

负压蒸发-吹脱组合新技术处理垃圾沥滤液 高浓度氨氮实验研究

赵贤广¹, 杨世慧¹, 邱明建², 郭智^{2*}

(1. 南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211800;
2. 中节能工程技术研究院有限公司, 北京 100082)

摘要:采用“负压蒸发-吹脱”组合新技术处理垃圾沥滤液,通过优化实验运行参数,研究不同条件下垃圾沥滤液氨氮的去除效率。结果表明,当负压蒸发温度为67℃、真空度为-0.08 MPa、吹脱气液比为1 000:1、吹脱温度为67℃时,经负压蒸发后,沥滤液出水氨氮质量浓度由2 621.6 mg/L降至500 mg/L左右;进一步吹脱处理后,最终出水氨氮质量浓度在150 mg/L以下,氨氮总去除效率可达96%以上。

关键词:负压蒸发;吹脱;垃圾沥滤液;氨氮

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0187-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.039

Experimental study on treatment of high concentration ammoniacal nitrogen in landfill leachate by negative pressure evaporation-stripping combined technology

ZHAO Xian-guang¹, YANG Shi-hui¹, QIU Ming-jian², GUO Zhi^{2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China;
2. CECEP Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China)

Abstract: A new “negative pressure evaporation-stripping” combining technique is used to treat with leachate from waste incineration power plant. The experimental parameters are optimized and the removal efficiency of ammoniacal nitrogen is investigated under different conditions. The optimized operation conditions are as follows: the temperature is at 67℃ and vacuum pressure is -0.08 MPa for the negative pressure evaporation, the gas-liquid ratio for air stripping is 1 000:1, and the stripping temperature is at 67℃. The concentration of ammoniacal nitrogen in leachate decreases from 2 621.6 mg·L⁻¹ to about 500 mg·L⁻¹ after experiencing negative pressure evaporation, and drops again to less than 150 mg·L⁻¹ after stripping treatment. Total removal efficiency of ammoniacal nitrogen exceeds 96%.

Key words: negative pressure evaporation; air stripping; landfill leachate; ammoniacal nitrogen

随着我国经济快速发展和城镇化水平的提高,产生大量城镇生活垃圾。目前卫生填埋和焚烧是我国生活垃圾的2种主要处理方式,但处理过程中均会产生大量垃圾沥滤液^[1]。垃圾沥滤液中氨氮质量浓度过高会导致C/N比失衡,对沥滤液处理生化工序产生抑制作用。因此,通过对垃圾沥滤液进行脱氨预处理,使沥滤液中氨氮质量浓度适当降低,显著改善C/N比,将有利于降低生化工序处理负荷,改善处理效果。

常见的垃圾沥滤液脱氨预处理物化技术主要有化学沉淀法^[2]、折点氯化法^[3]、吹脱法^[4]、蒸发法^[5]、吸附法^[6]、膜吸收法^[7]、氧化法^[8]等。其中蒸发法具有较高的氨氮去除率,但能耗较高^[9-13]。吹脱法在工程中应用较广,具有工艺简单、投资小、效

果稳定等特点。目前工程上采用的空气吹脱法的进水pH一般控制在11左右,需消耗大量碱,药剂成本约占总成本的三分之二,运行成本高^[14-18]。为此笔者采用“负压蒸发+吹脱”组合新技术处理垃圾沥滤液,该新技术不仅能够大幅提高氨氮去除率,而且经负压蒸发之后,水样无需调碱即可进行吹脱处理,降低能耗和药剂成本,使得该新技术具有较好的推广应用价值。

1 实验部分

1.1 废水来源

垃圾沥滤液取自南京某垃圾焚烧发电厂。污水取回后,经过自然沉降24 h,将上层液保存在5℃冰箱中备用。垃圾沥滤液水质指标如表1所示。

收稿日期:2019-04-22;修回日期:2019-12-18

作者简介:赵贤广(1968-),男,博士,教授,主要从事化工污染控制新技术的研究与应用,zxg174@163.com;郭智(1985-),男,博士,工程师,研究方向为难处理污水深度处理技术,通讯联系人,cuo15chem@hotmail.com。

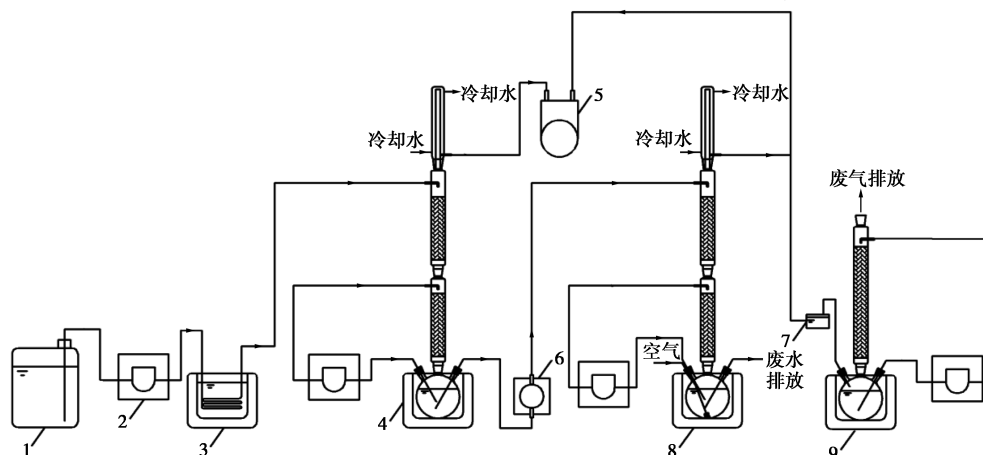
表 1 垃圾沥滤液水质

pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	IC/ (mg·L ⁻¹)
8.0±0.1	2600~ 3500	2000~ 3000	2200~ 3200	10~ 20	2350~ 2800

1.2 实验装置

垃圾沥滤液负压蒸发与吹脱处理实验装置如图 1 所示。

解析柱和吹脱柱为 30 mm×400 mm 的玻璃柱，外面采用石棉保温，内装有约 250 mm 高的玻璃弹



1—废水调节池;2—进料泵;3—水浴锅;4—解析柱;5—真空泵;6—计量泵;7—碱液吸收装置;8—吹脱柱;9—吸收柱

图 1 垃圾沥滤液负压蒸发与吹脱处理实验装置

簧填料。垃圾沥滤液原水和蒸发解析处理后水样分别采用蠕动泵和计量泵输送,解析柱采用真空泵负压抽真空,解析柱和吹脱柱内的垃圾沥滤液进水量均为 1 L/h,垃圾沥滤液采用恒温水浴加热,蒸发和吹脱尾气经吸收装置处理排放。

1.3 实验方法

垃圾沥滤液首先进入调节池 1,经水浴锅预热后进入蒸发解析柱 4 上部,经分布器均匀分布,通过柱内填料进入蒸发塔柱底部,柱底加热至实验设定温度,打开真空泵 5 对解析柱 4 抽负压,垃圾沥滤液与柱内上升蒸汽接触。垃圾沥滤液通过计量泵 6 进入吹脱柱 8 与柱体底部加热的吹脱气接触,经吹脱处理后的垃圾沥滤液最后由塔底排放。负压蒸发及空气吹脱工艺产生的 CO₂ 和含氨混合尾气先通过碱液吸收装置 7 除去 CO₂,再经吸收柱 9 除氨,最后达标排放。

1.4 分析方法

水样 pH 采用上海雷磁 PHB-4 型 pH 计检测;COD 采用重铬酸盐法(HJ 828—2017)检测;NH₃-N 和 TN 分别采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)和碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法(HJ 636—2012)检测;TP 采用铝酸铵分光光度法(GB 11893—89)检测;IC 采用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪进行检测。

氨氮脱除率 η 的计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

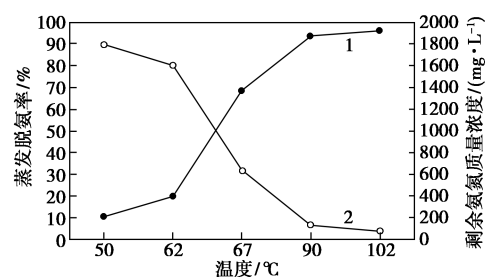
式中: C_0 为处理前的初始氨氮质量浓度, mg/L; C_1 为处理后的剩余氨氮质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 负压蒸发实验

2.1.1 温度对蒸发脱氨效率的影响

温度是负压蒸发脱氨过程中的关键因素。垃圾沥滤液氨氮初始质量浓度为 2 000 mg/L,在真空度 -0.08 MPa 条件下负压蒸发 1 h,考察温度对蒸发脱氨效率的影响,结果如图 2 所示。



1—蒸发脱氨率;2—蒸发后剩余氨氮质量浓度

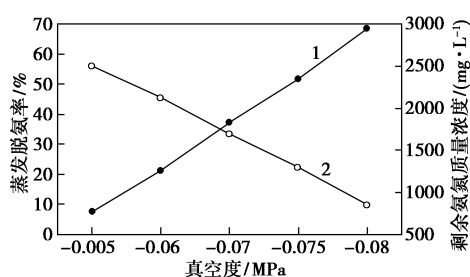
图 2 温度对蒸发脱氨效率的影响

由图 2 可以看出,水样温度升高,氨氮脱除效率随之增高。在温度高于 67℃ 时,随着水温升高,氨氮脱除效率明显上升;当温度高于 90℃ 时,氨氮脱

除效率增加缓慢。这是由于在真空度为 -0.08 MPa时,渗滤液在 67°C 时达到沸点。水样在温度 67°C 时,蒸发1 h后氨氮质量浓度降至 634 mg/L,脱氨效率为 68.3% 。虽然温度上升,脱氨效率更高,但能耗相应也会大幅增加。因此综合考虑运行成本和脱氨效率等因素,将负压蒸发温度控制为 67°C 。

2.1.2 真空度对蒸发脱氨效率的影响

真空度会直接影响水样的沸腾并影响脱氨效率。垃圾沥滤液氨氮初始质量浓度为 2700 mg/L,在水样温度 67°C 条件下负压蒸发1 h,考察真空度对蒸发脱氨效率的影响,结果如图3所示。



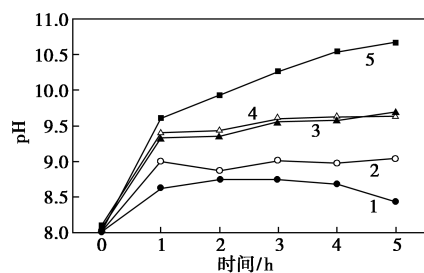
1—蒸发脱氨率;2—蒸发后剩余氨氮质量浓度

图3 真空度对蒸发脱氨效率的影响

由图3可以看出,真空度升高,直接影响水样的沸腾程度,氨氮脱除效率也随之升高。在水样温度为 67°C ,真空度为 -0.08 MPa时,水样处于沸腾状态,蒸发1 h后氨氮降至 849.7 mg/L,脱氨效率为 68.5% ,脱氨效果较理想。继续提高真空度,水样会剧烈沸腾致使泡沫大量形成,充满玻璃柱。所以综合考虑实验可操作性,取真空度 -0.08 MPa作为后续实验操作条件。

2.1.3 负压蒸发中pH的变化

垃圾沥滤液初始pH约为 8.0 。在不同温度负压蒸发5 h条件下,水样pH的变化情况如图4所示。



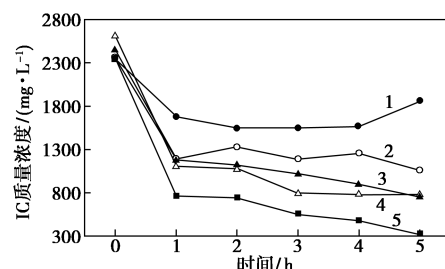
1— 45°C ;2— 62°C ;3— 67°C ;4— 90°C ;5— 102°C

图4 不同温度负压蒸发中水样pH的变化

从图4中可以看出,原水pH约为 8.0 ,蒸发1 h后,水样pH明显上升。温度越高,pH上升幅度越

大。蒸发2 h以后,废水pH上升趋势较缓,pH保持稳定,不再剧烈变化。

负压蒸发中水样无机碳(IC)质量浓度的变化如图5所示。



1— 45°C ;2— 62°C ;3— 67°C ;4— 90°C ;5— 102°C

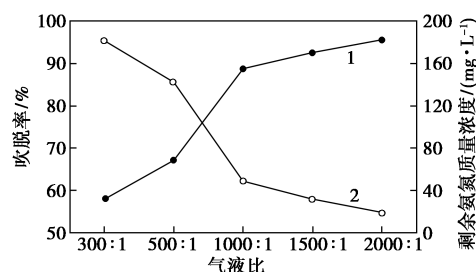
图5 不同温度负压蒸发中水样IC的质量浓度变化情况

由图5可以看出,蒸发过程中无机碳(IC)质量浓度明显下降。原水样是厌氧出水,水中有机物通过厌氧产生碳酸氢盐,温度上升时, HCO_3^- 不稳定,分解成 CO_3^{2-} 和 CO_2 , CO_2 逸出, CO_3^{2-} 的pH大于 HCO_3^- ,因此pH升高。

通过负压蒸发解析,垃圾沥滤液中碳酸氢盐分解释放出 CO_2 ,从而提高渗滤液的pH,使得后续吹脱工艺无需加碱,显著降低处理成本。

2.2 吹脱实验

气液比是影响吹脱工艺效果的关键因素,气液比是指空气和待处理的垃圾沥滤液的体积比。以负压蒸发的渗滤液为实验对象,在氨氮质量浓度为 434 mg/L、pH为 9.3 、进水温度 67°C 条件下吹脱1 h,考察气液比对吹脱效率的影响,结果如图6所示。



1—吹脱率;2—吹脱后剩余氨氮质量浓度

图6 气液比对吹脱率的影响

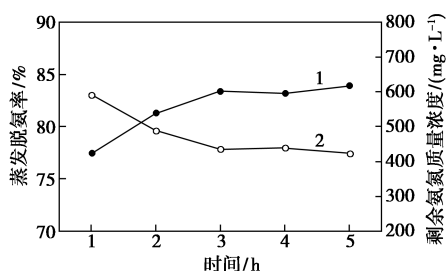
由图6可以看出,气液比升高,吹脱效率逐渐增大,剩余氨氮质量浓度显著降低。当气液比从 $300:1$ 增大至 $1000:1$ 时,氨氮的吹脱效率增大较明显,出水氨氮质量浓度降低较快;而当气液比高于 $1000:1$

时,氨氮吹脱率增加缓慢。当气液比为 1 000:1 时,水样氨氮吹脱率接近 90%,因此,气液比取 1 000:1。

2.3 连续实验

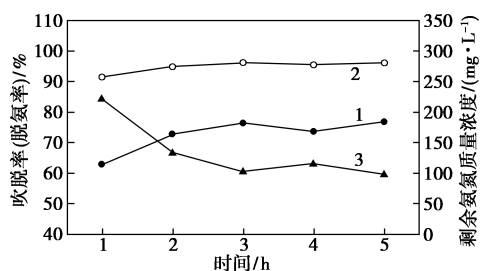
基于上述负压蒸发和吹脱实验的实验条件和结果开展负压蒸发-吹脱组合工艺连续实验。利用真空泵对蒸发塔抽真空,负压蒸发处理后的水样通过计量泵打入吹脱塔,吹脱气由气体流量计控制,尾气经吸收塔处理后排放。

实验条件:垃圾沥滤液进水初始氨氮质量浓度为 2 621.6 mg/L, pH = 8.1。垃圾沥滤液进水量为 1 L/h,经水浴锅预热进入蒸发塔进行负压蒸发,温度设置为 67℃,真空度为 -0.08 MPa,水样在蒸发塔内停留时间为 1 h;蒸发处理后水样通过计量泵打入吹脱塔,进液流速为 1 L/h,气液比控制为 1 000:1,吹脱进水温度设置为 67℃,停留时间为 1 h。待实验装置运行稳定后,每隔 1 h 分别取蒸发后和吹脱后的水样,检测其氨氮质量浓度。结果如图 7 和图 8 所示。



1—蒸发脱氨率;2—蒸发后剩余氨氮质量浓度

图 7 连续实验中负压蒸发脱氨效果



1—吹脱率;2—总脱氨率;3—蒸发后剩余氨氮质量浓度

图 8 连续实验中吹脱和组合工艺脱氨效果

由图 7 和图 8 可以看出,2 h 后实验装置运行稳定,水样经负压蒸发处理后,脱氨率约为 80%,剩余氨氮质量浓度 < 500 mg/L;吹脱塔出水氨氮质量浓度可以稳定在 150 mg/L 以下,吹脱率约为 70%,连续实验的氨氮总脱除率可达 96.3%。实验结果表明,“负压蒸发+吹脱”组合工艺具有较好的脱氨处理效果。

3 结论

(1) 以某垃圾焚烧发电厂垃圾沥滤液为对象,对“负压蒸发+吹脱”组合工艺的实验参数进行优化,实现废水中氨氮的高效脱除,减少处理成本,为垃圾沥滤液脱氨处理提供新工艺。

(2) 经过负压蒸发后,垃圾沥滤液中的碳酸氢盐分解,CO₂ 逸出,垃圾沥滤液的 pH 由 8.0 提高至 9.3,后续吹脱工艺无需加碱,显著减少处理成本。吹脱塔气液比由传统的 2 000:1~3 000:1 降至 1 000:1,极大地减小了能耗。

(3) 在负压蒸发温度为 67℃、真空度为 -0.08 MPa、吹脱气液比控制为 1 000:1、吹脱温度为 67℃ 条件下进行“蒸发+吹脱”组合工艺连续运行实验。蒸发出水氨氮质量浓度在 500 mg/L 左右;吹脱出水氨氮质量浓度在 150 mg/L 以下,氨氮总脱除效率可达 96% 以上。

参考文献

- [1] 李震,麦穗海,董莹,等.膜生物反应器处理垃圾渗滤液问题分析[J].净水技术,2013,32(5):31-35.
- [2] Nemat A J H F, Sahand J, Mehdi A, et al. Treatment of mature landfill leachate by chemical precipitation and Fenton advanced oxidation process[J]. Environmental Health Engineering and Management, 2016, 3(1): 35-40.
- [3] 陈建.物化法去除氨氮废水方法综述及工程实例[J].水工业市场,2012,(5):68-71.
- [4] 雷芳,冯新,熊春晖.垃圾渗滤液吹脱预处理联合城市污水厂处理生产性研究[J].水处理技术,2018,44(1):88-90,95.
- [5] 李星,程振杰,杨艳玲,等.采用直接蒸发法处理垃圾渗滤液试验研究[J].北京工业大学学报,2014,40(1):115-120.
- [6] 李广科,宋胶胶,陈俊艳,等.生物质炭处理垃圾渗滤液的可行性研究[J].水处理技术,2017,43(2):94-97,106.
- [7] 郭智,邱明建,徐伟,等.膜吸收法去除垃圾渗滤液中氨氮的技术进展[J].现代化工,2018,38(4):46-49.
- [8] Tripathy B K, Kumar M. Sequential coagulation/flocculation and microwave-persulfate processes for landfill leachate treatment: Assessment of bio-toxicity, effect of pretreatment and cost-analysis[J]. Waste management (New York, N.Y.), 2019, 85: 18-29.
- [9] 宋薇,李丽,王玉如.低温真空蒸发处理垃圾渗滤液膜浓缩液[J].环境工程学报,2017,11(10):5417-5423.
- [10] 许玉东,聂永丰,岳东北.垃圾填埋场渗滤液的蒸发处理工艺[J].环境污染治理技术与设备,2005,(1):68-72.
- [11] 邹浪.MVC 蒸发工艺处理垃圾渗滤液的生产性试验研究[D].长沙:湖南大学,2012.

(下转第 195 页)

50%热失重温度为 394℃,最大热分解速率温度为 403℃。由此可知,制得的 CEUs 的耐热性能较优,后续还可通过添加抗氧剂来延长其使用寿命和时限。

4 结论

(1) 以 HDC 为硬段,EL 和 PTMG 为软段,DBTDL 为催化剂,1,4-BDO 为扩链剂,合成 CEUs 的较优工艺条件为: $n(\text{EL}):n(\text{PTMG})=1:5$ 、 $n(\text{软段}):n(\text{硬段})=1:1.07$ 、预聚温度为 110℃、预聚时间为 45 min、预聚压力为 0.03 MPa、缩聚温度为 170℃、缩聚时间为 180 min。

(2) 在软段中引入 EL 后得到的 CEUs 有较好的力学性能,其中伸长率提高到 972.38%,断裂拉伸强度为 3.23 MPa,邵尔 A 硬度为 60。

(3) 在软段中引入 EL 的 CEUs 耐热性能较好,初始分解温度为 220℃,5%热失重温度为 310℃,50%热失重温度为 394℃,最大热分解速率对应的温度为 403℃。

(4) 加入 EL 后合成的 CEUs 与未加入的 PEPU 相比,力学性能和耐热性能均有所提高,说明蓖麻油部分替代石油化工产品作为合成聚醚型聚氨酯弹性体的原料是可行的。

参考文献

- [1] 山西化工研究所编.聚氨酯弹性体手册[M].北京:北京化学工业出版社,2011:1-9.
- [2] Rogulska M, Kultys A, Podkoscielny W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1402-1414.
- [3] 张志毅,牛慧军,崔言云.不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的制备与力学性能研究[J].弹性体,2012,22(3):52-55.
- [4] 张丽.我国聚氨酯产业现状分析及展望(续完)[J].化学工业,2015,33(2):12-22.
- [5] Guan J, Song Y, Lin Y, et al. Progress in study of non-isocyanate polyurethane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

2011,50(11):6517-6527.

- [6] 筱羽.1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯绿色合成研究[A].中国化工学会化学工程专业委员会、中国化工学会生物化工专业委员会.第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(下)[C].中国化工学会化学工程专业委员会、中国化工学会生物化工专业委员会:中国化工学会,2006:1.
- [7] 刘冰灵,田恒水,崔喜.钛酸四乙酯催化酯交换缩聚法合成聚醚型聚氨酯[J].化工进展,2016,35(3):856-860.
- [8] 袁野,王强,欧阳春发,等.非异氰酸酯聚氨酯的最新研究进展[J].聚氨酯工业,2015,30(1):5-8.
- [9] Trevino A S, Trumbo D L. Acetoacetylated castor oil in coatings applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(1): 49-54.
- [10] 杜辉,殷宁,赵雨花,等.蓖麻油-聚醚基聚氨酯弹性体的制备和表征[J].化工新型材料,2009,37(2):106-108.
- [11] Hablot E, Zheng D, Bouquey M, et al. Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(11): 922-929.
- [12] Yeganeh H, Amin M, Shamekhi M A. Novel polyurethane insulating coatings based on polyhydroxy compounds, derived from glycolized PET and castor oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(3): 1222-1233.
- [13] 李阳.蓖麻油改性环氧聚氨酯防腐涂层的研制[J].当代化工,2012,41(6):566-568.
- [14] 何蕾,杨隽,涂洁,等.蓖麻油基水性聚氨酯的合成及性能[J].武汉工程大学学报,2010,32(3):79-81.
- [15] Yeganeh H, Mehdizideh M R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol[J]. European Polymer Journal, 2004, 40: 1233-1238.
- [16] Mishra A K, Chattopadhyay D, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3): 231-243.
- [17] Jia S Y, Ren Y R, Liu L M, et al. Stannous-acetylacetonate: A new catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(7): 827-830.
- [18] Ferreira P, Pereira R, Coelho J F J, et al. Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 40: 144-152.
- [19] 罗红,侯晓辉,康永.聚氨酯弹性体研究应用天津化工[J].天津化工,2011,1(25):9-12.
- [20] 褚衍倩,魏永梅,田恒水,等.PEG/PTMG 共聚醚型聚氨酯弹性体制备工艺的研究[J].现代化工,2018,38(7):132-135,137.
- [21] 汪昆华,罗传秋,周啸.聚合物近代仪器分析[M].北京:清华大学出版社,2000:171-173. ■

(上接第 190 页)

- [12] 孙辉跃,李林曦,庄秋惠,等.蒸发法处理膜滤浓缩液的中试研究[J].能源与节能,2015,(4):163-165.
- [13] 邵立明,何晶晶,康瑾.pH 和负压对生活垃圾焚烧厂渗沥液蒸发处理的影响[J].环境工程学报,2007,(2):108-111.
- [14] 傅金祥,张荣新,范旭,等.吹脱法去除垃圾渗滤液中氨氮[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2011,27(4):741-745.
- [15] 赵贤广,李武,王金龙,等.高浓度氨氮废水处理与氨资源化新技术[J].工业水处理,2011,31(12):31-34.

- [16] De S, Hazra T, Dutta A. Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation[J]. Environmental monitoring and assessment, 2019, 191(2): 49-62.
- [17] Smaoui Y, Mlaik N, Bouzid J, et al. Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2018, 37(3): 1041-1049.
- [18] 万家秀.混凝和吹脱联合预处理垃圾渗滤液的研究[J].资源节约与环保,2013,(11):113-114. ■