

UASB 处理系统中垃圾渗滤液结垢物的降解

陈流通¹, 谢洪勇¹, 张海涛², 李 强³

(1. 上海第二工业大学 材料与环境工程学院, 上海 201209; 2. 上海黎明资源再利用有限公司, 上海 201209;
3. 上海中证检测技术有限公司, 上海 201209)

摘要: 根据 UASB 系统的运行特点建立实验模拟系统, 并对垃圾渗滤液进行水质监测与分析, 掌握了渗滤液中钙离子含量的波动情况; 以磷酸钠为沉淀剂, 采用分布化学沉淀法处理垃圾渗滤液, 使钙离子以含钙沉淀物形式进行沉淀; 通过添加稀硫酸调节垃圾渗滤液的 pH 值后, 含钙沉淀物再次形成; 这些措施有效降解了垃圾渗滤液中的结垢物。结果表明, 经烘干后每吨渗滤液产生的沉淀物质量达到 6.7 kg, 钙去除率达到 53.6%, 其实验条件为: 向垃圾渗滤液添加的磷酸钠的物质的量比为 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 2.5 : 1$, 用体积比为 25% 的硫酸调节渗滤液清液的 pH 值至 6, 搅拌速率为 300 r/min, 静置时间为 12 h; 这些处理措施不仅减缓了装置的结垢速度以保护厌氧系统, 还能够节约运行成本。

关键词: 垃圾渗滤液; 结垢物; 分布化学沉淀法; 磷酸钠

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Degradation of fouling material from landfill leachate in UASB treatment system

CHEN Liutong¹, XIE Hongyong¹, ZHANG Haitao², LI Qiang³

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China;
2. Shanghai Liming Resources Reuse Co., Ltd., Shanghai 201209, China;
3. Advanced Testing & Consulting Group, Shanghai 201209, China)

Abstract: According to the operation characteristics of the UASB system, an experimental simulator was set up and the water quality of the landfill leachate was monitored and analyzed in order to master the fluctuation of calcium ion content in leachate. The landfill leachate was treated with sodium phosphate as precipitant by distributed chemical precipitation method so as to precipitate calcium ions in the form of calcium-containing precipitates. After adding dilute sulfuric acid to adjust the pH value of landfill leachate, calcium-containing precipitates were formed again. These measures effectively degraded the scale objects from landfill leachate. The results show that the precipitate weight per ton of leachate reaches 6.7 kg after drying and the calcium removal rate reaches 53.6% under the experimental conditions are as follows: the content ratio of sodium phosphate added to the leachate is $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 2.5 : 1$, pH value of landfill leachate is adjusted to 6 by using sulfuric acid with its volume ratio of 25%, stirring rate is 300 r/min and static time is 12 h. These treatment measures not only slow down the scaling speed of the device so as to protect the anaerobic system but also save the operating cost.

Keywords: landfill leachate; fouling material; distributed chemical precipitation; sodium phosphate

收稿日期: 2018-11-15, 修回日期: 2019-03-19。

基金项目: 上海第二工业大学研究生项目, 编号: EGD17YJ0016。

第一作者简介: 陈流通 (1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境监测。E-mail: 1124546346@qq.com。

通信作者简介: 谢洪勇 (1961—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米材料与环境工程。E-mail: hyxie@sspu.edu.cn。

上海黎明资源再利用有限公司采用上流式厌氧污泥床反应系统(UASB)进行处理垃圾渗滤液,取得了良好的降解效果,但在装置运行过程中发现,厌氧反应器以及与厌氧系统相连接的管段出现严重的结垢现象。这是由于厌氧液、溢流管中的溢流液都含有大量的钙离子,UASB系统处理垃圾渗滤液的厌氧罐内培养液呈碱性,pH值大约为8.25,而厌氧发酵时微生物酸化和产甲烷等阶段都会产生大量 CO_2 气体^[1], CO_2 在碱性条件下能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子结合成碳酸盐,最终以结垢物的形式出现^[2-4],如不及时清理会造成管道破裂、泄漏等事故,既危害人员安全,又危害生态环境。繁琐的人工维修不仅增加运行成本,还降低了工业生产效率^[5-6]。

垃圾渗滤液处理装置、管道等部位的结垢物大多是碳酸钙结垢所引起^[7-10],而我国对于垢物的清理,主要采用物理方法^[11]清除,阻垢技术尚不成熟。任旭^[12]利用调节 N_2 与 CO_2 比例模拟填埋气体,探索对成垢离子去除率的影响。实验发现温度越低、渗滤液pH越高、进气速率越低时成垢离子去除率越高。郭希^[13]则根据垃圾场填埋气体的特性,研究了间歇式、连续式进气条件下pH值、进气量、气体流量对钙离子去除率的影响程度。毛毓^[14]对比了PPR、PE、PVC、碳素钢和铜这5种渗滤液输送管道材料,通过多属性效用函数理论计算方法,得出

PPR、PE材料为优选管道材料。杨承志等^[15]对采用MVR技术处理垃圾渗滤液蒸发管内 CaCO_3 结晶过程进行了研究,并建立了管内 CaCO_3 结垢数学模型,发现随着结垢时期的增加, CaCO_3 净存速率逐渐降低,结垢参数最终趋于稳定。这些阻垢方法对于减缓装置结垢速度有一定的参考价值,但并未被广泛应用于工业生产。

本文中通过在UASB系统建立模拟装置,对垃圾渗滤液厌氧处理过程进行模拟,监测运行过程所需指标的变化规律;在实验中采用分布式化学沉淀法,选用磷酸钠为主要除垢试剂,使渗滤液中的钙离子形成含钙沉淀物,确定钙离子去除效率的影响因素。

1 实验

1.1 试剂

氢氧化钠;硫酸;磷酸钠。试剂均为分析纯。

1.2 仪器

DZF-6020 真空干燥箱; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; 美国热电 A-6300 电感耦合等离子光谱仪; pH计(上海雷磁); AL204 电子分析天平; 英国马尔文 MS-2000 粒度分析仪。

1.3 实验模拟系统

根据黎明焚烧厂垃圾渗滤液UASB系统特点建立的实验模拟系统示意图如图1所示。

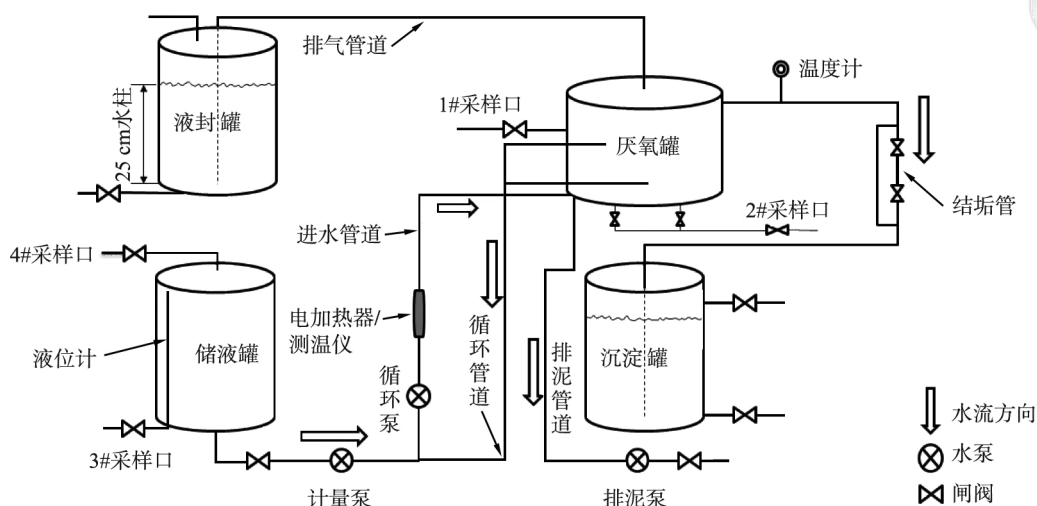


图1 实验模拟系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental simulation system

该装置主要有液封罐、储液罐、厌氧罐和沉淀罐及其相应的管路连接组成,另有计量泵、循环泵、排泥泵和加热系统等配套设备。4个罐体设计体积均

为25L,设计流量为2.5L/d,其中厌氧罐实际有效体积为26.7L,其他罐体实际工作体积为29.4L;液封罐内盛有清水,形成25cm高水柱,用于废气

的收集与排放、稳定厌氧系统压力。采样口共4个,1#采样点位于厌氧罐顶部溢流管处,2#采样点位于厌氧罐底部放样管处,3#采样点位于垃圾渗滤液储液罐底部放样管处,4#采样点位于垃圾渗滤液储液罐顶部添加原液进口处。模拟装置运行期间采样检测了 pH、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD₅)、悬浮固体(SS)、挥发性脂肪酸(VFA)、氨氮、总碱度以及阴阳离子含量这9个指标参数。其中,pH、COD、SS、总碱度和阳离子检测频率为

1次/周,氨氮和VFA检测频率为1次/2周,BOD₅和阴离子含量根据需要2~4周检测1次。

1.4 方法和原理

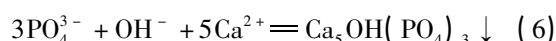
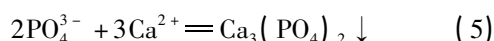
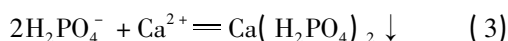
实验所需的水样均为2018年3—7月黎明企业现场提供的原渗滤液,原渗滤液的部分检测指标如表1所示,检测频率为1次/周,数据为每月平均值。从表中可以看出,渗滤液整体偏酸性,pH值较小。钙离子浓度值随着季节变化而波动,通常夏季垃圾水分大,钙离子含量降低。

表1 原渗滤液的检测指标

Tab.1 Detection index of the original leachate

检测时间/月份	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\rho(\text{Ca}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SS}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
3	61 725	5.05	2 675	2.88
4	66 788	6.25	3 123	3.34
5	64 613	6.32	2 141	3.42
6	62 690	6.20	1 872	3.51
7	67 238	5.90	2 416	2.56

通过向渗滤液中投加磷酸钠试剂,然后再用质量分数为25%的NaOH和体积分数为25%的H₂SO₄调节pH值至6.0左右。反应期间采用恒温磁力搅拌器搅拌一定的时间,静置后的滤液通过电感耦合等离子发射光谱仪检测,分析其除钙情况。磷酸钠投加到渗滤液中会进行产物复杂的化学反应,随着pH值的不同,生成的磷酸盐沉淀物不同^[16-17],发生的主要化学反应如下:



2 结果与讨论

2.1 渗滤液pH值对去除率的影响

实验所用水样均为垃圾渗滤液原液,其pH值范围为4.78~6.67。取5个水样,每份水样50 mL;向水样中以物质的量比为 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 3 : 1$ 加入磷酸钠试剂;用体积分数为25%的HNO₃和质量

分数为25%的NaOH调节酸碱度,使pH值分别调节为5.0、6.0、7.0、8.0、9.0;以200 r·min⁻¹的速度搅拌25 min,静置12 h左右;采用5 500 r·min⁻¹转速离心3 min;取上清液检测钙离子的含量,以钙剩余量来表达钙去除率的大小。渗滤液pH值对去除率及钙剩余量的影响如图2所示。

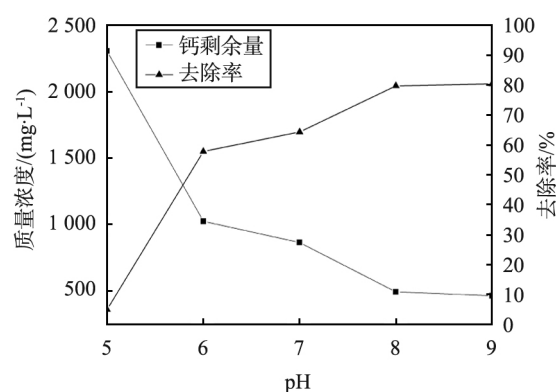


图2 渗滤液pH值对去除率及钙剩余量的影响

Fig.2 Effect of pH value of leachate on removal rate and calcium residue

由图2可知,渗滤液的pH值越大,钙离子剩余量越小,钙去除率越高,但随着pH值的不断增大,去除率增加速度变小,其中pH值从5.00升至6.00时,去除率增加值最大。调节渗滤液pH值过高,不仅会对厌氧发酵系统的稳定产生不利影响,也会将增加运行成本,因此pH值应控制在6.00左右。

2.2 药剂投加量对去除率的影响

取10个渗滤液水样,每个水样50 mL;其中原水样pH值为5.78,钙浓度为2 706 mg/L。按照每吨渗滤液向水样依次添加0.020 5、0.061 5、0.102 5、0.143 4、0.184 4、0.225 4、0.266 4、0.307 4、0.349 4、0.389 4 g 磷酸钠试剂,以300 r/min的速度搅拌25 min,静置12 h左右。磷酸钠投加量对渗滤液pH的影响如图3所示。由图3可知,由于磷酸根的水解,随着磷酸钠的添加,渗滤液水样的pH值不断增大。

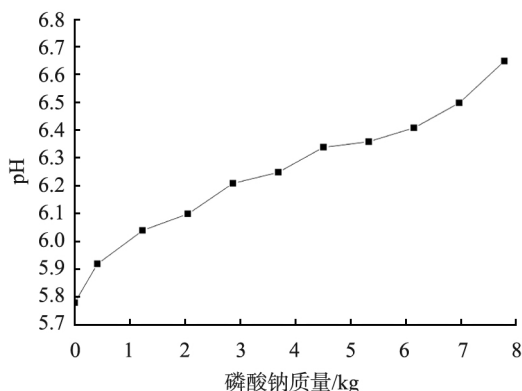


图3 磷酸钠投加量对渗滤液 pH 的影响

Fig.3 Effect of sodium phosphate dosage on pH of leachate

磷酸钠投加量对钙去除率的影响如图4所示。首先检测静置并离心处理后的钙含量,图4中曲线A、C分别为投入磷酸钠后的钙剩余量和去除率,可以看出磷酸钠的投加不仅能够提高pH值,还能不断降低原液中的钙含量,去除率呈线性增长。

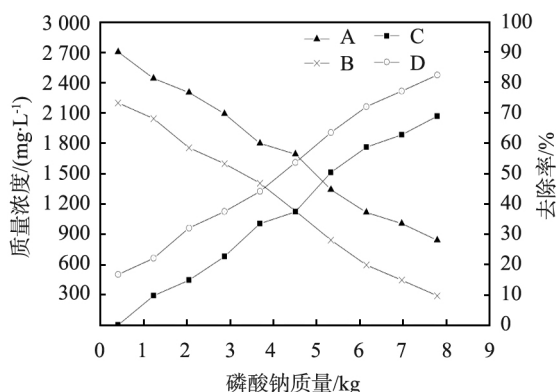


图4 磷酸钠投加量对钙去除率的影响

Fig.4 Effect of sodium phosphate dosage on calcium removal rate

再将样品用质量分数为25%的NaOH和体积分数为25%的 H_2SO_4 调节pH值为6,再次静置后检测上清液钙含量。图4中曲线B、D分别为调节pH值为6时样品中钙的剩余量和去除率,可看出硫酸的添加可以进一步降低样品中的钙含量。当每吨渗滤液添加磷酸钠3.69 kg时,即物质的量比 $n(Ca):n(P)=3:1$ 时,钙离子质量浓度由2 706 mg/L减小至1 511 mg/L;每吨渗滤液添加4.51 kg磷酸钠时,即物质的量比 $n(Ca):n(P)=2.5:1$ 时,钙离子质量浓度减小至1 255 mg/L,去除率达到53.6%。硫酸价格相对廉价,所以硫酸与磷酸钠的搭配使用不仅能稳定渗滤液的酸碱度,降低对厌氧装置的冲击,还能节约成本。

2.3 搅拌速度对去除率的影响

取4个渗滤液水样,每个水样100 mL。向水样中按照物质的量比 $n(Ca):n(P)=1:0.35$ 添加磷酸钠试剂,调节水样pH=8.00。分别调节搅拌速度100、200、300、400 r/min,搅拌时间为60 min,然后静置10 h。取上清液检测渗滤液中钙离子的含量,搅拌速度对去除率的影响如图5所示。

从图5中可知,搅拌速度在100~300 r/min时,随着搅拌速度的增加,去除率明显增加。当搅拌速度在300~400 r/min时,搅拌速度的增加去除率略有增加,但增加速率减小,因此,搅拌速率应控制在300~400 r/min。

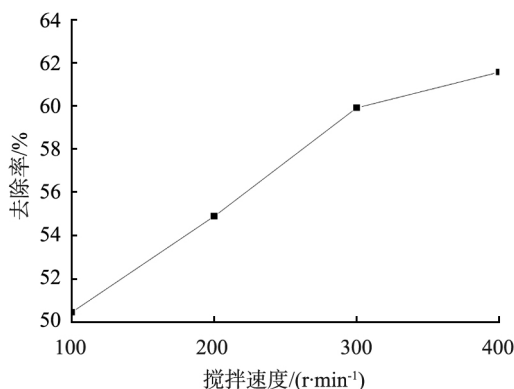


图5 搅拌速度对去除率的影响

Fig.5 Effect of stirring speed on removal rate

2.4 沉淀物的沉降性

取100 mL渗滤液水样,向水样内按照物质的量比 $n(Ca):n(P)=1:0.35$ 添加磷酸钠试剂,以300 r/min的搅拌速度搅拌,搅拌时间为60 min;然后将混合液静置,记录沉淀物体积变化情况。沉淀物体积浓度随沉淀时间变化的关系如图6所示。

由图6可以看出,随着沉淀时间的增加,沉淀物沉降速度先快后慢,体积浓度不断减低,并且沉降速率不断减小。当沉降时间为8~10 h时,沉淀物体积分数基本稳定在27.27%,此时沉降过程基本完成。因此,沉淀物沉降水力停留时间可以控制在8~10 h。

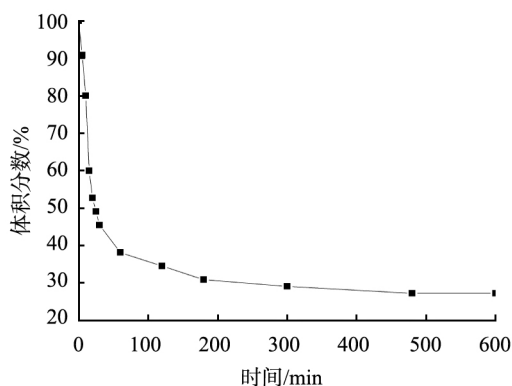


图6 沉淀物体积浓度随沉淀时间的变化

Fig.6 Change of sediment volume concentration with precipitation time

2.5 沉淀物质量的变化

试剂添加后会有一定的沉淀物产生,这些沉淀物需要搜集后进行集中处理。将沉淀物含水率控制在5%左右时,磷酸钠投加量对每吨渗滤液产生的沉淀物质量的影响如图7所示。其中,“一次沉淀物质量”曲线是添加磷酸钠试剂后,第1次沉淀物的质量随磷酸钠投加量变化而变化的曲线。“二次沉淀物质量”是指添加完磷酸钠试剂,然后将上清液用稀硫酸调节pH值为6时,二次沉淀物质量的总和。

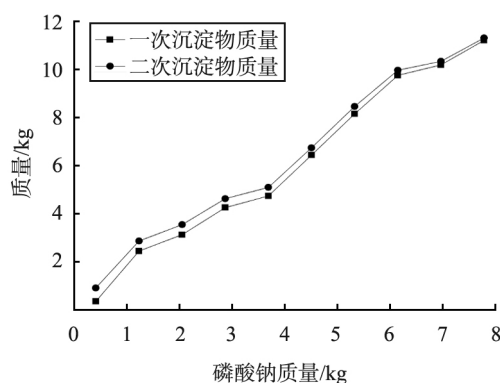


图7 磷酸钠投加量对每吨渗滤液产生的沉淀物质量的影响

Fig.7 Effect of sodium phosphate dosage on quality of precipitates per ton of leachate

由图7可以看出,随着磷酸钠试剂不断投加,渗滤液中的钙离子不断被反应而减小,沉淀物质量不断增加并趋于稳定,最终“一次沉淀物质量”和“二次沉淀物质量”曲线随着药剂的不断添加而接近重合。

2.6 液体的粒径分布

磷酸钠与渗滤液钙离子发生化学反应,生成悬浮的钙盐沉淀。悬浮沉淀会吸附渗滤液中的其他金属离子和颗粒物,起到净化渗滤液杂质的作用,减缓了结垢速度。向渗滤液中按照物质的量比为 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 2.5 : 1$ 投放磷酸钠后,处理后的渗滤液SS质量浓度由3.10 g/L减小至1.59 g/L。

图8为3种液体的颗粒粒径分布图,对比了未加药剂的原渗滤液、加磷酸钠后静置12 h的沉淀悬浮液以及厌氧发生器内厌氧液的粒径分布情况。

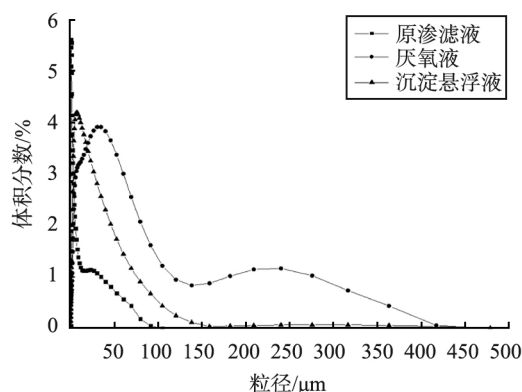


图8 3种液体的粒径分布图

Fig.8 Particle size distribution of three liquids

由图8可以看出,原渗滤液所含颗粒粒径范围为0~100 μm,主要分布在0.8~22.9 μm附近,粒径较小;厌氧液粒径较大,主要分布在34.7~239.9 μm附近,粒径分布也较广;沉淀悬浮液粒径主要分布在7.6 μm附近,最大粒径达到478.6 μm,所以磷酸钠的投加不影响厌氧液内污泥颗粒粒径,不影响厌氧罐内厌氧反应的正常运行。

3 结论

通过在UASB系统对垃圾渗滤液进行模拟实验,使渗滤液中的钙离子形成含钙沉淀物,并确定了影响钙离子去除效率的影响因素。主要结论如下:

1) 磷酸钠对渗滤液钙离子有很好的去除效果,对去除效果影响较大的因素是磷酸钠的投加量和pH值。

2) 当以物质的量比 $n(\text{Ca}) : n(\text{P}) = 2.5 : 1$ 投

加磷酸钠、用体积分数为 25% 的硫酸调节渗滤液 pH 值为 6 时,钙的去除率约为 53.6%,可以大幅减缓厌氧系统结垢的速度。

3) 磷酸钠的投加不仅要考虑药剂成本,还要考虑沉淀物质量以及对厌氧系统的影响程度,反应的搅拌速度可以控制在 300 ~ 400 r/min。

4) 含钙磷酸盐沉淀物沉降性较差,沉降速度先快后慢,沉淀物静沉时间可以控制在 8 ~ 10 h 范围内。

参考文献(References):

- [1] 刘毅梁. 垃圾渗滤液污染组分变化特征及迁移规律的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [2] LEE S W, KIM Y J, LEE Y H, et al. Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using CaCO_3 film synthesis [J]. Materials & Design, 2016, 112: 367–373.
- [3] BLUE C R, GIUFFRÉ A, MERGELSBERG S, et al. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO_3 polymorphs [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2017, 196: 179–196.
- [4] TSUCHIYA Y, WADA Y, HIAKI T, et al. Effects of CO_2 fine bubble injection on reactive crystallization of dolomite from concentrated brine [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 469: 36–41.
- [5] 吴传余. 垃圾渗滤液对水文资源的污染影响分析研究 [D]. 环境科学与管理, 2018, 43(8): 99–104.
- [6] 陈启汕, 赵枚. 浅谈城市垃圾填埋场水环境污染控制 [J]. 资源节约与环保, 2017(3): 29–30.
- [7] 李堃宇. 反渗透膜处理垃圾焚烧厂与填埋场渗滤液结垢机理研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [8] 王前, 杨帆, 徐期勇. 焚烧炉渣填埋对填埋场土工膜结垢的影响 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(9): 5262–5266.
- [9] 李玉荣. 渗滤液输运管材 HDPE 的结垢腐蚀研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [10] 薛丹丹. 垃圾渗滤液输送管道结垢堵塞的影响因素与防治研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2008.
- [11] 何俊, 赵宗泽, 李跃华, 等. 物理方法除垢阻垢技术的研究现状及进展 [J]. 工业水处理, 2010, 30(9): 5–9.
- [12] 任旭. 利用填埋气体去除渗滤液中成垢离子的化学机理研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2013.
- [13] 郭希. 基于填埋气体控制垃圾渗滤液输送系统阻塞的现场试验研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [14] 毛毓. 基于多属性决策优化方法的渗滤液输运管道的材料选择研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [15] 杨承志, 黄冲, 冯自平, 等. 垃圾渗滤液浓缩用 MVR 蒸发管内 CaCO_3 结垢过程数值分析 [J]. 新能源进展, 2016, 4(4): 320–327.
- [16] 李昌耀, 胡敏捷, 吴洪锋, 等. 石灰法处理磷化废水的试验研究 [J]. 能源环境保护, 2006, 20(6): 26–28.
- [17] 张勇, 张丽彬. 石灰法在处理金属表面磷化废水中的应用 [J]. 工业安全与环保, 2006, 32(3): 28–30.