

# 垃圾渗滤液氨态氮与挥发性脂肪酸馏出规律研究

周效志, 桑树勋, 曹丽文, 刘会虎

(中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 为了提高垃圾渗滤液氨态氮 ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) 与挥发性脂肪酸 (VFA) 联合滴定分析结果的准确性, 试验研究了  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 的馏出规律, 并在此基础上对联合滴定方法的优化进行了探讨。结果表明: 测得的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度 ( $Y_1$ )、VFA 浓度 ( $Y_2$ ) 与馏出液体积 ( $X$ ) 分别符合函数关系式; 联合滴定分析过程中, 渗滤液样品  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度应稀释至 150 mg/L ~ 200 mg/L,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  馏出液应大于蒸馏液体积的 60%; VFA 分析应采用“一次蒸馏 80% + 二次蒸馏”的方式, 且 VFA 二次馏出液应大于蒸馏液体积的 75% (相对误差限  $\varepsilon_r < 5\%$ )。

**关键词:** 垃圾渗滤液; 氨态氮; 挥发性脂肪酸; 馏出规律; 联合滴定法

中图分类号: O655.2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)06-0059-03

## Study on Distilled Regulations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and VFA of Landfill Leachate

ZHOU Xiao-zhi, SANG Shu-xun, CAO Li-wen, LIU Hu-hu

(School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

**Abstract** In order to improve the accuracies of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and VFA combined titrimetric analysis of landfill leachate, the experiments of distilling rules of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and VFA was performed and the optimization methods of the combined titrimetric analysis was discussed. The results showed that the measured  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  mass concentration ( $Y_1$ ), VFA molar concentration ( $Y_2$ ) and distillate volume ( $X$ ) were in line with the relation. In the process of combined titrimetric analysis, the best results were obtained if  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  mass concentration of leachate samples were diluted to 150 mg/L ~ 200 mg/L, the volume of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  distillate was over 60% of the distilland volume. The relative error limit  $\varepsilon_r$  was less than 5% if the way of “first distillation 80% plus second distillation” was used to analyze VFA molar concentration, and the volume of VFA distillate was over 75% of the distilland volume in the second distillation.

**Key words** Refuse leachate;  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ; VFA; Distilled regulation; Combined titrimetric analysis

氨态氮 ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) 与挥发性脂肪酸 (VFA) 是评价垃圾渗滤液的重要指标, 它不仅影响到有机垃圾厌氧消化的反应过程, 还直接影响到渗滤液处理工艺的选择<sup>[1-4]</sup>。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 的测定有分光光度法<sup>[5-6]</sup>、气相色谱法<sup>[7]</sup>、蒸馏滴定法、联合蒸馏滴定法<sup>[8]</sup>等, 其中联合蒸馏滴定法具有设备简单、操作方便、测定快速等优点, 特别适合填埋场工作人员对色度高、含有机污染物质量浓度大的垃圾渗滤液水质进行监测。采用联合蒸馏滴定法分析  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 过程中, 对于同一垃圾渗滤液样品, 蒸馏时间及馏出液体积不同, 所测得的渗滤液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度与 VFA 浓度存在较大差异。现

通过对比试验研究  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 的馏出规律, 并就如何优化  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 联合滴定分析方法进行探讨。

### 1 原理

稀释后的垃圾渗滤液在碱性条件下蒸发出

收稿日期: 2008-06-10 修订日期: 2008-10-25

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划基金资助项目 (NCET-05-0479); 江苏省“青蓝工程”高校中青年学术带头人基金资助项目

作者简介: 周效志 (1982-), 男, 山东青州人, 博士研究生, 从事城市生活垃圾处理及资源化研究。

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , 用标准酸溶液滴定馏出液, 根据消耗酸溶液的体积计算  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度; 去除  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  干扰的剩余蒸馏液稀释酸化后蒸馏, 用标准碱溶液滴定馏出液, 根据消耗碱溶液的体积计算 VFA 浓度<sup>[8]</sup>。

## 2 试验

### 2.1 仪器与试剂

DHT 型搅拌恒温电热套, 250 mL 蒸馏瓶, 冷凝管, 100 mL 烧杯, 25 mL 酸性滴定管, 25 mL 碱性滴定管。

质量分数为 10% NaOH 溶液, 酚酞指示剂, 体积分数为 4%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶液, 混合指示剂, 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液 (用时标定), 体积分数为 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液, 0.100 0 mol/L NaOH 标准溶液。

### 2.2 试验过程

(1) 取 10 mL 待测渗滤液于蒸馏瓶中, 加入 88 mL 无氨蒸馏水稀释, 加入 10% NaOH 溶液 2 mL, 滴入 2 滴酚酞指示剂, 接收瓶中加入 10 mL  $\text{H}_3\text{BO}_3$  吸收馏出物。进行蒸馏试验, 向接收到一定体积馏出液 (10 mL、20 mL、……、90 mL、100 mL) 的接收瓶中加入几滴混合指示剂, 用 0.1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  标准溶液滴定蒸馏液至紫色, 同时以无氨蒸馏水代替渗滤液进行空白试验。

(2) 重复上一步骤, 并使  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  馏出液体积为 70 mL。向蒸馏瓶剩余液体中加入无氨蒸馏水 60 mL, 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 10 mL, 继续蒸馏, 以 10 mL 无氨蒸馏水接收馏出物。向接收到一定体积馏出液 (10 mL、20 mL、……、90 mL、95 mL、100 mL) 的接收瓶中加入几滴酚酞指示剂, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至淡粉色不消失为止。

(3) 将 VFA 一次蒸馏馏出液体积为 50 mL、70 mL、80 mL、90 mL 的剩余液体定容至 100 mL 并进行二次蒸馏, 用 0.100 0 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定二次馏出液。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 馏出规律

垃圾渗滤液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的馏出过程, 其中 I 号为生活垃圾厌氧降解后期渗滤液样品、II 号为生活垃圾厌氧降解中期渗滤液样品。对试验数据点进行一元非线性回归分析表明: 垃圾渗滤液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

蒸馏过程中, 所测得的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度 ( $Y_1$ ) 与馏出液体积 ( $X$ ) 符合函数关系式:  $Y_1 = a_1 \times e^{b_1 X} - c_1 \times e^{-d_1 X}$  ( $a_1, b_1, c_1, d_1$  为常数, 显著水平  $\alpha = 1\%$ ), 见图 1。

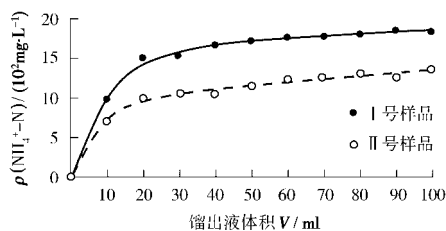


图 1 垃圾渗滤液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  馏出过程

### 3.2 VFA 馏出规律

I 号垃圾渗滤液样品 VFA 的馏出过程。对试验数据进行一元线性回归分析表明: 垃圾渗滤液 VFA 一、二次蒸馏过程中, 所测得的 VFA 浓度 ( $Y_2$ ) 与馏出液体积 ( $X$ ) 都符合一元线性关系式:  $Y_2 = a_2 + b_2 X$  ( $a_2, b_2$  为常数, 显著水平  $\alpha = 1\%$ ), 见图 2。

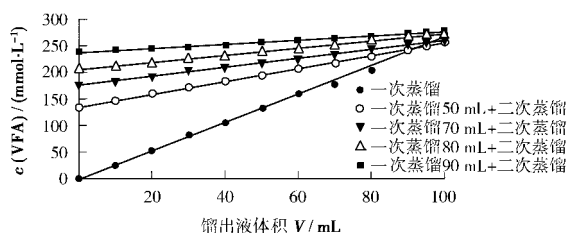


图 2 垃圾渗滤液 VFA 馏出过程

### 3.3 联合滴定分析方法的优化

#### 3.3.1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

I 号渗滤液样品  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  馏出数据点的一元非线性回归更为显著 ( $R_1^2 > R_2^2$ ), 且回归曲线更快趋于平稳, 说明在稀释同样倍数的情况下, 高  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度渗滤液具有更好的测定结果, 样品的过度稀释会增大测定结果的误差 (图 1)。

综上所述, 联合蒸馏分析法更适于高  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度的渗滤液, 对渗滤液样品分析时需要进行合理稀释, 控制蒸馏液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度在 150 mg/L ~ 200 mg/L。根据 I 号样品的分析结

果,假定  $Y_1$  (100) 为 I 号样品  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度的真值,以相对误差限  $\varepsilon_r < 5\%$  计,则  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  馏出液应大于蒸馏液体积的 60%。

### 3.3.2 VFA

试验所得的 VFA 浓度 ( $Y_2$ ) 与馏出液体积 ( $X$ ) 呈一元线性关系决定了渗滤液 VFA 浓度测定需要采用二次蒸馏的方式。表 1 为 I 号样品一、二次蒸馏相关数据的一元线性回归分析结果。

表 1 VFA 数据一元线性回归分析结果

蒸馏过程	一元线性 回归模型	VFA 拟合浓度 $c/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	决定系数 $R^2$	馏出液体积拟合值 <sup>①</sup> V/mL	馏出液体积理论值 <sup>①</sup> V/mL
一次蒸馏	$Y_2 = -2.07 + 2.69X$	267	0.997	> 95.0	> 95.0
一次蒸馏 50 mL + 二次蒸馏	$Y_2 = 134 + 1.21X$	255	0.998	> 98.9	> 90.0
一次蒸馏 70 mL + 二次蒸馏	$Y_2 = 176 + 0.846X$	260	0.995	> 91.6	> 83.3
一次蒸馏 80 mL + 二次蒸馏	$Y_2 = 205 + 0.666X$	271	0.997	> 73.2	> 75.0
一次蒸馏 90 mL + 二次蒸馏	$Y_2 = 236 + 0.400X$	276	0.969	> 42.3	> 50.0

①  $\varepsilon_r < 5\%$

通过对表 1 的分析得出,除“一次蒸馏 90 mL + 二次蒸馏”方式外,其余蒸馏方式数据点的一元线性回归模型都具有较高的决定系数 ( $R^2 > 0.99$ );“一次蒸馏 70 mL/80 mL + 二次蒸馏”方式与“一次蒸馏”方式的 VFA 回归拟合浓度更接近;“一次蒸馏 80 mL + 二次蒸馏”方式的馏出液体积理论值与回归拟合值最接近。因此,“一次蒸馏 80 mL + 二次蒸馏”方式更有利于提高 VFA 浓度测定结果的准确性,采用该方式进行分析时,二次蒸馏馏出液体积应大于蒸馏液体积的 75%。

## 4 结论

(1) 垃圾渗滤液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  与 VFA 联合滴定分析过程中,测得的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度 ( $Y_1$ )、VFA 浓度 ( $Y_2$ ) 与馏出液体积 ( $X$ ) 分别符合关系式  $Y_1 = a_1 \times e^{b_1 X} - c_1 \times e^{-d_1 X}$  与  $Y_2 = a_2 + b_2 X$ 。

(2) 高质量浓度的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  垃圾渗滤液在分析前需进行稀释,并控制蒸馏液  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度为 150 mg/L ~ 200 mg/L;  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  蒸馏过程中,馏出液应大于蒸馏液体积的 60% ( $\varepsilon_r < 5\%$ )。

(3) 垃圾渗滤液 VFA 浓度测定应采用“一次

蒸馏 80% + 二次蒸馏”的方式,且二次馏出液应大于蒸馏液体积的 75% ( $\varepsilon_r < 5\%$ )。

### [参考文献]

- [1] BORZACCINI L, LOPEZI ANIDO C. Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation [J]. Water Science and Technology, 1997, 36 (6-7): 479-484
- [2] 李亚新,董春娟,徐明德. 厌氧消化过程中  $\text{F}_e, \text{C}_a, \text{N}_i$  对  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的拮抗作用 [J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13 (4): 11-12
- [3] PUIGAGUT J, SALVAD H, GARCIA J. Short-term harmful effects of ammonia nitrogen on activated sludge microfauna [J]. Water Research, 2005, 39 (18): 4397-4404
- [4] 王宝贞,王琳. 城市固体废物渗滤液处理与处置 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 6-18
- [5] 梁剑光,朱玲,徐正军. 靛酚蓝-分光光度法测定发酵液中氨态氮含量研究 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32 (9): 134-137
- [6] 邓金花,吴清平,廖富迎,等. 环境水质氨氮的快速检测 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (1): 33-34
- [7] 陈庆今,刘焕彬,胡勇有. 气相色谱测厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究 [J]. 中国沼气, 2003, 21 (4): 3-5
- [8] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 509-536

## • 简讯 •

### 太湖船舶污染防治工程启动

2008 年 11 月 5 日,太湖第一座船舶油废水回收站在常州落地后试运行,标志着国家太湖流域水环境综合治理船舶污染防治工程基础建设全面启动。此项工程范围涉及整个苏南地区,贯穿苏、锡、常、镇 4 市,计划总投资 3 750 万元,在 3 年内将分两期先后建设 15 座船舶垃圾收集站和 15 座船舶油废水回收站。据介绍,已在常州落地试运行的第一座船舶油废水回收站规格为 0.25 m<sup>3</sup>/h 坐落于常州奔牛中石化水上加油船上,配有油水分离器、空压机、抽水泵、废油水废机油柜等。

摘自 www.jshb.gov.cn 2008-11-06