吹脱, 在室温为 25℃ 时, 控制气水比为 3000^[4], 每 30 分钟取样进行分析测试。分析在固定温度下及固定气水比的情况下氨氮、碱度等值随时间、PH 的变化规律。

5 实验结果与讨论

5.1 石灰用量与 PH 的关系

用石灰调节渗滤液的 PH 值, 石灰用 PH 值的关系见表 2 及图 2:

表 2 石灰用 PH 值的关系

石灰用量 g/100ml	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
PH	8.67	9.1	9.38	9.57	9.59	9.90	10.04	10.37	10.95	12.09	12.21	12.23	12.23	12.29

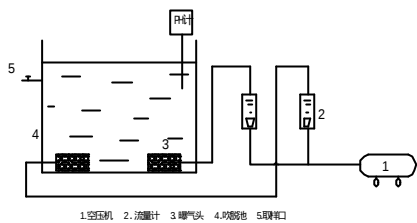


图 1 氨吹脱工艺示意图

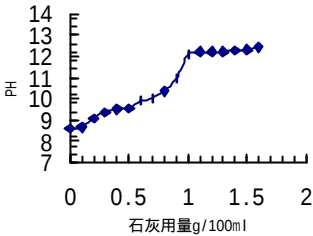


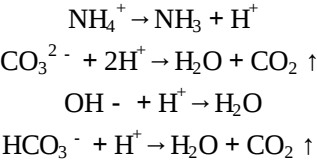
图 2 PH-石灰用量的关系

结果发现当石灰达到 10g/l 时，PH 值上升到 12.2 就基本不再上升。这是由两方面的因素决定的：1、石灰在渗滤液中的溶解趋于饱和，溶解速率降低；2、随着时间的延长，石灰的溶解量逐渐加大，但是此时由于渗滤液中的 OH⁻ 浓度增大，NH₃ 从渗滤液中脱除的动力增大，渗滤液中产生了一定的 H⁺，两者的相互作用使得 PH 值变化不大。所以，在吹脱之前，从经济的角度考虑应选择石灰的加入量为 10g/l。

5.2 吹脱时间与碱度、铵氮、PH 的变化规律

将原渗滤液按 10g/l 的量投加石灰，取上清液进行吹脱。以下是 PH 值为 8.61,COD_{cr} 为 2459mg/l ,铵氮为 1075.88mg/l 的渗滤液在吹脱过程中 PH、铵氮、碱度、COD_{cr} 的变化规律数据（表 3）。

吹脱过程中，存在如下化学反应：



可见随着渗滤液氨氮不断吹脱，整个体系的 PH 值、碱度均呈下降（见图 3、5、6）。

表 3 吹脱时间与碱度、铵氮、PH 的变化规律数据

时间 h	PH	铵氮 (C _N : mg/l)	碱度 (以 CaCO ₃ 计, mg/l)	COD _{cr} mg/l
0	12.43	977.06	4617.88	1223.07
0.5	12.37	868.95	4166.02	1206.54
1	12.24	697.25	3163.00	
1.5	12.12	620.70	2888.83	1156.96
2	11.97	527.59	2620.77	
2.5	11.76	444.83	2471.81	1132.17
3	11.54	283.45	2297.02	
3.5	11.16	231.72	2224.53	1086.79
4	10.80	186.21	2011.01	
4.5	10.55	41.38	1886.88	1084.15
5	10.35	35.69	1777.64	
5.5	10.17	34.38	1715.57	
6	10.06	32.42	1616.26	1003.74
6.5	9.97	30.85	1489.64	
7	9.84	28.17	1137.09	987.39

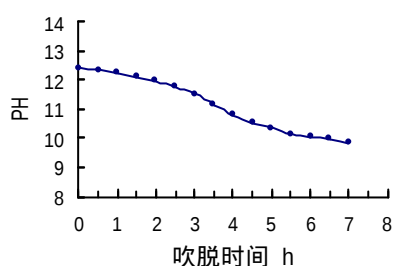


图3: PH—吹脱时间的关系

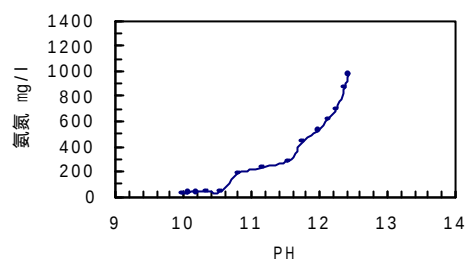


图4 PH - 铵氮的关系

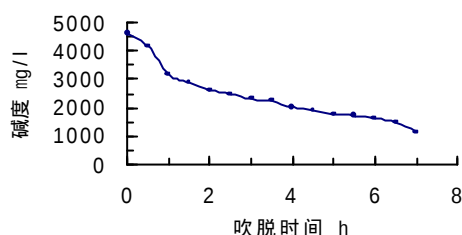


图5 吹脱时间-碱度的关系

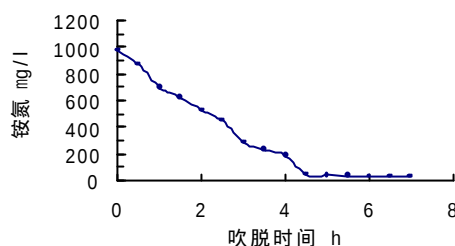


图6 吹脱时间-铵氮的关系

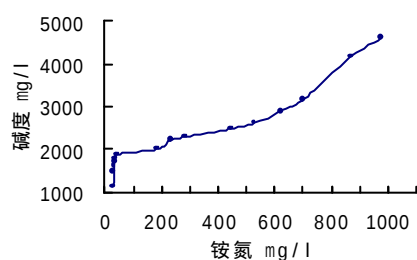


图7 碱度-铵氮的关系

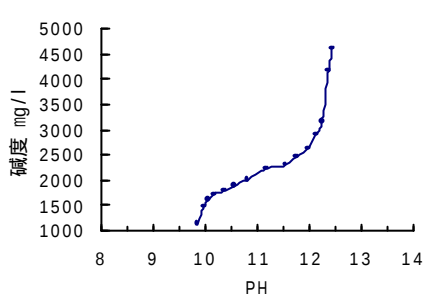


图8 PH-碱度的关系

研究发现在吹脱开始的一段时间内,其PH值存在一个突降过程,即 dPH/dt 很大。当PH值调节至12.5时,其PH变化规律(见图3)为:1~2小时内,PH值下降缓慢。在这个过程中,是吹脱氨氮速率最大的时间段(见图4、6), H^+ 产生的绝对量最多,碱度下降最快的阶段(见图5、8),PH理应下降最快的时间段。但是,产生的 H^+ 都被 OH^- 中和,同时,未溶解的石灰会因为 OH^- 的降低又不断溶解。在这两者的共同作用下,使得开始两个小时内的PH下降缓慢;2~4小时内PH下降迅速。在2小时时,吹脱体系的PH在12以上,吹脱动力较高,渗滤液中仅有 OH^- 碱度,体系的缓冲能力低,此时渗滤液中的石灰已全部溶解完全,吹脱产生的 H^+ 和水中的 OH^- 作用,使得体系的 OH^- 迅速下降;4小时以后,PH下降又趋于平缓,这是由于体系的PH值已降至12.5左右,铵氮也下降至200以内,导致浓度梯度与吹脱动力下降,吹脱效率降低, H^+ 产生量少,同时由于此时体系的缓冲能力加强,这使得PH下降又趋于缓慢。

从图5可见,在前四小时,氨氮的吹脱速率最大,去除效果最明显,之后铵氮去除效率非常低。

从图7可见,在4小时时,氨氮降至186.21mg/l,碱度达2011mg/l。该铵氮值完全可在后续生物处理过程中利用硝化和反硝化工艺予以去除。该碱度在进行PH值调节后也能满足生物处理对碱度的要求^[5]。同时发现铵氮和碱度在不同阶段,存在一定的直线关系,1~2小时和2~4小时铵氮和碱度对应关系的斜率不同,这点同有关文献不同,具体原因有待进一步分析。

另外,在不调节PH直接进行吹脱,发现在1小时之内,PH从8.61上升至9.27,然后,PH基本保持不变。这可能是在吹脱前期,吹脱实质是吹脱 CO_2 与酸性溶解的挥发性有机物^[6]。吹脱过程中的 COD_{Cr} 降低也证实了这种解释。

6 结论

(1) 石灰调节 PH 值时,石灰用量为 10g/l 时,PH 可调节至 12 以上,之后随着石灰用量的增加 PH 上升非常缓慢,故石灰调节最佳用量为 10g/l。

(2) 氨吹脱过程中,在 2~4 小时内,PH 下降非常明显;在前 4 小时,铵氮去除比较完全,之后,去除率较低。故选择吹脱时间为 4h。

参考文献:

- [1] Wang B Z,et al. Apilot scale study on the treatment of high strength scanitary landfill leachate[J].European Water Pollut Control,1997,7(6):33~40.
- [2] 夏素兰,周勇,等.城市垃圾渗滤液氨氮吹脱研究[J].环境科学与技术,2000,(3):26~29.
- [3] 高廷耀.环境工程[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [4] 吴方同,苏秋霞,等.吹脱法去除城市垃圾填埋场渗滤液中的氨氮[J].给水排水,2001,(6):20~24.
- [5] 张望军,王国生.序批式活性污泥法处理城市垃圾填埋场渗滤液的实验研究[J].湖南大学学报,1995(6):115~120.
- [6] 沈耀良,王宝贞,等.吹脱法去除渗滤液中的氨动力学及机理[J].工业水处理,1996,(2):67~70.

Study on Ammonia Stripping of the Wuhan Liufang Landfill Leachate

WANG Jun¹, LUO Ya - tian², ZHANG Bo - lan¹, ZENG Qing - fu¹

(1 The Research Centre of Environmental Science,Wuhan Institute of Science and Technology,Hubei Wuhan 430073,China;

2 The School of Resource and Environmental Engineering,Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430070,China)

Abstract : Study on the change rules of the NH_4^+-N and aklalinity with PH and stripping time of the Wuhan Liufang landfill leachate which adjusted to enhance the PH by lime,the study can afford some reference for the stripping technics design of the landfill leachate.

Key Words : Leachate ; Stripping ; NH_4^+-N ; Aaklalinity ; PH