

生物反应器填埋场臭气中微量氨气和挥发性脂肪酸的特征研究

王君琴¹, 徐炎华¹, 贺永华², 沈东升²

(1.南京工业大学城市建设与安全环境学院, 江苏 南京 210009; 2.浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310029)

摘要:为了消除生物反应器填埋场生化反应产生的一些中间产物(如挥发性脂肪酸和氨)的环境空气污染及其有效控制和预防,本文选用两相生物反应器填埋场与渗滤液直接循环生物反应器填埋场进行了填埋臭气中微量氨气与挥发性脂肪酸的变化规律及特征研究。结果表明,2个生物反应器填埋场中填埋垃圾 pH 对填埋臭气中氨气和挥发性脂肪酸气体的影响很大,当 pH 大于 7 时,臭气中以氨气为主,基本上不存在挥发性脂肪酸气体;当 pH 小于 7 时,臭气中以挥发性脂肪酸为主,而氨气几乎不存在。此外,两相生物反应器填埋场在抑制填埋场乙酸、丙酸、丁酸气体的挥发,改善填埋场空气环境污染方面优越于渗滤液直接循环生物反应器填埋场。

关键词:生物反应器填埋场; 氨气; 臭气; 挥发性脂肪酸

中图分类号:X512 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1212-05

Characteristics of the Trace Malodorous NH₃ and Volatile Fatty Acids in Landfill Gas from Bioreactor Landfills

WANG Jun-qin¹, XIU Yan-hua¹, HE Yong-hua², SHEN Dong-sheng²

(1. College of Urban Construction and Safety & Environmental Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Environment and Resource, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: In order to efficiently avoid and solve the atmospheric environmental problem of the trace malodorous NH₃ and volatile fatty acids, which volatilized from bioreactor landfills due to the anaerobic microbial degradation of organic waste materials, a better knowledge about the concentration variation of the NH₃ and volatile fatty acids in bioreactor landfills during decomposition period was required. Two experimental setups of bioreactor landfills (i.e. the anaerobic bioreactor landfill of leachate in-situ circulation and the two-phase bioreactor landfill) were used and the concentrations of the NH₃ and volatile fatty acids in the bioreactor landfills during decomposition period were determined. The concentration of the trace NH₃ and volatile fatty acids in atmosphere was worked out by ionization equation and Henry law to study the concentration variation characteristics. The results showed that the pH of landfill affect the concentration of ammonia and volatile organic acids in the bad smelly gas distinctly. When pH >7, NH₃ was the main composition of the bad smelly gas and the volatile organic acids was hardly examined; while, when pH <7, the conclusion was inverse. Further, the two-phase bioreactor landfill could restrain the volatilization of some volatile fatty acids (acetic acid, propionic acid and butyric acid) and reduce the atmospheric environmental pollution more effectively compared with the leachate-recirculation bioreactor landfill.

Keywords: bioreactor landfill; NH₃; malodorous gas; volatile fatty acids

生物反应器填埋场是有目的地控制强化填埋场中的微生物反应,从而加速垃圾中能降解的有机组分转化和稳定的一种垃圾卫生填埋场^[1]。生物反应器填埋场中生化反应产生的一些中间产物(如挥发性脂肪酸和氨),既是生物反应器填埋场生物活性强弱的重要指标之一,也是引起周围大气环境恶臭问题的主要物质。目前,在生物反应器填埋场的研究领域中,很多研究者^[2-5]通过强化生物反应器填埋场的生物活性,实现了填埋场加速稳定化、降低了垃圾处置成本。然而,有关生物反应器填埋场中生化反应产生的中间产物引起的臭气问题,至今尚未见详细报道。

本文对 2 个典型的生物反应器填埋场(两相生物反应器填埋场与渗滤液直接循环生物反应器填埋场)的填埋臭气中微量氨气与挥发性脂肪酸的动态研究,探索生物反应器填埋场填埋臭气中微量氨气与挥发性脂肪酸变化规律及特征,同时也为生物反应器填埋场臭气的控制、消除和预防提供理论依据。

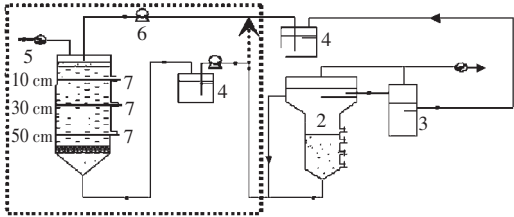
1 试验方法与装置

1.1 试验装置

本试验采用的两相型生物反应器填埋场 (R1)装置流程见图 1,由卫生填埋场和产甲烷反应器两部分

组成。卫生填埋场采用圆形塑料桶,其内径 28.7 cm,高 65 cm;产甲烷反应器采用上流式厌氧污泥床生物反应器,内径为 10 cm,高 80 cm,其反应器容积为 6.28 L,有效容积 5.50 L。

渗滤液直接循环生物反应器填埋场(R2) 仅由卫生填埋场组成,详见图 1 虚线部分。



1.卫生填埋场 2. 产甲烷反应器 3. 外置三相分离器
4. 集水瓶 5.气体流量计 6. 蠕动泵 7.取样口
图 1 两相生物反应器填埋场和渗滤液直接循环填埋场装置流程

Figure1 Schematic diagram of the two-phase bioreactor landfill and leachate-recirculation-landfill

1.2 试验垃圾组成

参考全国生活垃圾组成成分数据^[6],试验垃圾的组成成分如表 1 所示。

表 1 试验垃圾成分组成

Table 1 Components of experimental municipal solid waste

样品成分	厨余	纸类	橡皮塑料	织物	竹木	砖石沙子	金属玻璃
比例/%	58.66	7.66	12.18	3.68	2.81	8.63	6.38

1.3 试验方法

两相型生物反应器填埋场(R1)和渗滤液直接循环生物反应器填埋场(R2)的卫生填埋场底部垫一层厚约 5 cm 的碎石,以便渗滤液顺利排出。卫生填埋场垃圾层厚 50 cm(填埋垃圾密度控制在 0.5 t·m⁻³,垃圾初始湿度加水调节到 70%),沙子上面铺 5 cm 厚的沙子,沙子上面 5 cm 用来作气室。卫生填埋场在室内常温进行。

两相型生物反应器填埋场(R1)的回流液是其自身卫生填埋场产生的渗滤液经产甲烷生物反应器处理后全部回流到卫生填埋场;而渗滤液直接循环生物反应器填埋场(R2) 的回流液是其自身卫生填埋场产生的渗滤液不经任何处理全部直接回流到卫生填埋场。

两相型生物反应器填埋场(R1)的产甲烷反应器试验在恒温室内进行,温度控制在(28±1)℃。产甲烷

反应器接种污泥取自于杭州柠檬酸厂和四堡污水处理厂,试验前先采用模拟废水对厌氧活性污泥进行活化培养,然后用杭州天之岭填埋场的渗滤液驯化启动产甲烷反应器,直至全部用渗滤液作为进水进行厌氧处理。

1.4 主要分析项目与方法

试验过程中每周从卫生填埋场取样口如图 1 所示,3 个取样口的深度分布为 10 cm,30 cm,50 cm,取等体积沥出液混匀后测 pH 值,分析测定乙酸、丙酸、丁酸及氨氮浓度。其中 pH 值测定:pHS-3 型精密酸度计;乙酸、丙酸、丁酸浓度测定:气相色谱法/FID 检测器(吸附剂:Porapak·Q,50-100 目;柱长:2 m×Φ3 mm;柱温:220℃;汽化室、检测器温度:260℃;载气流速:氮气 40 mL·min⁻¹;氢气流量:50 mL·min⁻¹;空气流量:600 mL·min⁻¹);氨氮浓度测定:纳氏试剂光度法。

2 试验结果

2.1 填埋垃圾中氨氮和挥发性脂肪酸(乙酸、丙酸、丁酸)浓度变化

生物反应器填埋场的垃圾厌氧降解实质上是一个由产甲烷细菌群与不产甲烷细菌群共同参与的多阶段复杂的生物化学过程。产甲烷细菌连续利用由不产甲烷细菌产生的氢、乙酸等,使生物反应器填埋场

系统解除了不产甲烷细菌产生的产物反馈抑制反应,从而使不产甲烷细菌能继续正常生长和代谢。由此可见,其中氨氮、乙酸、丙酸、丁酸持续不断的产生及转化是加速垃圾降解的关键。两组装置的 pH 和氨氮、乙酸、丙酸、丁酸浓度的试验结果如表 2 所示。R1 装置产生的氨氮、乙酸、丙酸、丁酸能够较好地持续不断地产生及转化,R2 装置产生的乙酸、丁酸也能较好地持续不断地产生及转化,但氨氮、丙酸出现累积现象。

表 2 两组装置的 pH 和氨氮、乙酸、丙酸、丁酸的浓度										
Table 2 The pH and the concentrations of NH ₃ -N, acetic acid, propionic acid, butyric acid in the two designs										
时间/d	pH		氨氮/mg·L ⁻¹		乙酸/mg·L ⁻¹		丙酸/mg·L ⁻¹		丁酸/mg·L ⁻¹	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
7	4.5	4.6	476	230	2.56	2.19	1.31	0.02	0.46	0.30
14	5.4	5	515	332	2.86	2.59	1.34	0.46	4.68	4.16
21	5.2	5.8	507	564	3.87	4.33	1.2	1.21	3.25	4.18
28	5.0	5.0	513	603	4.14	6.09	1.17	2.28	1.71	4.41
35	5.2	4.9	526	722	3.57	7.12	1.53	2.70	0.83	4.86
42	5.5	4.9	430	869	3.34	6.58	0.87	2.80	0.79	4.66
49	6.7	5.0	404	914	1.91	6.86	0.52	2.88	0.72	4.96
56	6.9	5.0	405	855	1.01	3.91	0.45	2.77	0.64	3.59
63	7.1	5.2	397	867	0.14	3.28	0.45	3.07	0.48	2.60
70	7.2	5.7	321	923	0.17	3.08	0.36	3.41	0.28	1.67
77	7.3	6.1	359	979	0.14	1.79	0.21	3.72	0.13	1.25
84	7.4	6.1	316	1024	0.17	1.12	0.35	3.71	0.08	1.10
91	7.4	6.3	305	998	0.12	1.69	0.33	3.78	0.07	0.86
98	7.4	6.5	296	1106	0.04	0.76	0.27	3.73	0.05	0.62

2.2 填埋场挥发性臭气(氨气、乙酸、丙酸、丁酸)浓度预测

氨氮、乙酸、丙酸、丁酸等物质具有易挥发、恶臭的特征,是填埋场挥发性臭气的主要成分。因此,在已取得生物反应器填埋场降低渗滤液污染强度、增加填埋场有效容积、提高产气量、加速填埋场稳定、降低垃圾处置成本^[4,5]等研究基础上,对于影响生物反应器填埋场周围大气环境中的臭气中微量氨气和挥发性脂肪酸浓度进行进一步研究。

2.2.1 氨气、乙酸、丙酸、丁酸浓度估算的推导

利用试验过程中得到的 pH 值、氨氮数据和挥发性脂肪酸各组成的气相色谱分析结果,结合电离方程和电离常数,可以得到分子态氨与分子态挥发性脂肪酸浓度,最后运用亨利定律来近似地计算得出填埋场大气中氨气和挥发性脂肪酸的浓度。

(1)分子态氨

$$\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{NH}_4^++\text{OH}^-$$
(1)

$$K_b=\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$$
(2)

$$[\text{NH}_3]=\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{K_b\times[\text{H}_2\text{O}]}$$
(3)

氨气在 25℃时的电离常数为 $K_b=1.79\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2)分子态挥发性脂肪酸

$$\text{MH}\rightarrow\text{M}^-+\text{H}^+$$
(4)

$$K_a=\frac{[\text{M}^-][\text{H}^+]}{[\text{MH}]}$$
(5)

$$[\text{MH}]=\frac{[\text{M}^-][\text{H}^+]}{K_a}$$
(6)

MH,为乙酸,丙酸,丁酸,乙酸在 25℃时的电离常数为 $K_a=1.75\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 丙酸在 25℃时的电离常数为 $K_a=1.34\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 丁酸在 25℃时的电离常数

为 $Ka=1.5\times10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)亨利定律
运用亨利定律可得到

$$C=K_H\times P \tag{7}$$

式中: C 为溶质在液相中的摩尔浓度, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_H 为亨利常数, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot10^{-5}\text{Pa}$; P 为溶质在气相中的分压, 10^{-5}Pa 。

氨气, 分子量 17.03, 在 25℃时的亨利系数为 $K=27\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot10^{-5}\text{Pa}$ ^[7]。

乙酸, 分子量 60.05, 在 25℃时的亨利系数为 $K=3\,300\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot10^{-5}\text{Pa}$ ^[8]。

丙酸, 分子量 74.08, 在 25℃时的亨利系数为 $K=2\,200\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot10^{-5}\text{Pa}$ ^[8]。

丁酸, 分子量 88.11, 在 25℃时的亨利系数为 $K=1\,900\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot10^{-5}\text{Pa}$ ^[8]。

2.2.2 填埋场臭气中氨气、乙酸、丙酸和丁酸浓度

运用亨利定律来近似地计算得出填埋场大气中氨气和乙酸、丙酸、丁酸浓度随时间变化规律分别如图 2、图 3、图 4 和图 5。

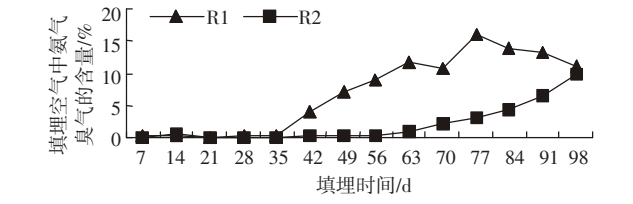


图 2 填埋场臭气中氨气百分含量变化
Figure 2 Variations of percentage of ammonia in landfill atmosphere

图 2 为两个装置中填埋场臭气中氨气的含量变化。从图中可以得到, 两个装置中氨气浓度都经历了一个从低到高的过程。R1 装置填埋场中氨气浓度约在填埋 30 d 后迅速升高, 一直维持到 80 d 之后此装置中氨气的浓度才开始缓慢下降; R2 填埋场装置中氨气浓度约在填埋 60 d 后才迅速升高, 其后继续趋上升趋势。

图 3 为两个模拟填埋场填埋臭气中乙酸的含量变化。R1 填埋场中乙酸百分含量先增加, 约在填埋 20 d 时其填埋臭气中乙酸臭气含量达到 0.5%; 接着逐渐减少, 约在填埋 30 d 时其浓度基本下降为 0, 并一直维持到试验结束; R2 装置填埋场中乙酸百分含量也先增加, 约在填埋 30~60 d 的阶段内其填埋臭气中乙酸臭气含量达到 1.5%, 接着缓慢减少, 到 80 d 时其浓度接近 0。

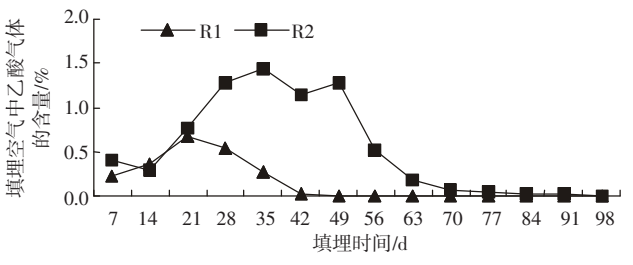


图 3 填埋场臭气中乙酸百分含量变化
Figure 3 Variations of percentage of acetic acid in landfill atmosphere

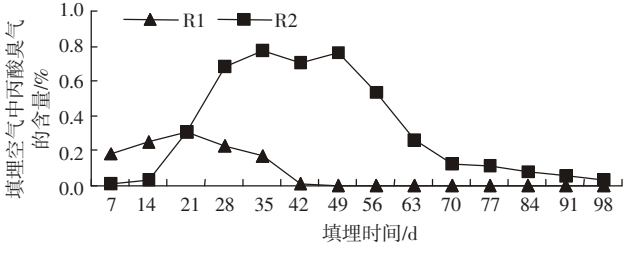


图 4 填埋场臭气中丙酸百分含量变化
Figure 4 Variations of percentage of propionic acid in landfill atmosphere

图 4 为两个模拟填埋场的填埋气丙酸臭气的含量变化。从图中可以看出 R1 填埋场中丙酸百分含量与乙酸百分含量的变化基本一致: 约在 20 d 时其填埋臭气中丙酸臭气含量达到 0.3%, 接着减少, 约在 30 d 时其浓度基本下降为 0, 并一直维持到试验结束; R2 填埋场中丙酸百分含量也先增加, 约在 30~60 d 的阶段内其填埋臭气中丙酸臭气含量达到 0.8%, 接着减少, 到 80 d 时降减趋于缓慢, 到试验结束时填埋场臭气中丙酸臭气含量为 0.1%~0.2%。

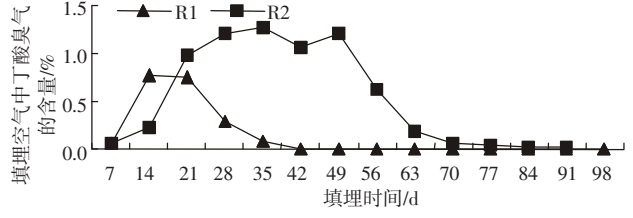


图 5 填埋场臭气中丁酸百分含量变化
Figure 5 Variations of percentage of butyric acid in landfill atmosphere

图 5 为填埋场臭气中丁酸的含量变化。图 5 表明, R1 填埋场中丁酸浓度与乙酸、丙酸百分含量变化基本一致: 约在第 3 周时其填埋臭气中丁酸臭气含量达到 0.6%, 接着减少, 约在 30 d 时其浓度基本下降为 0, 并一直维持到试验结束; R2 填埋场中丁酸百分含量也与乙酸、丙酸浓度变化基本一致, 约在 30~60 d

的阶段内其填埋臭气中丁酸臭气含量达到 1.2%,随后逐渐减少,到 70 d 时其浓度基本下降为 0。

3 结论及讨论

(1)填埋垃圾中氨氮和挥发性脂肪酸浓度变化表明,R1、R2 两组装置均能加速填埋场的稳定化进程,但 R1 装置对挥发性脂肪酸的持续不断产生及转化优越于 R2 装置。

(2)从填埋场臭气中氨氮的百分含量变化和 pH 值的变化可以看出:填埋场上空的氨气浓度与 pH 值有很大的关联,其受 pH 的影响远远比受反应器内氨氮浓度的影响大。当 pH 大于 7 时,臭气中氨气百分含量增加很快,臭气中以氨气为主,这可能是因为分子态氨气只有在碱性环境下才能形成。

(3)填埋场臭气中乙酸、丙酸、丁酸的百分含量变化规律:2 个填埋场装置中乙酸、丙酸、丁酸气体浓度都从低到高,到达一个峰值后再下降。同时结合 pH 值的变化可以发现,VFA(挥发性脂肪酸)气体的浓度与填埋场中 VFA 和 pH 值都具有较好的关联。然而,填埋场中 pH 变化主要是由填埋场中的 VFA 产生及转化而引起的。在填埋场稳定化进程中,pH 与 VFA 具有较好的负相关。由此可见,填埋场中 pH 是衡量

VFA 气体的浓度高低的重要参数,当 pH 小于 7 时,臭气中以挥发性脂肪酸为主。

参考文献:

[1] Pacey J P,Ramin Y,Reinhart D.The Bioreactor Landfill:An Innovation in Solid Waste Management.SW-ANA,Silver Springs,Maryland,1999.

[2] Carson D A. The municipal solid waste landfill operation as a bioreactor. In: Seminar Publication: Landfill bioreactor design and operation, Wilmington DE[M]. US Environmental Protection Agency, 1995. 1-8.

[3] Leszkiewicz J J, Mcaulay P B. Municipal solid waste landfill bioreactor technology closure and postclosure issues. In: Seminar Publication: Landfill bioreactor design and operation, Wilmington DE[M]. Washington: US Environmental Protection Agency, 1995. 81-122.

[4] 王君琴,沈东升,何 若. 生物反应器填埋场处理渗滤液的效能及产能特性研究[J].太阳能学报,2003,24(4):527-530.

[5] 王君琴,沈东升. 厌氧分步生物反应器系统处理城市生活垃圾的试验研究[J]. 环境科学,2004,25(3):160-163.

[6] 高 光,董雅文,金浩波,等. 城市垃圾处理与管理对策研究[J]. 城市环境与城市生态, 2000,13(2):39-41.

[7] Dean J A. Lange’s Handbook of Chemistry[M]. McGraw-Hill, Inc., 1992.

[8] Hine J, Mookerjee P K. The intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlations in terms of structural contributions[J]. *J Org Chem*, 1975, 40:292-298.