

Ca²⁺对磷酸铵镁沉淀法处理垃圾渗滤液效果的影响

王雅楠 杨军*

(兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃兰州 730070)

摘要 生活垃圾渗滤液中存在大量Ca²⁺,会对磷酸铵镁沉淀法处理渗滤液产生一定影响。通过试验设置渗滤液中不同浓度Ca²⁺,探索其对磷酸铵镁沉淀法降低COD和氨氮效果的影响。结果表明,磷酸铵镁沉淀法对氨氮的去除率从65.12%下降至37.87%,对COD的去除率也从51.90%下降至42.52%。因此,垃圾渗滤液中Ca²⁺的含量会影响Mg²⁺与PO₄³⁻、氨氮结合,降低氨氮和COD的去除率。

关键词 Ca²⁺;磷酸铵镁;化学沉淀法;垃圾渗滤液;处理效果

中图分类号 X799.3;X703 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)09-0163-02

Effect of Ca²⁺ on Landfill Leachate Treatment Efficiency by Ammonium Magnesium Phosphate Precipitation

WANG Ya-nan YANG Jun*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu 730070)

Abstract There is a large amount of Ca²⁺ in leachate of household garbage, and they will have a certain impact on leachate treatment by ammonium magnesium phosphate precipitation. By setting different concentrations of Ca²⁺ in the leachate, a test was conducted to explore the effect of Ca²⁺ on the reduction efficiency of COD and ammonia nitrogen in the leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation method. The results showed that the removal rate of ammonia nitrogen by ammonium magnesium phosphate precipitation method decreased from 65.12% to 37.87%, and the removal rate of COD also decreased from 51.90% to 42.52%. Therefore, the Ca²⁺ content in landfill leachate can affect the binding of Mg²⁺ with PO₄³⁻ and ammonia nitrogen, and reduce the removal rate of ammonia nitrogen and COD.

Key words Ca²⁺;magnesium ammonium phosphate;chemical precipitation;landfill leachate;treatment efficiency

1 背景及目的

1.1 垃圾渗滤液现状

现代城市垃圾的产出量随着城市规模的不断扩大显著增加,垃圾种类繁多且成分也十分复杂。在袁志宇的统计报告中,我国城市垃圾年产量超1.4亿t,并且正在以每年8%~10%的速度增长^[1-2]。固体废弃物的处理处置常见方法一般有卫生填埋、焚烧、堆肥。这些方法中,卫生填埋以其投资少和运行成本低廉的优势最为常用。

兰州市的地形特点是黄河两边为山峰和沟壑,因而卫生填埋就成为了处理兰州市生活垃圾比较理想的方法^[3]。在生活垃圾的填埋过程中,地表水和地下水的浸透、雨水的冲刷淋溶以及微生物的分解作用使垃圾产生具有严重污染性、浓度极高并具有毒害作用的垃圾渗滤液^[4]。在2010年的一份调查报告中显示,我国由城市垃圾填埋所产生的渗滤液的COD高达32.46万t,氨氮也有约3.22万t^[5]。目前,作为一种具有严重污染性的废水,渗滤液处理已经成为当下废水处理项目中的研究热点。

垃圾渗滤液具有组成成分种类繁多、变化范围较广、浓度极高的特点,目前已检测到的有机污染物有63种^[6],故不易被处理,并且会对周围环境及水体产生较大的危害。在降解过程中,渗滤液会经过调整期、过渡期、酸形成期、甲烷形成期和成熟期等5个阶段,其中含有的成分在经过很长一段时间的降解后才能达到稳定,此后的降解速率会更加缓慢。这个过程需要6~15年。

目前,垃圾渗滤液的主要处理方法是生物处理法、土地处理法以及物化处理法^[7]。其他方法也有使用,但以上3种处理方法原理简单、操作方便,更易在实际中应用,因而成为了主流方法。其中,物化处理法针对兰州市生活垃圾渗

滤液BOD₅/COD较低且降水量根据季节变化的特点更为适用。但由于物化处理运行成本较高,故多用于对垃圾渗滤液的预处理或深度处理^[8]。在这些物理化学法中,又分别根据不同的适用条件分为化学混凝法、化学沉淀法、物理吸附法、微波化学法以及氧化剂氧化法。

1.2 磷酸铵镁沉淀法

磷酸铵镁(MAP)俗称为鸟粪石,属于无定型沉淀,微溶于水。磷酸铵镁沉淀法属于化学沉淀法。它是在具备合适条件下的渗滤液中加入Mg²⁺和PO₄³⁻,使其与废水中的氨氮生成磷酸铵镁沉淀物(0℃时其溶解度仅为0.23g/mol),从而减少出水的氨氮^[9]。与传统活性污泥法相比,该方法可以减少49%的污泥体积^[10]。

磷酸铵镁化学法作为一种较为成熟的技术,常与其他技术相结合,可有效去除水中的色度、COD及氨氮。该技术具有反应时间短、材料易得且容易控制等优点,并且生成的磷酸铵镁沉淀物经过一系列提纯处理后可以用作农业肥料。

1.3 Ca²⁺对渗滤液的影响

在垃圾渗滤液中含有十几种金属离子,其中Ca²⁺的含量极高,能达到4300mg/L。在岳秀^[9]对垃圾渗滤液的研究报告中显示,Ca²⁺的浓度也高达2250mg/L。Ca²⁺和PO₄³⁻与氨氮反应会生成磷酸铵钙的白色沉淀,在磷酸铵镁沉淀中Ca²⁺和Mg²⁺存在竞争关系。垃圾渗滤液中大量的Ca²⁺会影响Mg²⁺和PO₄³⁻与氨氮结合。在废水中Ca²⁺与Mg²⁺共存的条件下,PO₄³⁻会优先与Ca²⁺发生化学反应,从而抑制磷酸铵镁结晶反应^[9]。本次试验即设置不同Ca²⁺浓度的渗滤液以探索Ca²⁺对磷酸铵镁沉淀法降低氨氮和COD的影响。

2 材料与方

2.1 试验材料

本次试验所用垃圾渗滤液来自于兰州市皋兰县忠和镇丰泉环保公司填埋场的渗滤液。经过测定,渗滤液COD为

基金项目 兰州市科技计划项目(2016-3-65)。

作者简介 王雅楠(1992-),女,山西洪洞人,在读硕士研究生。研究方向:固体废弃物处置及资源化。

收稿日期 2019-01-11

8 525 mg/L, 氨氮为 350.2 mg/L。另外, 此次试验所需的主要药品分别为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaCl_2$ 。

2.2 试验方法

先通过试验得出氨氮和 COD 的标准曲线, 然后测定处理后水样的 COD 和氨氮, 测定 Ca^{2+} 对磷酸铵镁沉淀法的影响。

取 1 750 mL 垃圾渗滤液放置至室温, 然后分为 7 组水样至烧杯, 每份 250 mL; 调节垃圾渗滤液酸碱度, 使 pH 值=9; 之后按 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 比例为 1:1:1 加入试剂, 再按 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 比例分别为 2.5:0、2.5:0.2、2.5:0.6、2.5:0.8、2.5:1、2.5:1.2、2.5:1.4 进行编号(分别编号为 1、2、3、4、5、6、7)。另外设置一组空白样, 以蒸馏水水样作为对照, 编号为 8 号。加入上述试剂后搅拌 20 min, 静置 20 min, 过滤, 最终测定 COD 和氨氮含量。

3 结果与分析

3.1 试验现象

加入 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 后, 1 号至 7 号烧杯中均出现沉淀, 上清液呈灰色, 颜色较浅, 在加入 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 后, 上清液变得浑浊, 但搅拌后与之前上清液无异。沉淀 2 min 后, 2 号至 7 号沉淀依次增多, 上清液颜色相差不大; 沉淀 20 min 后, 2 号至 7 号沉淀依次增多, 过滤速度依次变小。

3.2 添加 Ca^{2+} 对磷酸铵镁沉淀法降低氨氮的影响

由紫外分光光度计测定后, 得到一系列值, 带入氨氮标准曲线方程, 最终得到各处理相应的氨氮去除率(表 1)。

表 1 Ca^{2+} 对氨氮去除率的影响

编号	$Mg^{2+}:Ca^{2+}$	氨氮浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	氨氮去除率/%
1	2.5:0	122.14	65.12
2	2.5:0.2	143.52	58.99
3	2.5:0.6	147.97	57.72
4	2.5:0.8	152.43	56.45
5	2.5:1.0	164.90	52.89
6	2.5:1.2	186.28	46.78
7	2.5:1.4	217.46	37.87
8	蒸馏水	1.34	-

从表 1 可以看出, Ca^{2+} 含量会影响磷酸铵镁沉淀法的处理效果, 氨氮去除率随着 Ca^{2+} 含量的增加逐渐下降, 在 $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ 为 2.5:1.4 时, 去除率降为 37.87%, 下降趋势如图 1 所示。可以看出, Ca^{2+} 的含量会影响氨氮去除率, Ca^{2+} 含量越高, 氨氮去除率越低。

3.3 添加 Ca^{2+} 对磷酸铵镁沉淀法降低 COD 的影响

由紫外分光光度计测定后, 得到一系列值, 带入 COD 标准曲线方程, 最终得到各处理相应的 COD 去除率(表 2)。

从表 2 可以看出, Ca^{2+} 含量会影响磷酸铵镁沉淀法的处理效果, COD 去除率随着 Ca^{2+} 含量的增加逐渐下降, 在 $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ 为 2.5:1.4 时, 去除率降为 42.52%, 下降趋势如图 2 所示。可以看出, Ca^{2+} 含量会影响 COD 去除率, Ca^{2+} 含量越高, COD 去除率越低。

4 结论与讨论

试验结果表明, 在使用磷酸铵镁沉淀法处理垃圾渗滤液的过程中, Ca^{2+} 含量增加会降低氨氮和 COD 的去除率, Ca^{2+} 含量越高, 氨氮和 COD 的去除率下降得越多。由此说

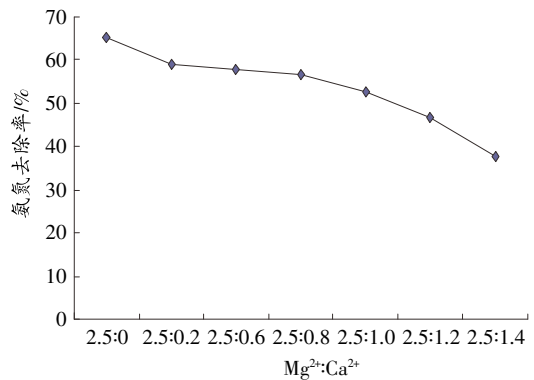


图 1 Ca^{2+} 对氨氮去除率的影响

表 2 Ca^{2+} 对 COD 去除率的影响

编号	$Mg^{2+}:Ca^{2+}$	COD 浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	COD 去除率/%
1	2.5:0	4 100	51.90
2	2.5:0.2	4 200	50.73
3	2.5:0.6	4 400	48.39
4	2.5:0.8	4 500	47.21
5	2.5:1.0	4 600	46.04
6	2.5:1.2	4 700	44.87
7	2.5:1.4	4 900	42.52
8	蒸馏水	5	-

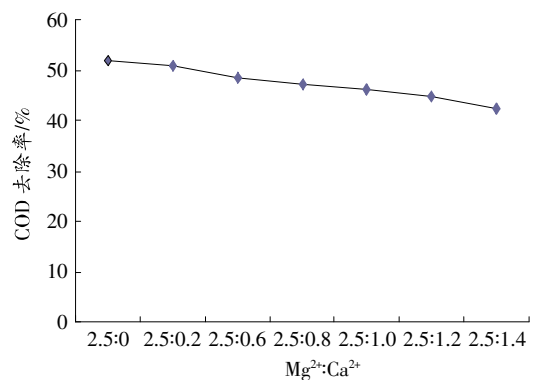


图 2 Ca^{2+} 对 COD 去除率的影响

明, Ca^{2+} 会影响 Mg^{2+} 与 PO_4^{3-} 、氨氮的结合。

在实际应用过程中, 磷酸铵镁沉淀法因其操作简单方便、反应时间短、添加物容易得到的特点已被广泛应用在废水处理中。反应的沉淀物磷酸铵镁因富含 N、P 元素, 经过一系列处理可以用作农业肥料, 但在反应中需要控制 Ca^{2+} 含量, 以免其与 Mg^{2+} 竞争, 降低处理效率。在实际应用时, 还要根据实际渗滤液的浓度、成分等情况, 设置更合适的反应条件和物料投加量, 以达到最佳的反应条件, 获得最高的处理效率。

5 致谢

感谢杨军老师对试验过程以及论文撰写进行了精心指导, 在此向尊敬的杨老师表示诚挚的谢意。

6 参考文献

- [1] 袁志宇. 常温下生活垃圾渗滤液处理工艺研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [2] 孟了, 熊向隼, 马箭. 我国生活垃圾渗滤液处理现状及存在问题[J]. 给水排水, 2003, 29(10): 26-29.
- [3] 张春丽. 兰州市城镇生活垃圾的处理现状及对策[J]. 科技创新导报, 2008(13): 102.
- [4] FOO K Y, HAMEED B H.A overview of landfill leachate treatment via

(下转第 169 页)

数之间的差异^[7]。对比法是统计过程中较为常见的一种方法,是辅助找出问题的较佳方法。通过对比法可以快速发现问题并锁定问题的根源。

5.3 统计信息整合法

统计信息整合法是指将多重信息进行统计整合,用统计结果进行综合概述。一般而言,统计信息整合法主要应用于对现有信息的有效整合之后来对工作进行预安排。

5.4 数据分析法

数据分析是用适当的统计分析方法对收集的大量数据进行分析,并提取有用信息和形成结论^[8]。在实际的工作中,可以通过线性(或非线性)多链条分析,来实现有序高效清晰化管理。

6 统计方法在流转管理工作中的应用

6.1 序列号法

传统序列号法是样品接收和编码过程中应用最常见的方法,在样品接收和编码时,每一个样品从“1”开始连续编号或者将某一制定批次的样品进行分类、分批次的从“1”开始连续编号,以实现样品数量的精准管理。同时,序列号法也可以有效降低出错率,并快速锁定问题,比如在样品编码时,样品实际数量为 10 个样品,但是序列号编码却是“9”,数目不一致,故需注意排查解决。因此,序列号法是样品精准化管理和锁定问题最为主要的依据。

6.2 对比法

对比法是现场辅助统计找出问题的较佳途径。比如样品接收数、样品编码数、样品发放数量统计有差异时,可以通过日期、样品测试数目、数量进行逐一对比,找出问题根源,并及时解决问题。

6.3 统计信息整合法

统计信息整合法是将多重信息进行整合,以便对统计结果进行概述。首先,绝对信息整合是对样品流转过程中某种情况作出判断,最直观的信息整合法就是概率。比如,样品接收样品数目出错率、编码出错率、样品发放准确率等。其次,相对信息的整合中统计的各种信息既相互关联,又存在一定差异,在统计某方面的信息时,需将统计范围缩小,并且与之关联的信息也要统计,然后再分析统计结果。比如,统计样品未接收数目,应按照样品采集数量、制备数量、制备流转载量、样品已接收数量 4 个方面统计进行综合式探究;再比如样品未编码数量,应按照样品已接收数目、送样单位

(上接第 164 页)

activated carbon adsorption process[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2009, 117: 54-60.

[5] 宋燕杰,彭永臻,刘壮,等.生物综合工艺处理垃圾渗滤液的研究进展[J].*水处理技术*, 2011, 37(4): 9-13.

[6] 聂发辉,李文婷,刘占孟,等.垃圾渗滤液处理技术的研究进展[J].*华东交通大学学报*, 2013, 30(2): 21-27.

(上接第 166 页)

研究进展[J].*化学与生物工程*, 2015(4): 5-11.

[14] 邓红侠,杨亚莉,李珍,等.不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复[J].*环境科学*, 2015, 36(4): 1445-1452.

[15] THENG B K G. Interactions between clays and organic matter and their impact on sorption and availability of organic compounds in soil environments[C]//18th World Congress of Soil Science. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2006: 52: 2.5B.

未送样品数目 2 个方面进行统计。单元化统计加之与之关联信息的综合式探究,才能保证对样品流转工作的准确判断。最后,变量统计信息整合,在流转过程中,为了提高样品流转的通畅性,在各种信息的平均数、总数等原始数据信息的基础上,适当预留统计信息调整空间。

6.4 数据分析法

数据分析法主要应用在对问题相关性因素的分析上,比如样品流转管理费用与样品流转载量相关性分析。样品流转管理费用与送样单位送样时间(期限)、样品接收错误率、编码错误率等导致工作人员闲置存在一定的关系。因此,利用数据分析将相关联的信息归纳在一张表上,并找出其关联性,可实现样品流转的清晰化管理。但是,数据分析时应注重收集数据的标准性(如哪些费用是样品管理费用、什么情况属于工作人员闲置),才能确保相关性分析的准确性。

6.5 多种统计方法的综合应用

为了精准实现样品流转,往往需要综合应用多种统计方法,比如应用序列号法对样品进行编码,当发现编码不正确时,可以通过对比法逐一排查。同时,在样品管理过程中通过统计信息整合法对样品流转的工作进行预安排,以保证样品准确无误的流转。

7 结语

农用地土壤污染状况详查的样品流转是一项复杂、工作量大而琐碎的工程。应用统计方法是为了保证样品准确无误地流转,其中序列号法主要应用在样品接收、编码等方面,对比法主要应用在问题的查找方面,统计信息整合法主要应用在对流转管理工作的预安排上,数据分析法主要应用在对问题的分析与处理方面;同时也需要结合相关表格进行综合式探究,形成较为完善的体系分析方法,以实现样品高效准确流转。

8 参考文献

- [1] 国务院关于印发促进大数据发展行动纲要的通知:国发[2015]50号 [A/OL]. (2015-08-31)[2018-12-13].http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-09/05/content_10137.htm.
- [2] 本报讯.五部委部署全国土壤污染状况详查[J].*中国农资*, 2017(31): 1.
- [3] 苏东水.产业经济学[M].北京:高等教育出版社, 2010.
- [4] 曹玲玲.统计学[M].北京:中国石化出版社, 2015: 25-30.
- [5] 陈家鼎,孙山泽,李东风.数理统计学讲义[M].北京:高等教育出版社, 1993: 22-24.
- [6] 李贤平.概率论基础[M].2版.北京:高等教育出版社, 1997.
- [7] 对比分析法[EB/OL]. (2018-06-30)[2018-12-13].<https://wenku.baidu.com/view/ee7c317002768e9951e73871.html?from=search>.
- [7] 孙宏亮.电化学处理垃圾渗滤液的研究[D].西安:长安大学, 2008.
- [8] 张微晨.高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[J].*四川环境*, 2005, 24(5): 72-78.
- [9] 岳秀.垃圾渗滤液的预处理方法及其机理研究[D].长沙:湖南大学, 2011.
- [10] OHLINGER K N, YOUNG T M, SCHROEDER E D. Predicting struvite formation indigestion[J].*Wat Res*, 1998, 32: 3607-3614.
- [16] MENG F, YUAN G, WEI J, et al. Leonardite-derived humic substances are great adsorbents for cadmium[J].*Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 23006.
- [17] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J].*Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 419-435.
- [18] 黄细花,卫泽斌,郭晓方,等.套种和化学淋洗联合技术修复重金属污染土壤[J].*环境科学*, 2010, 31(12): 3067-3074.