

化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮

赵庆良

李湘中

(哈尔滨建筑大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090) (香港理工大学土木与结构工程系)

摘要 为了有效地去除垃圾渗滤液中高浓度的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 而避免传统吹脱法造成吹脱塔内的碳酸盐结垢问题, 探讨了采用化学药剂诸如 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 MgO 和 H_3PO_4 使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 生成磷酸铵镁的化学沉淀去除法。小试研究结果表明, 当垃圾渗滤液中投加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 而使 $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ 的比例为 1 : 1 : 1 时, 在最佳 pH 为 8.5 ~ 9.0 的条件下原垃圾液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 可由 5618mg/L 降低到 65mg/L; 另外 2 种药剂 MgO 和 85% 的 H_3PO_4 不如前者有效, 在同等条件下只能使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 由 5404mg/L 降低到 1688mg/L。

关键词 垃圾渗滤液, 氨氮, 沉淀, 磷酸铵镁。

Ammonia-nitrogen Removal from Landfill Leachate by Chemical Precipitation

Zhao Qingliang

(School of Municipal & Environ. Eng., Harbin University of Civil Engineering & Architecture, Harbin 150090, China)

Li Xiangzhong

(Department of Civil & Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract To remove efficiently high strength of ammonia-nitrogen from landfill leachate and to avoid carbonate scaling problems in a conventional air-stripping tower, a lab-scale study was conducted to precipitate the ammonia-nitrogen in the form of magnesium ammonium phosphate by applying such chemicals as $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ or MgO and 85% H_3PO_4 with different stoichiometric ratios. The experimental results demonstrated that $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was effectively removed from initial 5618mg/L down to final 65mg/L when the ratio of $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ was controlled at 1 : 1 : 1 by using analytical grade chemicals of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, with the optimal pH for the precipitation about 8.5 ~ 9.0. The other two chemicals of MgO and 85% H_3PO_4 were also tested and found to be not as efficient as $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ to precipitate $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, which removed $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ from initial 5404mg/L only down to final 1688mg/L at the same experimental conditions.

Keywords landfill leachate, ammonia-nitrogen, precipitation, magnesium ammonium phosphate.

卫生填埋是目前世界范围内垃圾处理的主要方式^[1~4]。已有研究表明, 采用磷酸铵镁沉淀法可有效地去除各种废水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[5~9], 其费用消耗与城市污水的硝化与反硝化处理接近^[9], 和吹脱法接近或略高出 20%^[6]。本研究的目的就是考察磷酸铵镁沉淀法用于去除垃圾渗滤液中高浓度 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的性能状况。

1 试验设施与方法

试验垃圾渗滤液取自香港新界西 (WENT) 卫生填埋场, 放冷藏室待试。试验装置为 500ml 的烧杯并附有磁力搅拌装置和 pH 自动检测计。分析纯化学药剂诸如 $\text{MgCl}_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 或 MgO 和 85% 的 H_3PO_4 分别直接加入烧杯中垃圾渗滤液样品内使之与其中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 反应生成磷酸铵镁的化学沉淀, 反应进行 15min, 由恒定的 pH 读数可知反应达到平衡状态。反应结束后, 使烧杯中的样品沉淀 15min 并取上清液分析 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度。采用 10mol/L NaOH 调整烧杯内样品的 pH 值并测定不同 pH 条件下沉淀上清液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度。试验指标如 pH 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度均采用离子分析仪 (Orion EA940 型) 测定, COD、BOD₅、挥发性脂肪酸 (VFA)、总悬浮固

赵庆良: 男, 35 岁, 博士, 副教授

收稿日期: 1998-10-17

体(TSS)、挥发性悬浮固体(VSS)、总溶解性固体(TDS)和无机总溶解性固体(FDS)等均按标准法测定^[10].

2 试验结果与讨论

2.1 垃圾渗滤液的特性

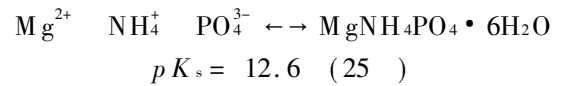
填埋场自 1993-11 投入运行以来主要用于处理城市生活垃圾, 目前处于甲烷发酵阶段^[11], 垃圾渗滤液的产量约为 40m³/d, 溶解性 COD 为 6000~7000mg/L, BOD₅/COD 比值仅为 0.22, NH₄⁺-N 浓度却高达 5000mg/L 左右, 并且具有较高的电导率和碱度(表 1). 显然, 该垃圾渗滤液不能直接用于生物处理, 有研究已经证实了高浓度 NH₄⁺-N 对微生物具有较强的抑制作用^[12].

表 1 试验用垃圾渗滤液的特性/mg·L⁻¹

参数	数值	参数	数值
色度/Hazen	7800	Cl ⁻	3032
气味	略带氨味	VFA	420
pH	8.22	K	3920
电导率 /μmbo·cm ⁻¹	37000	Na	2505
浊度/NTU	4100	Ca	13.7
总 COD	7511	Mg	93
溶解性 COD	6508	Fe	3.811
BOD ₅	1436	Mn	0.182
TSS	784	Ni	0.365
VSS	654	Cu	0.120
TDS	12352	Zn	1.155
FDS	9420	Cr	0.553
NH ₄ ⁺ -N	5000	Cd	0.103
总 PO ₄ ³⁻ -P	16.3	Pd	未检出
碱度(CaCO ₃)	13195		(< 0.01)

2.2 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中 NH₄⁺-N

磷酸氨镁MgNH₄PO₄·6H₂O在 0 时的溶解度仅有 0.023g/100ml, 其生成反应式如下:



由于MgNH₄PO₄·6H₂O的分子量为 245, 从理论上讲每去除 1g NH₄⁺-N 就应生成 17.5g MgNH₄PO₄·6H₂O. 因为磷酸氨镁中含有与土壤施肥相似的组成成分 N、P 和 Mg, 故该产物可作为堆肥、花园土壤或干污泥的添加剂^[7], 或

用作结构制品的阻火剂^[13].

从 MgNH₄PO₄·6H₂O 的生成式中可知, Mg²⁺ NH₄⁺ PO₄³⁻ 的投配比应为 1 1 1, 但由于垃圾液的成分比较复杂, 首先固定 Mg²⁺ NH₄⁺ 为 1 1 而改变 PO₄³⁻ (Na₂HPO₄·12H₂O) 的投加量, 再固定 NH₄⁺ PO₄³⁻ 为 1 1 而改变 Mg²⁺ (MgCl₂·6H₂O) 的投加量, 试验结果见图 1 和图 2. 可以看出, 当 Mg²⁺ NH₄⁺ PO₄³⁻ 的投配比在 1 1 1 时, NH₄⁺-N 浓度由原来的 5618mg/L 降低到 172mg/L, 过量投加 10% 的 Mg²⁺ 或 PO₄³⁻ 可进一步降低 NH₄⁺-N 浓度分别到 112mg/L 和 158mg/L, 再多投加 Mg²⁺ 或 PO₄³⁻ 不能再进一步去除残存的 NH₄⁺-N, 所以可按 Mg²⁺ NH₄⁺ PO₄³⁻ 为 1 1 1 的比例投加.

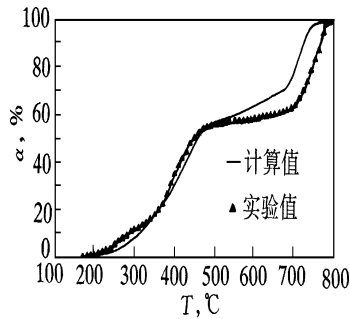


图 1 改变 PO₄³⁻ 投加比例时垃圾液中
剩余 NH₄⁺-N 浓度及 pH 值的变化(Mg²⁺ NH₄⁺ 为
1 1, 药剂为 MgCl₂·6H₂O 和 Na₂HPO₄·12H₂O)

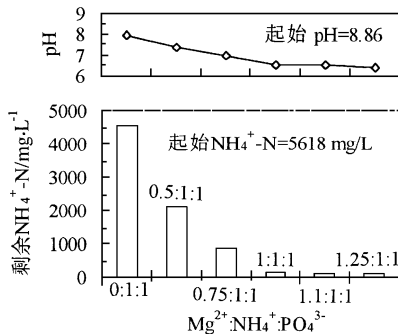


图 2 改变 Mg²⁺ 投加比例时垃圾液中
剩余 NH₄⁺-N 浓度及 pH 值的变化(NH₄⁺ PO₄³⁻ 为
1 1, 药剂为 MgCl₂·6H₂O 和 Na₂HPO₄·12H₂O)

在 Mg²⁺ NH₄⁺ PO₄³⁻ 的比例为 1 1 1 的

条件下, 进一步确定生成沉淀的最佳 pH 值, 各 pH 值条件下沉淀上清液中剩余 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度和为达到此 pH 值所消耗的 10mol/L NaOH 的体积见图 3. 由图 3 可以看出, 向烧杯中投加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 后, pH 值由原垃圾液的 8.86 降低到 6.74, 此时沉淀上清液中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度为 210mg/L , 加碱使 pH 提高到 8.64, 剩余 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度可进一步降低至 65mg/L . 由此可知, 该垃圾液中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 沉淀生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的最佳 pH 值在 8.5~9.0 之间.

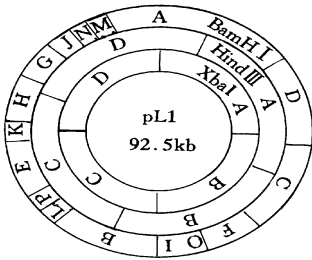


图 3 不同 pH 值条件下垃圾液中剩余 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度的变化
(药剂为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

在 $\text{Mg}^{2+} \text{NH}_4^+ \text{PO}_4^{3-}$ 的比例为 1 1 1 的条件下, 还选择投加另外 2 种化学药剂 MgO 和 85% 的 H_3PO_4 进行试验并寻找沉淀所需的最佳 pH 值, 试验结果见图 4. 可以看出, 向烧杯投加 MgO 和 H_3PO_4 后, pH 值由原垃圾液的 8.10 降低到 5.32, 此时沉淀上清液中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度为 2150mg/L , 加碱使 pH 提高到 8.50, 剩余 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的浓度仍为 1688mg/L , 此时 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的去除率仅为 69%, 这主要归因于 MgO 在水中较低的溶解度.

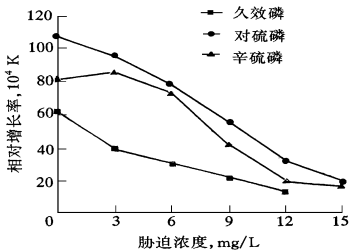


图 4 不同 pH 值条件下垃圾液中剩余 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度的变化
(药剂为 MgO 和 85% 的 H_3PO_4)

3 结论

所研究的垃圾渗滤液具有较低的 BOD_5/COD 值 (0.22), 而 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度却高达 5000mg/L , 采用传统的吹脱技术会造成吹脱塔堵塞、臭味及大气污染等问题. 本研究中采用的化学沉淀法能有效地使垃圾渗滤液中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 可作为堆肥、花园土壤或干污泥的添加剂, 或用作结构制品的阻火剂. 当垃圾渗滤液中投加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 并使 $\text{Mg}^{2+} \text{NH}_4^+ \text{PO}_4^{3-}$ 的比例为 1 1 1 时, 在最佳 pH 值 8.5~9.0 的条件下原垃圾液中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 可由 5618mg/L 降低到 65mg/L , 去除率高达 98% 以上.

参 考 文 献

- 1 Shultz B and Kjeldsen P. Screening of organic matter in leachates from sanitary landfills using gas chromatography combined with mass spectrometry. *Wat. Res.*, 1986, **20**(8): 965~970
- 2 Halling-Sørensen B and Jørgensen S E. The removal of nitrogen compounds from wastewater. London and New York: Elsevier Science Publishers B.V., 1993. 12
- 3 Christensen T H et al. Landfilling of Waste: Leachate. London and New York: Elsevier Science Publishers, 1992. 417~428
- 4 Christensen T H et al. Landfilling of Waste: Leachate. London and New York: Elsevier Science Publishers, 1992. 313~321
- 5 Tünay O et al. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate in industrial wastewaters. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **36**(2~3): 225~228
- 6 Klute R et al. Chemical Water and Wastewater Treatment. Berlin: Springer Verlag, 1994. 457~465
- 7 Siegrist H. Nitrogen removal from digester supernatant - comparison of chemical and biological methods. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, **34**(1~2): 399~406
- 8 Zdybiewska M W and Kula B. Removal of ammonia Nitrogen by the precipitation method, on the example of some selected waste waters. *Wat. Sci. Technol.*, 1991, **24**(7): 229~234.
- 9 Schulze-Rettmer R. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. *Wat. Sci. Technol.*, 1991, **23**: 659~667
- 10 APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (16th ed.). Washington D C: American Public Health Association, 1985
- 11 Henry J G et al. Removal of organics from leachates by anaerobic filter. *Wat. Res.*, 1987, **21**(11): 1395~1399
- 12 Li X Z and Zhao Q L. Inhibition of microbial activity of activated sludge by high strength of ammonia-nitrogen in leachate. Paper presented in 19th IAWQ Biennial International Conference & Inhibition, 21~26 June, 1998, Vancouver, Canada
- 13 Perry D L and Philips S L. Handbook of Inorganic Compounds. USA: CRC Press Inc., 1995. 235