

蒸发过程早期渗滤液中有有机酸挥发规律研究

岳东北, 许玉东, 诸毅, 苗豪梅, 聂永丰

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:对早期填埋场渗滤液进行了常规和载气蒸发实验, 通过定时分批截留冷凝液并测定其 TOC 和挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)浓度, 研究了不同 pH 条件下早期渗滤液中有机污染物的挥发规律. 结果表明, pH = 4 时蒸发冷凝液中 TOC 呈由高而低的变化趋势, pH = 7 时 TOC 变化趋势截然相反. 冷凝液中 VFAs(乙酸除外)浓度变化规律与 TOC 相似, 并且结构越复杂相对挥发速率越大. 分析表明, 早期渗滤液蒸发冷凝液中有有机物主要由 VFAs 组成. 是否具有载气及载气量多少对早期渗滤液有机物蒸发的影响不明显.

关键词: 填埋场渗滤液; 蒸发; 冷凝液; 挥发性脂肪酸

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0897-05

Vaporization of Organic Acids from Young Landfill Leachate During Evaporation

YUE Dong-bei, XU Yu-dong, ZHU Yi, MIAO Hao-mei, NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To obtain the vaporization rule of organic pollutants in a young landfill leachate, we conducted normal evaporation and gas-carrying evaporation experiments, analyzing TOC and volatile fatty acids (VFAs) of batch condensate. The results showed that TOC in condensates declined when pH was 4, whereas it presented a contrary trend when pH was 7. Variation of VFAs except acetic acid in condensates was similar to that of TOC. The more complicated the chemical construction of VFAs was, the greater the relative rate of vaporization was. The results indicated that the organic matter in condensate from young landfill leachate mainly consisted of VFAs. The quantity change of carried gas didn't distinctly affect the vaporization rule of organic matter in young landfill leachate.

Key words: landfill leachate; evaporation; condensate; volatile fatty acids

随着填埋场填埋时间的增加, 渗滤液的 BOD/COD 值逐渐下降^[1]. 虽然诸多研究及实践证实, 生物处理可实现渗滤液高效脱氮^[2~5], 但有机污染物控制指标通常难以实现, 经生物处理后出水残余的 COD 一般在 300 ~ 1 500 mg/L 之间^[6,7].

渗滤液中高浓度、难降解的腐殖质^[8,9]是造成渗滤液难处理的主要原因. 腐殖质从渗滤液一形成即存在其中^[10,11], 它在有机物中的比例随填埋时间增加而显著升高, 最高达 70% 以上^[12]. 腐殖质比例增加即表现为渗滤液可生化性降低, 进而导致生物处理对渗滤液中有机污染物去除效果不佳. 腐殖质是一类极难挥发的有机物^[13], 所以采用蒸发技术从渗滤液中分离腐殖质是有效的, 而且填埋场气体(CH₄ 含量高达 40% ~ 60%)可用作蒸发能源.

然而, 渗滤液中还存在一些挥发性有机物, 蒸发过程中它们必将挥发进入蒸汽(冷凝液), 进而导致二次污染. 因此, 研究渗滤液中挥发性污染物的蒸发规律及开发对其的控制技术是非常必要的. Di 等^[14]对蒸发与反渗透组合工艺处理渗滤液进行了研究, 其中蒸发单元起到浓缩盐分从而有效降低反渗透进水电导率的作用. Birchler 与 Koistinen^[15,16]分别报道

了通过调整 pH 控制渗滤液污染物挥发的研究与工程实例, Duesel^[17]提出采用吸附、氧化技术处理渗滤液蒸发产生的全部蒸汽, 目前世界上应用最多的渗滤液蒸发工艺是利用填埋气体混烧全部蒸汽^[18]. 然而, 有关渗滤液蒸发的研究工作更多地关注蒸汽(或冷凝液)的整体性质和处理方式, 对于蒸发过程中污染物的具体挥发行为少有涉及.

本研究采用常规蒸发和载气蒸发方法^[19], 研究不同 pH 条件下早期渗滤液中挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)的挥发规律, 旨在基于有机物挥发过程评价蒸发方法对于早期渗滤液处理的作用.

1 材料与方法

1.1 实验装置与流程

实验装置如图 1 所示. 将经 H₂SO₄ 或者 NaOH 调节 pH 值的渗滤液 500 mL 放入 1 000 mL 蒸馏烧瓶内, 并用 KDM-1000 型电热套(山东鄄城华鲁电热仪

收稿日期: 2006-04-23; 修订日期: 2006-05-24

基金项目: 清华大学博士科研创新基金项目(2001)

作者简介: 岳东北(1978 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为固体废物污染控制及资源化, E-mail: yuedb@tsinghua.edu.cn

器有限公司)加热,控制电压为 70 V.蒸汽通过冷凝管后变成冷凝液,用锥形瓶接收,每隔 20~30 min 更换锥形瓶,记录每个锥形瓶内冷凝液体积,测定 TOC 和挥发性脂肪酸浓度.利用小型气泵向渗滤液中通入惰性载气(空气),载气温度为 25 ℃,对载气流量进行控制.

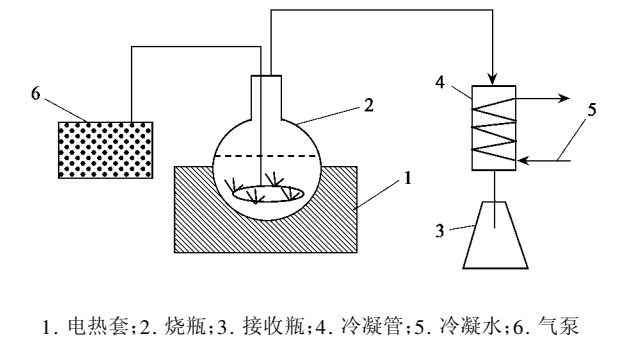


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

浓缩倍数(concentration factor, CF)定义为蒸发原液体积与蒸发残留液体积之比,由下式计算:

$$CF_k = v_f \left(v_f - \sum_{i=1}^k v_i \right)^{-1}$$

式中,CF_k为更换第k个锥形瓶时的浓缩倍数;v_f为蒸发原液体积;v_i为第i个锥形瓶内冷凝液体积.

1.2 渗滤液样品

实验中渗滤液样品取自中国北方某垃圾卫生填埋场.渗滤液样品的组分见表 1.其 pH 略显酸性,VFAs 浓度高并且是渗滤液中有机物的主要组成,可以判断该渗滤液属于早期渗滤液.

表 1 渗滤液样品的组分/mg·L⁻¹

Table 1 Characteristics of the leachate/mg·L⁻¹

pH	TOC	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸	正己酸
6.8	5 490	4 286	998	299	1 675	237	1 191	1 227

1.3 分析方法

pH 值的测定采用奥立龙 828 型酸度计(RTION, USA),TOC 的测定采用 SHIMADZU TOC-5000 总有机碳测定仪(SHIMADZU, JPA).挥发性脂肪酸由 SHIMADZU GC-14C 气相色谱仪(SHIMADZU, JPA)测定,色谱检测器为氢焰离子化检测器(FID).检测方法 & 色谱条件如下:

取渗滤液约 5 mL 加入 3 滴 3 mol/L H₂SO₄,再加入 0.5 mL 浓甲酸,用去离子水定容至 10 mL,最终 pH 值为 2 左右(控制在 3 以下).气相色谱启动并操作条件稳定以后,在进标准样或待测样品之前,用

15% 的甲酸液冲洗色谱柱 3~4 次.色谱柱填充物为 10% DEGS + 1% H₃PO₄ + GDX-103 担体(60~80 目).色谱操作条件为检测室温度 210 ℃,进样口温度 240 ℃,载气为高纯氮气.

2 结果与分析

2.1 TOC 蒸发规律

渗滤液蒸发实验中冷凝液的 TOC 随浓缩倍数的变化如图 2 所示.

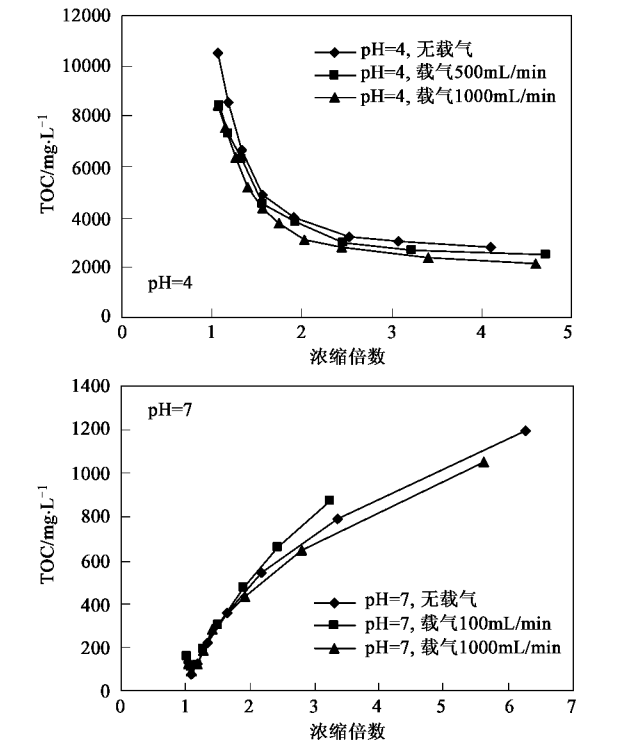


图 2 蒸发冷凝液中 TOC 随浓缩倍数的变化

Fig.2 Variation of condensate TOC with concentration factor

渗滤液成分复杂,含多种弱酸弱碱盐类,自身存在较强的酸碱缓冲体系,系统 pH 值的变化对蒸发影响很大.pH = 4 和 pH = 7 条件下蒸发冷凝液中 TOC 变化趋势截然相反,pH = 4 时初期冷凝液 TOC 浓度高达 10 000 mg/L,随着蒸发的进行而不断下降;而 pH = 7 时初期冷凝液 TOC 浓度不到 200 mg/L,随着蒸发的进行而不断上升.pH = 4 时冷凝液 TOC 均很高,最低值亦达 2 150 mg/L,pH = 7 时冷凝液最高 TOC 仅为 1 200 mg/L.

不论 pH = 4 还是 pH = 7,是否加载气或载气量的多少对冷凝液 TOC 变化规律基本无影响.

2.2 VFAs 蒸发规律

pH = 4 和 pH = 7 这 2 种条件下的蒸发冷凝液中 VFAs 的相对浓度变化如图 3 所示.图 3 中,纵坐标

c/c_0 为蒸发冷凝液中 VFAs 浓度相对于渗滤液原浓度的比值,借此表征 VFAs 的相对挥发量及挥发性,

其中, c 为冷凝液中 VFAs 浓度, c_0 为渗滤液原料中的 VFAs 浓度.

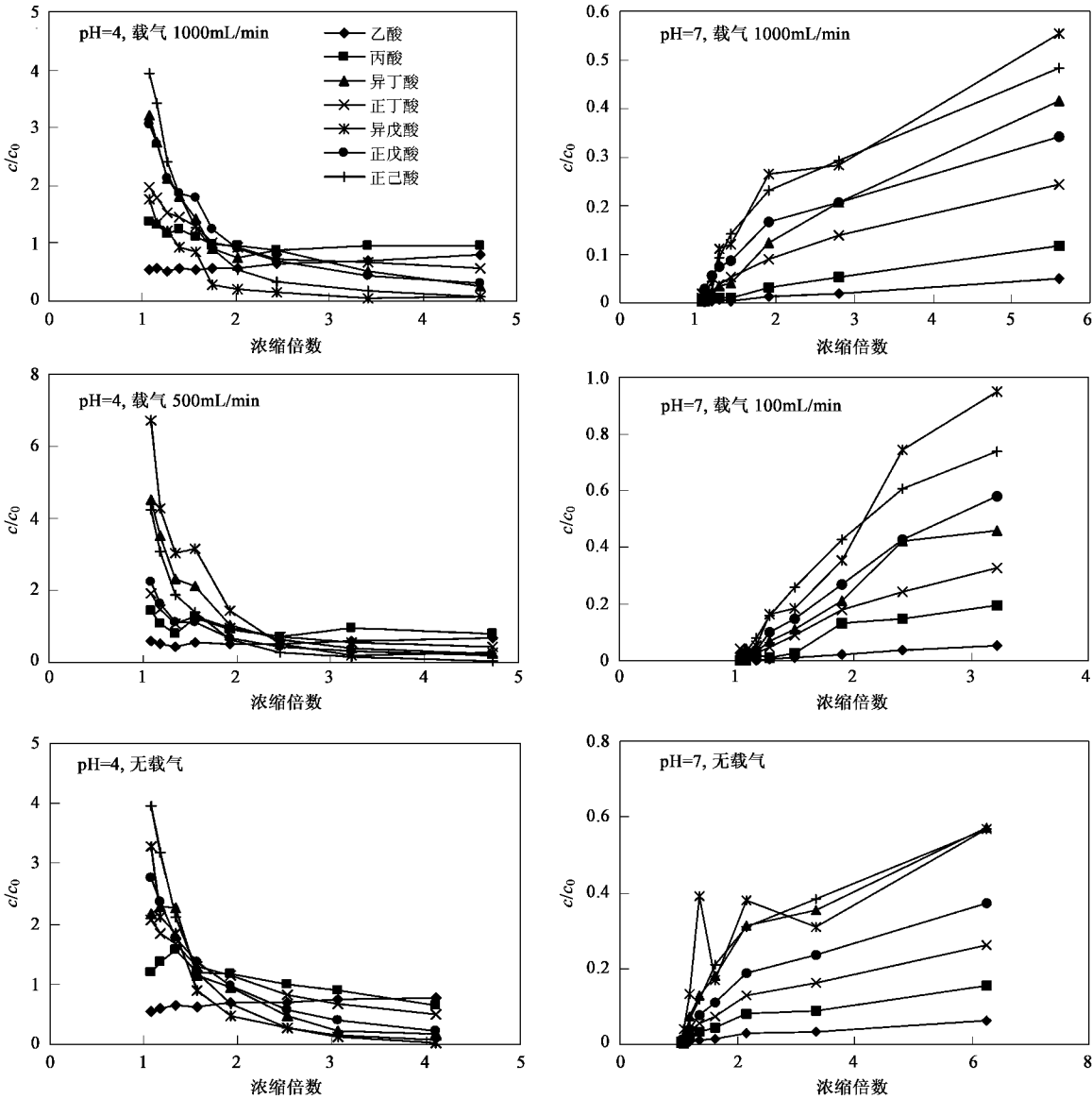


图 3 冷凝液中 VFAs 浓度变化

Fig.3 Variation of VFAs in condensate with concentration factor

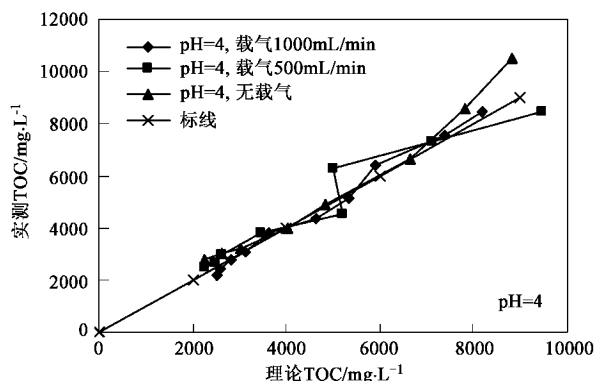
与 TOC 蒸发规律类似, $\text{pH} = 4$ 条件下, 冷凝液中除乙酸外的其它 VFAs 的浓度均呈由高而低的趋势, 而 $\text{pH} = 7$ 条件下则呈现浓度由低而高的变化趋势. 分析其原因是, 酸性条件下, 以分子态存在的 VFAs 较多, 易于蒸发, 在蒸发的初期阶段, 大部分 VFAs 以较高的蒸发速度蒸出, 到了蒸发后期, 由于渗滤液中 VFAs 浓度降低, 蒸发量相应降低, 故冷凝液中 VFAs 浓度下降. 而乙酸酸性较强, 水解程度相对较高, 挥发受到一定限制, 相对于其它 VFAs 而言蒸发滞后. 随着渗滤液 pH 值的升高, VFAs 水解程度

加大, 分子态组分减少, 蒸发量亦随之降低, 因此 $\text{pH} = 7$ 条件下初期蒸发量很低. 随着蒸发的继续, 由于水分的持续蒸出, 致使渗滤液中 VFAs 浓度不断加大, 由于酸碱平衡向分子态方向移动以及雾沫夹带等原因, 最终导致冷凝液中 VFAs 浓度逐渐升高.

$\text{pH} = 4$ 的冷凝液 c/c_0 普遍高于 $\text{pH} = 7$ 的. $\text{pH} = 4$ 时蒸发初期除乙酸外, c/c_0 均大于 1, 蒸发性能较好的最高可达 4~7; 而 $\text{pH} = 7$ 时到了蒸发末期 c/c_0 最高时仍小于 1. 除了异戊酸的相对蒸发速率较为不稳定外, 其余 VFAs 的相对蒸发速率基本上按正

己酸、异丁酸、正戊酸、正丁酸、丙酸、乙酸由大到小排序,说明在 VFAs 中,分子量越大、分子结构越复杂,挥发性能越好。

同样,载气量的变化对 VFAs 的蒸发影响不大,



pH 相同的前提下, VFAs 蒸发规律均相似。

2.3 冷凝液组分分析

按照 VFAs 的分子组成计算出冷凝液的理论 TOC 值,其与实测 TOC 值的相关性见图 4。

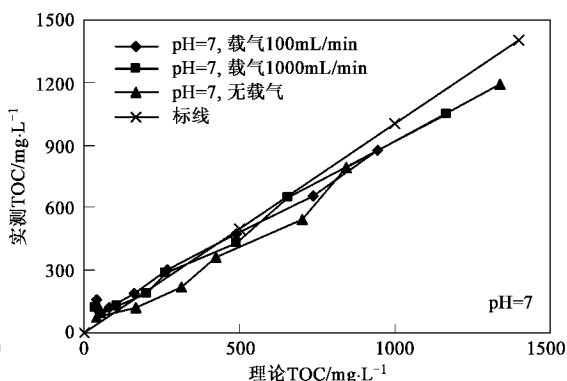


图 4 冷凝液的理论 TOC 与实测 TOC 的相关性

Fig.4 Correlation between theoretical and measured TOC of condensate

pH = 4 和 pH = 7 条件下,冷凝液的理论 TOC 与实测 TOC 非常接近,且不受载气量的影响,说明渗滤液蒸发出来的冷凝液中有有机物基本上由挥发性有机酸组成。

3 讨论

通常,填埋场渗滤液的蒸发能够以同为填埋场二次污染源的填埋气体为能源,因此,近几年蒸发在渗滤液处理领域获得越来越多的应用^[16-18,20]。

早期渗滤液和晚期渗滤液在物理化学性质和可生化性等方面有着显著差异,与此对应,蒸发规律亦明显不同。pH = 4 和 pH = 7 条件下,早期渗滤液中有有机物挥发规律截然相反,而对于晚期渗滤液,不论呈酸性、中性还是碱性,其蒸发冷凝液中有有机物浓度均呈先高后低的变化趋势^[21]。早期和晚期渗滤液蒸发过程中有机物挥发规律差异如此显著的具体原因还有待进一步研究。

实验表明,通过调整 pH 控制有机酸和氨氮分别挥发^[15,16]的方法对早期渗滤液不适用。根据实验结果,采用反渗透^[14]、吸附、氧化^[17]或混烧^[18]技术处理冷凝液(或蒸汽)时,可以有选择地针对污染物浓度较高的冷凝液(或蒸汽)进行处理。

4 结论

(1) 早期渗滤液蒸发冷凝液中有有机污染物主要由 VFAs 组成,并且 VFAs 结构越复杂相对挥发速率越大。

(2) 早期渗滤液蒸发过程受 pH 影响较大, pH = 4 时冷凝液的 TOC 和 VFAs(除乙酸外)浓度均呈现由高而低的变化趋势, pH = 7 时变化趋势截然相反。

(3) 是否具有载气及载气量多少对早期渗滤液中有有机物蒸发影响不大。

参考文献:

- [1] Kjeldsen P, Barlaz M A, Rooker A P, *et al.* Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2002, **32**(4): 297 ~ 336.
- [2] Bae J H, Kim S K, Chang H S. Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via fenton's Treatment followed by activated sludge [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(12): 341 ~ 348.
- [3] Kulikowska D, Klimiuk E. Removal of organics and nitrogen from municipal landfill leachate in two-stage SBR reactors [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, **13**(4): 389 ~ 396.
- [4] 袁居新, 陶涛, 王宗平, 等. 垃圾渗滤液处理中的高效脱氮现象[J]. *中国给水排水*, 2002, **18**(3): 76 ~ 78.
- [5] 任鹤云, 李月中. MBR 法处理垃圾渗滤液工程实例[J]. *给水排水*, 2004, **30**(10): 36 ~ 38.
- [6] Zouboulis A I, Chai X-L, Katsoyiannis I A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates [J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, **70**(1): 35 ~ 41.
- [7] 李军, 王宝贞, 王淑莹, 等. 生活垃圾渗滤液处理中试研究[J]. *中国给水排水*, 2002, **18**(3): 1 ~ 6.
- [8] 尚爱安, 徐美燕, 孙贤波, 等. 物化-生化组合工艺处理垃圾渗滤液[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2005, **31**(6): 756 ~ 782.
- [9] 陈少华, 刘俊新. 垃圾渗滤液中有有机物分子量的分布及在 MBR 系统中的变化[J]. *环境化学*, 2005, **24**(2): 154 ~ 157.

[10] Calace N, Petronio B M. Characterization of high molecular weight organic compounds in landfill leachate: Humic substances [J]. Journal of Environmental Science & Health, Part A, 1997, **32**(8): 2229 ~ 2244.

[11] Kang K H, Shin H S, Parka H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Research, 2002, **36**(16): 4023 ~ 4032.

[12] Calace N, Liberatori A, Petronio B M, *et al.* Characteristic of different molecular weight fraction of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals [J]. Environmental Pollution, 2001, **113**(3): 331 ~ 339.

[13] Graham N J D. Removal of humic substances by oxidation/ biofiltration process—a review [J]. Water Science & Technology. 1999, **40**(9), 141 ~ 148.

[14] Di Palma L, Ferrantelli P, Merli C, *et al.* Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis [J]. Waste Management, 2002, **22**(8): 951 ~ 955.

[15] Birchler D R, Milke M W, Marks A L, *et al.* Landfill leachate treatment by evaporation [J]. Journal of Environmental Engineering, 1994, **120**(5): 1109 ~ 1131.

[16] Koistinen P R. At the forefront of evaporation technology [J]. Paper Asia, 1997, **11**: 14 ~ 19.

[17] Duesel B F. Leachate evaporation system [P]. USA: 5342482, 1994.

[18] Young J D, Fischer E A. Method and apparatus for disposing of landfill produced pollutants [P]. USA: 4838184, 1989.

[19] 杨传芳, 洪滨, 徐维勤, 等. 载气蒸发传热特性的研究[J]. 化工冶金, 1995, **16**(3): 252 ~ 256.

[20] 岳东北, 许玉东, 何亮, 等. 浸没燃烧蒸发工艺处理浓缩渗滤液[J]. 中国给水排水, 2005, **21**(7): 71 ~ 73.

[21] 岳东北, 许玉东, 聂永丰, 等. “老龄期”填埋场渗滤液 COD 蒸发规律研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(3): 57 ~ 60.