



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.04.014

## 利用粉煤灰作晶种预处理垃圾渗滤液

商平<sup>1</sup>, 扈靖之<sup>1</sup>, 刘彦博<sup>2</sup>, 高建东<sup>3</sup>

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 扬州泰达环保有限公司, 扬州 225000;  
3. 天津渤海环保工程有限公司, 天津 300384)

**摘要:** 研究以粉煤灰为晶种, 采用鸟粪石法预处理 100 mL 垃圾渗滤液的最佳条件. 结果表明, 当  $\text{pH} = 7.5$ ,  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1.35 : 1 : 1.2$ , 加入 2 g 粉煤灰作为晶种, 在室温下搅拌反应 20 min, 垃圾渗滤液中氨氮的去除效果最好.

**关键词:** 粉煤灰; 晶种; 鸟粪石沉淀; 垃圾渗滤液

**中图分类号:** X705      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2014)04-0067-05

## Pretreatment of Landfill Leachate Using Fly Ash as Seed Crystal

SHANG Ping<sup>1</sup>, HU Jingzhi<sup>1</sup>, LIU Yanbo<sup>2</sup>, GAO Jiandong<sup>3</sup>

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2. Yangzhou Teda Environmental Protection Co., Ltd., Yangzhou 225000, China;  
3. Tianjin Bohai Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

**Abstract:** The best pretreatment conditions of 100 mL landfill leachate were studied using struvite precipitation with fly ash as the seed crystal. The result demonstrated that the best treatment conditions were pH value was 7.5,  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1.35 : 1 : 1.2$ , the dosage of fly ash was 2 g, and the time for the stirring reaction was 20 min at room temperature.

**Key words:** fly ash; seed crystal; struvite; landfill leachate

随着我国城市化进程的加快, 垃圾排放量日趋增大. 卫生填埋法由于成本低、技术较为简单、处理方便, 从而成为主要的垃圾处理方式之一. 由于发酵、雨水淋洗和地表水、地下水的作用, 在填埋堆放的过程中会滤出大量含重金属和其他有害物质的污水即为渗滤液<sup>[1]</sup>.

垃圾渗滤液是高浓度有机废水, 一般采用好氧或厌氧生物处理法处理, 但是氨氮含量过高对微生物的活性会产生抑制作用, 因此, 为不影响生化处理系统的正常运行, 必须对垃圾渗滤液进行预处理以降低氨氮含量. 鸟粪石法去除废水中的氨氮是一种较为有效地途径<sup>[2]</sup>. 采用鸟粪石法是通过加入磷源和镁源, 与垃圾渗滤液中的  $\text{NH}_4^+$  反应生成磷酸铵镁沉淀 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 俗称鸟粪石), 从而去除氨氮. 虽

然部分重金属会随着沉淀一同去除, 但其含量均在允许范围内<sup>[3]</sup>. 所得鸟粪石是一种良好的缓释肥料<sup>[4-5]</sup>, 可以将其用于城市绿化中, 这对磷酸铵镁沉淀、结晶的回收及利用提供了一个新的方法.

本实验在处理垃圾渗滤液时加入粉煤灰作为晶种, 目的是使易于生成的沉淀沉降或结晶, 便于回收. 同时, 粉煤灰作为发电厂的废渣大量堆放, 对空气和水造成一定的污染, 用粉煤灰作晶种可起到一定变废为宝的目的, 其自身良好的吸附性可提高对氨氮的处理效果.

对于粉煤灰的利用, 前人大都研究其吸附效果, 如研究粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能<sup>[6]</sup>, 用粉煤灰的吸附性能处理印染废水<sup>[7]</sup>, 用酸改性粉煤灰后处理生活废水<sup>[8]</sup>等. 本文用粉煤灰作晶种, 不仅可以

收稿日期: 2013-08-28; 修回日期: 2014-03-03

基金项目: 天津市科技支撑计划重点资助项目(13ZCZDSF00800)

作者简介: 商平(1953—), 男, 内蒙古通辽人, 教授, shangp@tust.edu.cn.

利用其吸附性能,而且还将其作为沉淀、结晶的载体,使其得到有效利用.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 聚合氯化铝 (PAC)、NaOH、HCl、市售. 垃圾渗滤液取自天津某垃圾焚烧发电厂, 该渗滤液为黑色, COD 为 20 000 mg/L 左右, 氨氮为 1 929 mg/L, pH 为 7.42.

镁盐取自天津某盐场苦卤结晶, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 质量分数为 45%~46%, Mg<sup>2+</sup> 质量浓度为 121.5 g/L.

粉煤灰取自天津某发电厂, 灰白色粉末状, 其化学成分见表 1.

表 1 粉煤灰成分表

Tab. 1 Composition of fly ash

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
SiO <sub>2</sub>	40~60	MgO	0.5~2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17~35	SO <sub>3</sub>	0.1~2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2~15	FeO	0.5~4
CaO	1~10	烧失量	1~26

### 1.2 主要仪器

pHS-3D 型 pH 计、85-2 型磁力搅拌器、T52N 型可见分光光度计.

### 1.3 实验方法

将垃圾渗滤液中加入 PAC 混凝预处理, 取上清液进行晶析辅助沉淀法预处理垃圾渗滤液的实验. 经混凝预处理的垃圾渗滤液为浅绿色, 半透明状, COD 为 15 000 mg/L 左右, 氨氮为 1 316.2 mg/L, pH 为 6.48.

取 100 mL 预处理后的垃圾渗滤液, 以一定质量的粉煤灰作晶种, 按一定离子浓度比加入磷源 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 和镁源 (苦卤结晶), 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 HCl 溶液调节 pH, 搅拌反应一段时间后, 静置取上清液测定剩余氨氮和余磷量. 实验对反应 pH、离子浓度配比等因素进行探讨, 以氨氮去除率和余磷量作为考察指标, 通过正交实验得到以粉煤灰为晶种用鸟粪石沉淀法预处理垃圾渗滤液的最佳反应条件.

### 1.4 分析方法

采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮含量; 采用钼酸铵分光光度法测定磷含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 pH 对处理效果的影响

按  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$  称取苦卤结晶和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 质量分别为 3.479 g 和 1.201 g. 称取 1 g 200 目的粉煤灰作晶种, 调节反应 pH, 考察 pH 对处理效果的影响, 结果如图 1 所示.

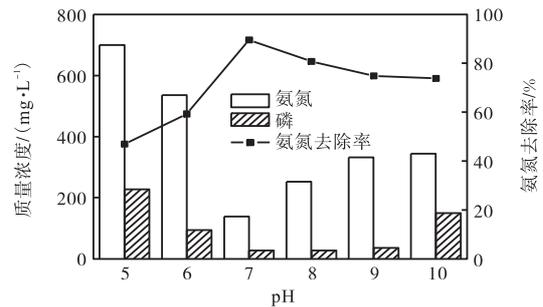


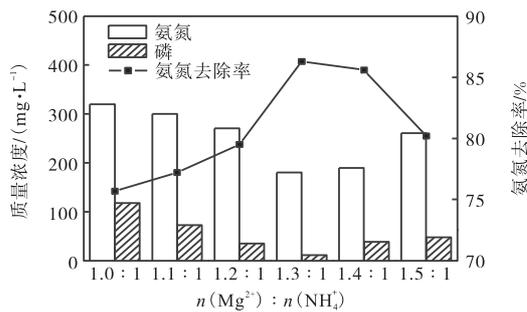
图 1 pH 对处理效果的影响

Fig. 1 Effect of pH values on treatment effect

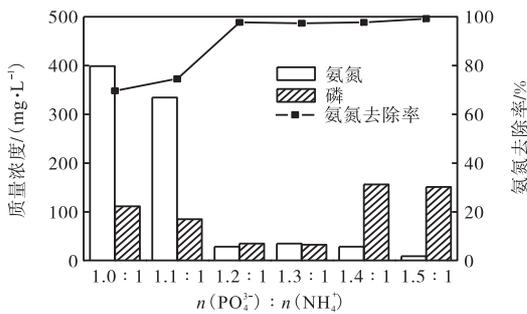
由图 1 可以看出: pH < 7 时, 随着反应 pH 的增加, 氨氮去除率在升高; 当 pH = 7 时, 氨氮去除率最高为 89.5%, 余磷量也最低; 进一步提高 pH, 氨氮去除率逐渐下降, 反应体系中余磷量也有所升高. 由此可见, 反应体系 pH 太高或太低都不利于反应进行, 均抑制了 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 的产生. 当体系处于酸性时, 会产生 MgHPO<sub>4</sub> 沉淀; 当体系处于碱性时, 沉淀物中还会产生 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Mg(OH)<sub>2</sub>. 此外, 由于粉煤灰中含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 及 Fe, 在碱性环境中会与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 反应生成难溶的磷酸盐, 影响了鸟粪石沉淀的形成, 所以, 当 pH 为中性时对反应较为有利.

#### 2.1.2 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+)$ 对处理效果的影响

保持  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+) = 1 : 1$  不变, 称取 1 g 200 目的粉煤灰作晶种, 调节 pH 为 7, 按  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) = 1.0 : 1, 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.3 : 1, 1.4 : 1, 1.5 : 1$  分别称取 6 份质量不同的苦卤结晶进行实验, 考察  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+)$  对处理效果的影响, 结果如图 2 所示. 由图 2 可知: 随着 Mg<sup>2+</sup> 投入量的增加, 反应后剩余氨氮质量浓度先逐渐下降, 当  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) = 1.3 : 1$  时, 氨氮去除效果最好, 去除率为 86.3%, 此时余磷量最低. 若继续增加 Mg<sup>2+</sup>, 氨氮去除率略有下降, 余磷量相应升高.

图2  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+)$  对处理效果的影响Fig. 2 Effect of  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+)$  on treatment effect2.1.3  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  对处理效果的影响

保持  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) = 1 : 1$ , 称取 1 g 200 目的粉煤灰, 调节 pH 为 7, 按  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+) = 1.0 : 1, 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.3 : 1, 1.4 : 1, 1.5 : 1$  称取 6 份  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  进行实验, 考察  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  对处理效果的影响, 结果如图 3 所示。

图3  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  对处理效果的影响Fig. 3 Effect of  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  on treatment effect

由图 3 可以看出:  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  由 1.0 : 1 增大到 1.2 : 1 的过程中, 氨氮去除率明显增大, 从 69.7% 增加到 97.8%, 可见磷过量要比镁过量更有利于氨氮的去除。当  $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$  继续增大时, 氨氮去除率没有明显变化, 但余磷量明显升高, 大于 150 mg/L 时不利于后续处理。

## 2.1.4 晶种质量对处理效果的影响

按  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$  分别称取苦卤结晶和磷酸二氢钠, 调节 pH 为 7, 分别加入 200 目粉煤灰 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g 作为晶种, 考察晶种加入量对处理效果的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出: 添加粉煤灰作晶种的氨氮去除率明显高于不添加粉煤灰作晶种的情况。这是由于粉煤灰自身有较强的吸附功能, 在作为鸟粪石沉淀形成载体的同时也吸附了部分氨氮, 降低了剩余氨氮质量浓度。当粉煤灰添加量为 1.5 g 时, 氨氮去除效果

最好, 而后随着晶种质量的增加, 去除率略有下降, 但降幅仅为 4%, 趋于稳定。

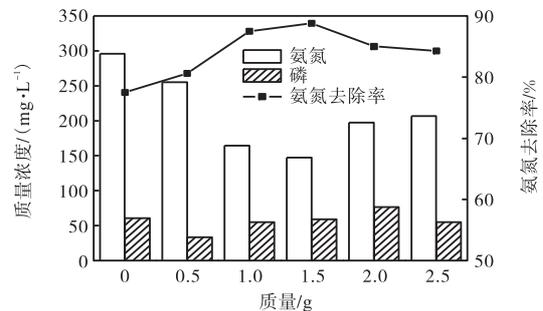


图4 粉煤灰添加量对处理效果的影响

Fig. 4 Effect of quality of fly ash on treatment effect

## 2.1.5 反应时间对处理效果的影响

称取 1 g 200 目的粉煤灰作为晶种, 继续按  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$  加入苦卤结晶和磷酸二氢钠, 调节 pH 为 7, 控制反应时间分别为 10、15、20、30、40、50 min, 考察反应时间对处理效果的影响, 结果如图 5 所示。

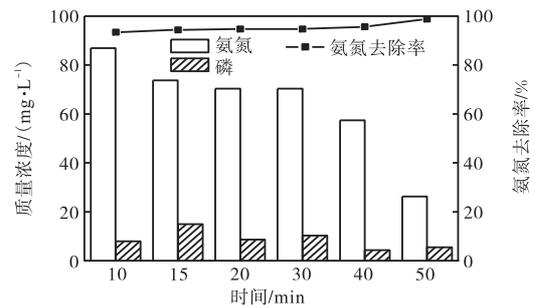


图5 反应时间对处理效果的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on treatment effect

由于反应中添加了粉煤灰作为晶种, 提高了晶体的生长速率。因此在反应初期氨氮去除效果比较明显, 随着反应时间的延长, 氨氮去除率基本稳定。但是, 反应时间过长, 有可能影响结晶沉降性能, 还有可能打碎已形成的结晶。因此, 反应时间选择 20 min 为宜。

## 2.1.6 反应温度对处理效果的影响

以 1 g 200 目的粉煤灰作为晶种, 按  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$  称取苦卤结晶和磷酸二氢钠, pH 为 7, 在温度分别为 20、25、30、35、40、45 °C 的条件下进行实验, 考察反应温度对处理效果的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出: 在反应温度由 20 °C 升到 30 °C 过程中, 氨氮去除率略有升高, 但基本稳定; 当温度继续升高至 40 °C 甚至更高时, 氨氮去除率明显下

降,余磷量也明显提高.这是由于随着温度的升高,鸟粪石的溶解度也略有提高.温度升高使鸟粪石的结晶推动力减小,使已形成的鸟粪石有部分溶解.因此,反应选在室温进行.

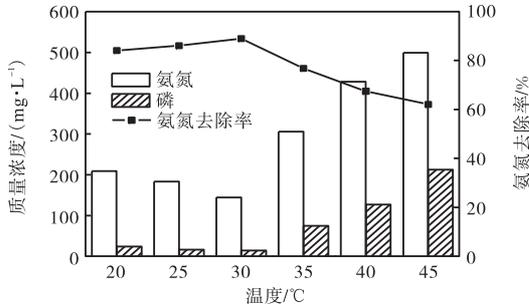


图6 反应温度对处理效果的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on treatment effect

2.2 正交实验及验证分析

由单因素实验可知,反应时间对实验结果没有明显影响,而温度的提高十分不利于反应的进行,并且20 °C升至30 °C的过程中,氨氮去除率基本稳定,因此,反应时间与反应温度不作为正交实验的因素.选择pH、 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$ 、晶种质量为影响因素在室温下进行L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交实验,反应时间为20 min,以氨氮去除率为评价指标来确定最佳条件,因素水平表见表2,实验结果见表3.

表2 正交实验因素水平表

Tab. 2 Factor level table of the orthogonal trial

水平	(A) pH	(B) $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+)$	(C) $n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+)$	(D) 晶种质量/g
1	6.5	1.25 : 1	1.15 : 1	1.0
2	7.0	1.3 : 1	1.2 : 1	1.5
3	7.5	1.35 : 1	1.25 : 1	2.0

表3 正交实验结果

Tab. 3 Orthogonal trial results

实验号	A	B	C	D	氨氮去除率/%
1	1	1	1	1	82.66
2	1	2	2	2	84.84
3	1	3	3	3	92.13
4	2	1	2	3	93.86
5	2	2	3	1	87.15
6	2	3	1	2	95.31
7	3	1	3	2	90.62
8	3	2	1	3	93.60
9	3	3	2	1	94.32
$k_1$	86.543	89.047	90.523	88.043	
$k_2$	92.107	88.530	91.007	90.257	
$k_3$	92.847	93.920	89.967	93.197	
R	6.304	5.390	1.040	5.154	

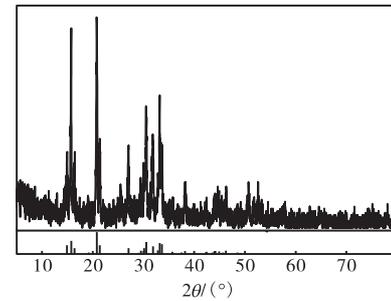
由表3可知:最优方案为A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>,即pH=7.5,  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1.35 : 1 : 1.2$ ,粉煤灰添加量为2 g.将优方案A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>与正交表中最好的6号实验和单因素实验得出的最佳组合条件进行对比实验,结果见表4.由实验结果可知,正交实验得到的A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>确为最优方案.

表4 验证实验结果

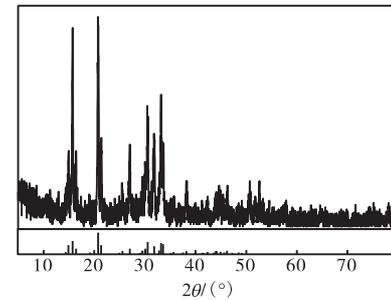
Tab. 4 Verification results

项目	氨氮去除率/%
单因素最佳实验	86.14
6号实验	95.31
优方案	95.94

选取不加晶种的沉淀样品和最优方案的沉淀样品进行XRD分析和电镜扫描,结果如图7、图8所示.



(a) 无晶种

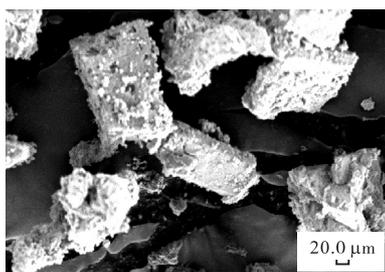


(b) 粉煤灰作晶种

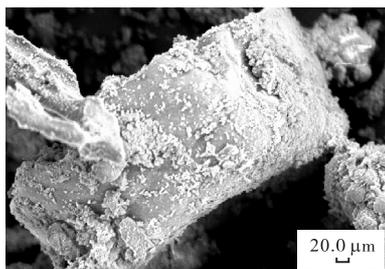
图7 样品的XRD衍射图

Fig. 7 XRD patterns of samples

由图7可知:与磷酸铵镁的标准卡对比,均有其特征峰出现,由此说明生成物为鸟粪石.由图8可以看出:沉淀物的电镜扫描形状为斜长方形,实验得到的沉淀为鸟粪石,沉淀具有比较明显的斜方晶系特点,说明最优条件下得到的沉淀物中鸟粪石的含量比较高.同时,通过对比电镜结果,可以看出,加入粉煤灰作晶种后晶体围绕晶核生长,鸟粪石粒径明显增大.



(a) 无晶种



(b) 粉煤灰作晶种

图8 样品的电镜图片

Fig. 8 SEM images of samples

### 2.3 材料成本的比较

按照渗滤液中氨氮含量 1 929 mg/L, 处理过程中  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1.35 : 1 : 1.2$  计算, 用苦卤和六水氯化镁 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 作为镁源分别处理  $1 \text{ m}^3$  垃圾渗滤液的材料成本见表 5。由表 5 可知: 用六水氯化镁需要 18.6 元, 苦卤需要 12.3 元, 用苦卤为镁盐可节约 6.3 元。实验表明苦卤作镁源降低处理材料成本, 可以解决沿海制盐城市大量废弃物——苦卤的利用问题。

表5 成本分析表

Tab. 5 Cost analysis

药品	用量/( $\text{t} \cdot \text{m}^{-3}$ )	价格/(元· $\text{t}^{-1}$ )	费用/(元· $\text{m}^{-3}$ )
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.031	600	18.6
苦卤	0.041	300	12.3

### 3 结论

利用粉煤灰比表面积较大、具有较高的吸附活性的特点, 采用鸟粪石法处理预处理垃圾渗滤液。在 100 mL 垃圾渗滤液中加入 2 g 粉煤灰作晶种, 在 pH 7.5、 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 1.35 : 1 : 1.2$ 、室温反应 20 min, 此时垃圾渗滤液中氨氮去除率最高为 95.94%。

#### 参考文献:

- [1] 王颖, 马贵. 垃圾填埋生态化处理的研究[J]. 化学工程与装备, 2011(12): 198-201.
- [2] Perera P W A, Han Z Y, Chen Y X, et al. Recovery of nitrogen and phosphorous as struvite from swine waste biogas digester effluent[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2007, 20(5): 343-350.
- [3] Uysal A, Yilmazel Y D, Demirel G N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 248-254.
- [4] Steen P. Phosphorus availability in the 21<sup>st</sup> century: Management of a non renewable resource[J]. Phosphorus and Potassium, 1998, 217: 25-31.
- [5] Shu L, Schneider P, Jegatheesan V, et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(17): 2211-2216.
- [6] 郑越, 刘方, 吴永贵. 粉煤灰对工业废水中氨氮的吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 4-7.
- [7] 陈思. 改性粉煤灰处理印染废水的试验研究[J]. 企业技术开发, 2012, 31(5): 161-162.
- [8] 李嘉伟. 酸改性粉煤灰处理生活废水的研究[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 162-163.

责任编辑: 周建军