监测技术#

城市生活垃圾可生物降解有机质成分的测定

周效志,桑树勋,程云环,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: 卫生填埋是我国现阶段最主要的城市生活垃圾处理方式, 定量分析城市生活垃圾可生物降解有机质成分对于研究填埋垃圾的厌氧降解过程具有重要意义。通过一系列常规化学试验, 利用抽提差重法、比色法及灼烧差重法, 依次测定了垃圾中含水率, 挥发分与灰分, 脂肪类, 易水解物与半纤维素, 腐植酸, 难水解物、不水解物与纤维素, 木质素与固体残渣等成分, 为入场垃圾可生化性评价及降解过程中固相成分变化的动态监测提供了一种简便快速的测定方法。

关键词: 城市生活垃圾; 卫生填埋; 生物可降解性; 有机质; 测定

中图分类号: O655 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)02-0030-04

The M ethod for D eterm in a tion of B iodegradable Organic Substances in D om estic G arbage

ZHOU X ao2zh; SANG Shu2xun, CHENG Yun2huan, LIU H u Zhu (School of Resources and Geoscience, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract The san itary land fill is main garbage disposal way in the present of China The ingredient analy2 sis of biodegradation organ is substances has an important significance for estimating anaerobic degeneration process of the garbage. Through a series of routine chemical tests, the authors respectively determined the fats, hydrolysate and hemical lulose, humic acid, non2hydrolysate and cellulose, lign in in garbage. The test results provide a simple and fastmonitoring method to evaluate dynamic biodegradation and solid change of the garbage.

K ey words Domestic garbage Sanitary land fill B bdegradability Organic substance Determination

卫生填埋是世界各国普遍采用的城市生活垃圾的最终处置方式^[1]。由于垃圾填埋处理方式具有投资少、技术可靠、可回收生物能(LFG)等优点,实现了垃圾处置的减量化、资源化和无害化,在我国具有广阔的应用前景^[2]。

在垃圾产生量增加的同时,我国城市生活垃圾的成分也在发生变化^[3],垃圾中可生物降解有机质成分在过去的 20多年里增加了 15%左右^[4]。一方面,填埋垃圾有机质在降解过程中产生的大量渗滤液和生物气会对人类的生存环境造成危害;另一方面,可生物降解有机质成分的增加也意味着人类可以从垃圾中获得更多可利用的生物能,以缓解当今能源紧张的状况。传统的垃圾组成分析方法不能定量表示其中可生物降解有机质组分,也不能对填埋场垃圾的降解过程动态监测。对城市生活垃圾中可生物降解有机质成分测定,不仅可以对垃

圾填埋场入场垃圾的可生物降解性合理评价, 根据评价结果预测所产生的渗滤液及生物气的总量^[5], 还可以通过对填埋场垃圾降解过程中可生物降解有机质成分的动态监测^[6], 适时掌握垃圾体有机质的降解状态^[7], 准确预测垃圾填埋场的稳定化周期^[8-9]。

我国还没有对城市生活垃圾可生物降解有机 质成分的测定制定统一的国家标准,给该领域的研 究工作带来了一定的不便。今采用一系列常规化 学试验测定垃圾中可生物降解有机质成分,方法简 便快速,结果令人满意。

收稿日期: 2006-11-20,修订日期: 2007-02-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40372069); 教育部新世纪优秀人才支持计划基金资助项目 (NCET-05-0479)

作者简介: 周效志 (1982)), 男, 山东青州人, 在读博士生, 主要从事城市生活垃圾处理及资源化方面的研究。

组分

质量分数

%

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

200 mL陶瓷研钵; 1 mm, 3 mm土壤筛; 电子天平, 精度 0 000 1 g 250 mL索氏提取器; DHG - 9075A型电热恒温鼓风干燥箱; SX2- 4- 10型箱式电阻炉; CT- 1型红外快速干燥箱; HH - 6型恒温水浴锅; YXJ- A型高速大容量电动离心机; 721 - 100型分光光度计; 10 mL, 100 mL蒸发皿; 200 mL玻璃漏斗; 250 mL砂芯漏斗。

苯、乙醇, 分析纯; 2 mol/L HC l溶液; 10 g/L NaOH 溶液; 酚酞指示剂; DNS试剂; 100 g/L NaOH 溶液; 5% HCl 溶液; 72% H₂ SO₄ 溶液; 蒽酮指示剂。

1.2 样品来源

参照我国城市生活垃圾的主要成分 $^{[4]}$ 配制生活垃圾 250 kg 粉碎至粒径 < 3 cm,混合均匀后,采用随机采样法 $^{[10]}$ 采样 3次,每次 1 kg 所采样品分

别记为 A1、A2 A3。垃圾中各组分质量分数 (湿基)见表 1。

表 1 垃圾中各组分质量分数(湿基)

 食物
 菜叶
 落叶
 纸类
 炉渣
 泥土

 20
 70.0
 30
 40
 13.0
 8.0

由于该试验主要研究可生物降解有机质成分, 因而对陶瓷、废金属、碎石等不能降解的无机物用 不能降解但易粉碎的炉渣来表示其总量,这样既降 低了样品处理难度,又不会对测定结果产生影响。 1.3 试验原理

生活垃圾成分复杂,在试验过程中通过有机溶剂抽提、酸溶、碱溶、高温灼烧等方法,将生活垃圾中各种成分分离,然后通过差重法及比色法测定其中各种有机质成分。城市生活垃圾可生物降解有机质成分测定流程见图 1。

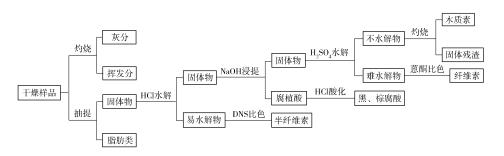


图 1 城市生活垃圾可生物降解有机质成分测定流程

1.4 试验方法

1.41 含水率

称取一定量新鲜垃圾样品于恒温干燥箱 60 e 下烘 24 h, 然后在空气中冷却 0 5 h, 称量烘干后的 样品质量。样品含水率计算公式如下:

$$w = \frac{m_A - m_B}{m_A} @100\%$$
 (1)

式中: w 为含水率; m_A 为新鲜样品质量; m_B 为 烘干后样品质量。

1 4 2 样品处理

将其余样品在 60 e 烘干后, 置于 200 mL陶瓷研钵中研磨, 1 mm 土壤筛过筛。垃圾样品中纸类成分不易被研磨过碎, 可将研磨后较大的纸类用剪刀破碎后, 过 3 mm 土壤筛, 然后将两种粒径的样品混合均匀。

1 4 3 挥发分与灰分

采用圆锥四分法 $^{[10]}$ 取样, 称取 8 g \sim 10 g处理后的垃圾样品于蒸发皿中, 在马弗炉中于 550 e 灼烧 2 h 冷却后称量。挥发分与灰分计算公式如下:

$$V_{\rm S} = \frac{m_{\rm C} - m_{\rm D}}{m_{\rm C}} @100\%$$
 (2)

$$A = 1 - V_S$$
 (3)

式中: V_s 为挥发分; m_c 为灼烧前样品与蒸发皿的质量; m_D 为灼烧后残渣与蒸发皿的质量; m_c 为称样量; A 为灰分。

1.4.4 脂肪类

采用圆锥四分法取样, 称取 3 g左右处理后的垃圾样品于滤纸袋内, 放入索氏提取器的提取管中, 抽提其中的脂肪类物质。提取溶剂采用苯与乙醇的混合液 (体积分别为 50 mL, 100 mL), 水浴加热温度约 80 e, 控制回流速度为 1滴/s 整个抽提过程为 8 h, 抽提结束后向水浴装置中加入冷水,

然后将滤纸袋取出于 60 e 烘干, 称量残渣质量。 样品中脂肪类物质计算公式如下:

$$W_{\text{Hilb}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} @100\%$$
 (4)

式中: w_{lib} 为脂肪类质量分数; m_1 为称样量; m_2 为残渣质量。

1.45 易水解物与半纤维素

将抽脂后的残渣放入烧杯中,每克残渣用 100 mL 2 mol/L H Cl溶液 [11] 溶解,搅拌均匀,盖上表面皿,于沸水浴中加热 45 m in,冷却后过滤,并用蒸馏水冲洗残渣 3次,滤液与洗液合并入烧杯中,残渣于恒温干燥箱 60 e 下烘干后称量。样品中易水解物计算公式如下:

$$w_{\rm SMFW} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} @100\%$$
 (5)

式中: $w_{g_{x} \beta \gamma b}$ 为易水解物质量分数; m_3 为去除 易水解物后的残渣质量。

向烧杯中的滤液里加入 1滴酚酞指示剂, 用 100 g/L N aOH 溶液中和至滤液呈玫瑰红色 (中性), 然后定容至 1 000 mL。利用 DNS比色法测定溶液中还原糖质量浓度^[12], 然后换算成半纤维素质量浓度。半纤维素计算公式如下:

$$W_{\text{#}\text{ff}\#\frac{1}{8}} = \frac{Q_{\text{E},\text{fill}} @V_1 @019}{m_1} @100\%$$
 (6)

式中: $W_{\text{H}ft}$ 为半纤维素质量分数; Q_{IR} 为还原糖质量浓度; V_{I} 为溶液定容体积; 0.9 为还原糖与半纤维素的换算系数。

1.46 腐植酸

向去除易水解物后的残渣中加入 10 g/L NaOH溶液(每 1 g残渣加入 150 mL),在沸水浴上抽提 2 h,冷却后离心分离,吸取上层清液,定容至 1 000 mL容量瓶中,残渣用蒸馏水清洗后于 60 e 烘干称量。黑腐酸、棕腐酸、黄腐酸总质量分数计算公式如下[13]:

$$w_{\text{ggafa}} = \frac{m_3 - m_4}{m_1} @100\%$$
 (7)

式中: w_{galab} 为腐植酸质量分数; m_4 为残渣质量。

从容量瓶中吸取 100 mL溶液于烧杯中,加入 150 mL 5% HCl溶液酸化,用玻璃棒搅拌均匀后,静置 15 m in,将浊液以 8 000转/m in 的速度离心分离 20 m in,吸出上层清液并弃去,用水将沉淀洗至刚开始胶溶为止。将沉淀物倾于 10 mL蒸发皿

内,于红外干燥箱中烘干,恒温干燥箱中 60 e 干燥 2 h,冷却后称量。在马弗炉中于 550 e 灼烧 2 h,冷却后称量。黑、棕腐酸质量分数计算公式如下[14]:

$$W_{\mathbb{R}, \mathbb{R}} = \frac{(m_5 - m_6) @V_3}{m_1 @V_4} @100\%$$
 (8)

式中: $W_{\mathbb{R},R}$ 为黑腐酸与棕腐酸质量分数; m_s 为棕腐酸、黑腐酸、灰分与蒸发皿的总质量; m_s 为灰分与蒸发皿的总质量; V_s 为溶液稀释的总体积; V_s 为吸取溶液的体积。

1.47 难水解物、不水解物与纤维素

将烘干后的残渣称量 (m_7) 后置于烧杯中,每克残渣加入 $10\,\text{mL}$ 72% 硫酸溶液 $^{[11]}$,于 $20\,\text{e}$ 水解 $3\,\text{h}$,然后向溶液中加入蒸馏水 (每 $1\,\text{g}$ 残渣加入 $90\,\text{mL}$),室温过夜。次日用恒重的砂芯漏斗过滤,残渣于 $60\,\text{e}$ 烘干称量 (m_8) ,滤液与洗液合并后定容至 $1\,000\,\text{mL}$ 。

不水解物计算公式如下:

$$w_{\text{\tilde{T}},\text{th} \text{fiff}} = \frac{m_8}{m_1} \ @100\%$$
 (9)

式中: Wrxkky为不水解物质量分数。

难水解物计算公式如下:

式中: Waxeen 为难水解物质量分数。

利用蒽酮硫酸比色法测定溶液中还原糖质量浓度^[15],然后换算成纤维素质量浓度^[16]。纤维素计算公式如下:

$$_{\text{W}_{\text{f}}_{\text{ff}}} = \frac{\mathbb{Q}_{\text{limit}} c \, \text{@} V_1 \, c \, \text{@} 019}{m_1} \, \text{@} 100\%$$
 (11)

式中: $W_{\text{纤维素}}$ 为纤维素质量分数; $Q_{\text{原糖}}$ 为还原糖质量浓度; V_i 为溶液定容体积; 0 9为还原糖与纤维素的换算系数。

1.48 木质素与固体残渣

将烘干后的残渣放入蒸发皿中,于马弗炉50 e 灼烧 2 h 冷却后称量(m₂)。

木质素计算公式如下[16]:

$$W_{h, f, f, f, f} = \frac{m_8 - m_9}{m_1} @100\%$$
 (12)

式中: w_{木质素}为木质素质量分数。 固体残渣计算公式如下:

$$W_{\%} = \frac{m_9}{m_1} @100\%$$
 (13)

式中: with 为固体残渣质量分数。

- 2 结果与讨论
- 2 1 试验结果分析 垃圾样品测定结果见表 2

表 2 垃圾样品测定结果(干基)

测定值 指标 平均值 **A**1 A2 A3 含水率 73 42 76. 74 74 27 74. 81 灰分 38 89 36. 81 37. 38 37. 69 挥发分 61 11 63. 19 62 62 62. 31 脂肪类 4 89 5. 36 4 20 4.82 易水解物 30 23 28. 94 31 95 30. 37 半纤维素 10 98 9.46 11 53 10.66 腐植酸 5 92 5. 44 5 77 5. 71 黑腐酸与棕腐酸 3 82 3. 46 3 73 3. 67 难水解物 34 78 34. 97 33 38 34. 38 纤维素 5 99 5. 62 6 21 5. 94 不水解物 24 18 25. 29 24 70 24. 72 木质素 5 34 5. 93 5 20 5. 49 固体残渣 19. 36 18 84 19.50 19. 23

从表 2可见,该样品含水率与挥发分较高,属高含水率且宜于生物降解处理的城市生活垃圾。对于此类垃圾,若不加前期处理而直接填埋,将产生大量的高浓度有机废水,会加大填埋场渗滤液处理量,极易造成环境污染^[17]。由于样品中易水解物与半纤维素值相对较高,而纤维素与木质素值相对较低,说明在填埋后能迅速降解并在短期内达到产气速率高峰,同时伴有大量的高浓度有机废水产生;产气高峰过后,生化产甲烷潜力明显降低,有机质降解缓慢,填埋气与渗滤液的产生量也很小。

2 2 讨论

- (1)城市生活垃圾成分复杂, 所采集样品的代表性与完整性在很大程度上决定了测试结果能否说明现实问题。因此, 现场取样与实验室制样应严格按照固体废物采样与制样规程操作。
- (2)为了减少试验操作过程所带来的误差,对于同一个样品,宜采用平行三样取均值的方法,对测定结果进行质量控制。
- (3)以往测定城市生活垃圾含水率及干燥过程往往采用 105 e 的环境温度, 在该温度条件下, 样品中的有机物容易被破坏, 并生成气体物质而散逸, 最终导致有机质成分测定结果偏低。因此, 该

试验采取在 60 e 干燥, 并通过增加时间以达到充分干燥样品的目的。

(4)通过对样品可生物降解有机质成分测定结果的分析,不仅可以为城市生活垃圾处理方式的选择提供可靠依据,还可以对垃圾处理过程中固相成分的变化及能量的释出进行预测。通过对城市生活垃圾填埋降解过程中固相成分变化的动态监测,对垃圾填埋可生物降解有机质降解规律进行研究,为渗滤液的无害化处理及生物能的合理利用创造了前提条件。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局污染控制司. 城市固体废物管理与处理 处置技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1999. 353-395.
- [2] 郭翠香, 石磊, 赵由才, 等. 可持续卫生填埋技术在我国的应用前景 [J]. 环境卫生工程, 2006, 14(1): 50-53
- [3] 吴文伟. 城市生活垃圾资源化 [M]. 北京: 科学出版社, 2003 5- 17.
- [4] 沈东升. 生活垃圾填埋生物处理技术 [M]. 北京: 化学工业 出版社, 2003 1-5
- [5] IPCC IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories [R]. France IPCC, 1995
- [6] HAM R K, NORMAN M R, FR ITSCH EL P R. Chemical chara@ terization of freshkilk land fill refuse and extracts[J]. Journal of Environmental Engineering 1993, 119(6): 1176-1195.
- [7] 赵由才,朱青山. 城市生活垃圾卫生填埋场技术与管理手册 [M]. 北京:化学工业出版社, 1999. 42-52
- [8] BOOKTER T. J. ASCE A.M., HAM. R. K. Stabilization of solid waste in land fills [J]. Journal of Environmental Engineering Di2 vision ASCE, 1982, 108 629- 638.
- [9] 瞿贤,何品晶,邵立明,等.生物反应器填埋条件下垃圾生物 质组分的初期降解规律 [J].环境科学学报,2005,25(9): 1219-1225.
- [10] 李国刚. 固体废弃物试验与监测分析方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 100-115
- [11] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业, 2005(8): 40-41
- [12] 丛峰松. 生物化学实验 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005 91-93.
- [13] 焦立为. 重量法测定黄腐植酸含量 [J]. 理化检验 化学分册, 2004, 40(5): 297.
- [14] 戴丽明. 腐植酸含量测定的新方法 [J]. 河北化工, 2005 (1): 60- 61.
- [15] 陈钧辉,陶力,李俊,等.生物化学实验[M].北京:科学出版 社.2003 13-15.
- [16] 杜甫佑, 张晓昱, 王宏勋. 木质纤维素的定量测定及降解规律的初步研究 [J]. 生物技术, 2004, 14(5): 46-48
- [17] 段华波, 王琪, 黄启飞, 等. 危险废物浸出毒性试验方法的研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 14-17