

焚烧厂渗滤液处理中全氟辛酸的去除效果及影响因素

曾晓岚^{1,2}, 付楠楠^{1,2}, 孙现红^{1,2}, 陈亮^{1,2}, 魏庆^{1,2}, 黄子诚³,
丁文川^{1,2}

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 重庆大学 低碳
绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045; 3. 重庆市巴蜀中学, 重庆 400013)

摘要: 重庆市某垃圾焚烧厂渗滤液采用 UASB/好氧/超滤(UF)/碟管式反渗透(DTRO)处
理工艺, 采用高效液相色谱串联质谱测定各处理单元进出水中的全氟辛酸(PFOA)浓度, 探究不同
季节下各处理单元对PFOA的去除效果, 并采用一元回归法分析温度、pH值、DO浓度、UF膜口压
力及DTRO运行压力等因素与PFOA去除率的相关性。结果表明, 不同季节对UASB和好氧池单
元去除PFOA的影响显著, 而对UF、DTRO处理单元的影响不大;pH值、温度及好氧池DO浓度与
PFOA去除率呈显著的负相关性, 而UF膜口压力、DTRO运行压力与PFOA去除率呈显著的正相关
性;DTRO处理单元是去除渗滤液中PFOA的主要途径。

关键词: 全氟辛酸; 垃圾焚烧厂; 渗滤液; 影响因素

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)01-0023-06

Removal Effect of Perfluorooctanoic Acid in Leachate Treatment of Waste Incineration Plant and Its Influencing Factors

ZENG Xiao-lan^{1,2}, FU Nan-nan^{1,2}, SUN Xian-hong^{1,2}, CHEN Liang^{1,2}, WEI Qing^{1,2},
HUANG Zi-cheng³, DING Wen-chuan^{1,2}

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Low Carbon Green Building International Joint Research Center, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Chongqing Bashu Middle School, Chongqing 400013, China)

Abstract: The leachate from a waste incineration plant in Chongqing was treated by UASB/aerobic/ultrafiltration(UF)/disc tube reverse osmosis(DTRO)process. The perfluorooctanoic acid(PFOA)concentrations in the influent and effluent of each treatment unit were analyzed by high performance liquid chromatography/mass spectrometry. The removal effect of PFOA by each treatment unit in different seasons was explored, and the correlation between PFOA removal rate and factors such as temperature, pH value, DO concentration, UF pressure and DTRO operating pressure was analyzed with the unitary regression method. The effects of different seasons on the removal rate of PFOA in UASB and aerobic units were significant, but those in UF and DTRO units were not. There were significant negative correlations between pH value, temperature and DO concentration of aerobic unit and PFOA removal

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJ1740467); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助项目
(201712150045)

rate, while there were significant positive correlations between UF pressure, DTRO operating pressure and PFOA removal rate. The removal of PFOA from leachate was mainly ascribed to DTRO unit.

Key words: perfluorooctanoic acid (PFOA); waste incineration plant; leachate; influencing factor

全氟辛酸(PFOA)具有较好的表面活性、疏水疏油性、热稳定性及较低表面张力,被广泛应用于工业生产及生活中;同时,PFOA具有难降解性和生物蓄积性,会对生物体的组织和器官等造成严重影响^[1],因此受到国内外学者的广泛关注^[2-3]。

已有研究表明,垃圾渗滤液是环境中PFOA的重要来源与归趋,而目前关于垃圾处理系统中PFOA的研究主要集中于垃圾填埋场渗滤液^[4-5]。由于堆放时间和堆放方式不同,垃圾焚烧厂与填埋场的渗滤液水质存在一定差异,垃圾焚烧厂渗滤液水质特征主要表现为COD、BOD₅、NH₃-N及重金属含量高,水质和水量变化大,营养比例失调等^[5-6]。生活垃圾进行焚烧发电前,需要在垃圾贮坑堆放3~5 d,在此堆置过程中,垃圾内部含有的部分PFOA会随着渗滤液的产生而浸出。垃圾渗滤液经过处理后,其中的PFOA会进入浓缩污泥、浓缩液及出水中,浓缩液及浓缩污泥中的PFOA经焚烧炉焚烧处理后将被彻底分解^[7-8],因此,渗滤液处理出水可能是焚烧厂生活垃圾中PFOA进入环境产生污染的主要途径。然而,对于垃圾焚烧厂渗滤液处理工艺中PFOA的去除效果及其影响因素却鲜有报道。鉴于此,笔者选择重庆市某典型垃圾焚烧厂渗滤液处理系统,其主体工艺为UASB/好氧/超滤(UF)/碟管式反渗透(DTRO),采用高效液相色谱串联质谱测定各处理单元进出水中的PFOA浓度,研究不同季节各处理单元对PFOA的去除效果,并采用一元回归法分析温度、pH值、DO浓度、UF膜口压力及DTRO运行压力等因素对PFOA去除效果的影响,以期为控制垃圾渗滤液中的PFOA浓度并降低其对环境的污染提供理论支持与科学依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验方法

针对重庆市某垃圾焚烧厂渗滤液处理系统,对各处理单元的进出水进行取样分析,渗滤液处理流程见图1。为了避免PFOA吸附在玻璃上,试验所涉及的器皿均为聚丙烯材质,使用前均用甲醇润洗。分别在2017年10月19日、11月12日、12月26日

以及2018年1月26日、3月17日和4月6日采集水样,每天采集2次、每次采集500 mL、采样间隔为1 h,将2次采集的水样混合储存在1 L的样品瓶中。同时,监测UASB系统内的温度、pH值,好氧池内的水温、pH值、DO浓度,UF系统中的膜口压力、pH值,DTRO系统中的温度、pH值及运行压力,分析各处理单元的运行参数对去除PFOA的影响。

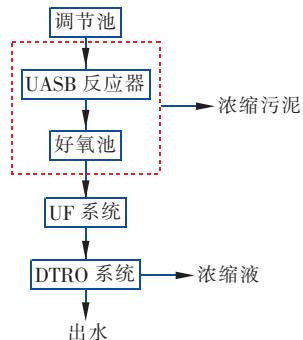


图1 渗滤液处理流程示意

Fig. 1 Flow chart of leachate treatment process

1.2 试验材料及仪器

试验用试剂:全氟辛酸(PFOA),纯度≥98%,色谱纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇、甲酸、乙酸,色谱纯,成都科龙化工试剂厂;氨水,优级纯,重庆川东化工有限公司。

试验用仪器:Agilent1200型液相色谱仪与Agilent 6410型三重串联四极杆质谱仪,美国安捷伦公司;WAX与HLB固相萃取柱,沃世特公司;TG-16型医用离心机,四川蜀科有限公司。

1.3 分析项目及方法

PFOA:高效液相色谱串联质谱仪(UPLC-MS/MS)^[9],色谱柱为Agilent EC-C18(100 m×2.1 mm,2.7 μm),流动相A为5 mmol/L的乙酸铵,流动相B为甲醇,柱温为30 °C,流速为0.22 mL/min,进样量为5 μL;温度:温度计;pH值:pH计;DO:便携式溶氧仪;膜口压力、运行压力:压力测定仪。

2 结果与讨论

2.1 UASB 工艺对PFOA 的去除效果及影响因素

UASB 工艺进水中的PFOA 浓度见图2。在6

个月的试验期间,UASB 进水 PFOA 浓度呈上升趋势;UASB 系统在 2017 年 10 月—2018 年 1 月对 PFOA 的去除率相对较高,为 8.2% ~ 37.3%,考虑到 PFOA 是最终降解产物,不能被微生物进一步降解^[10],而污泥吸附是去除 PFOA 的主要途径^[11],故该阶段很可能是由于季节性变化导致污泥活性改变,吸附能力增强,进而使得 PFOA 去除率提高。UASB 系统在 2018 年 3 月和 4 月出水中的 PFOA 浓度超过了进水,表明在 UASB 工艺单元额外生成了 PFOA,有学者认为前体物质在厌氧条件下降解生成 PFOA 可能是厌氧消化污泥和垃圾渗滤液中 PFOA 的重要来源^[12~13]。考虑到上述作用主要由微生物的性能决定,而微生物的活性和降解速率等可能受 UASB 反应器中相关水质因素影响,故本研究同时也测定了 UASB 反应器的 COD、NH₃-N、MLSS、电导率、pH 值和温度等指标。结果表明,MLSS、COD、NH₃-N、电导率等指标与 PFOA 去除率的相关性并不显著($P > 0.05$),因此可以忽略上述 4 种因素对 PFOA 去除率的影响;而 pH 值、温度与 PFOA 去除率有显著的相关性,如图 3 所示。

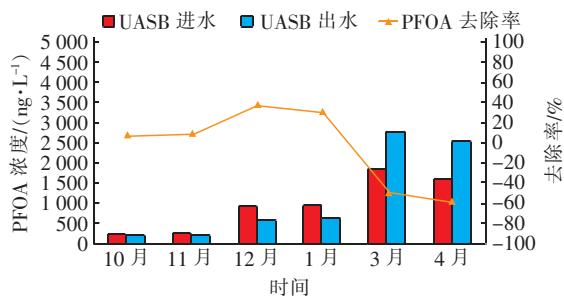


图 2 UASB 工艺进出水中的 PFOA 浓度

Fig. 2 PFOA concentration of influent and effluent in UASB

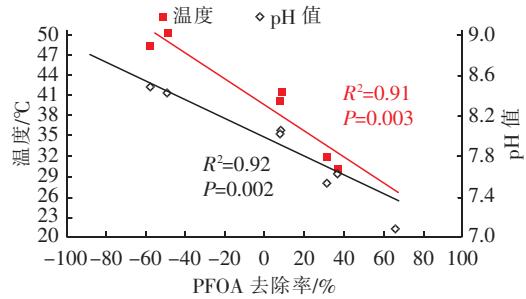


图 3 UASB 中温度、pH 值与 PFOA 去除率的相关性

Fig. 3 Correlation between temperature, pH and PFOA removal rate in UASB

由图 3 可知,UASB 反应器内的 pH 值、温度与 PFOA 去除率均呈极显著的负相关性($P < 0.01$)。

在 pH 值为 7.5 ~ 8.5 范围内,PFOA 去除率随 pH 值的升高而降低,其原因可能在于碱性环境更有利于 UASB 中的厌氧微生物降解前体物质从而生成 PFOA^[14],导致 PFOA 去除率降低;另外,在 30 ~ 50 ℃的温度范围内,PFOA 去除率随温度的升高而降低,可能是因为相对较高的温度条件更有利干厌氧微生物降解 PFOA 前体物质,高祥也得到了类似的研究结果^[15]。图 2 和图 3 的数据表明,在冬季温度较低、pH 值较低的条件下,出水中的 PFOA 浓度降低,PFOA 去除率较高。而在春季温度升高、pH 值增大,出水中的 PFOA 浓度明显增加,PFOA 去除率呈现负值。故控制 UASB 工艺中温度为 30 ~ 35 ℃、pH 值为 7.5 ~ 8.0 可降低前体物质降解生成 PFOA 的可能性,提高 PFOA 去除率。

2.2 好氧池对PFOA 的去除效果及影响因素

好氧池进出水中的 PFOA 浓度见图 4。在秋季(10 月和 11 月)和春季(3 月和 4 月),好氧池出水 PFOA 浓度明显高于进水,这可能是因为好氧微生物活性较高,使 PFOA 前体物质降解生成了 PFOA,且 PFOA 生成量要明显高于污泥对其吸附量^[16~17];但在冬季(12 月和 1 月),好氧池出水 PFOA 浓度略低于进水,对 PFOA 的去除率为 9.9% ~ 14.9%,这可能是因为好氧微生物受低温影响而活性降低,导致 PFOA 前体物降解生成的 PFOA 量减少,而通过污泥吸附去除的 PFOA 量高于其生成量,综合作用下使得 PFOA 浓度降低。

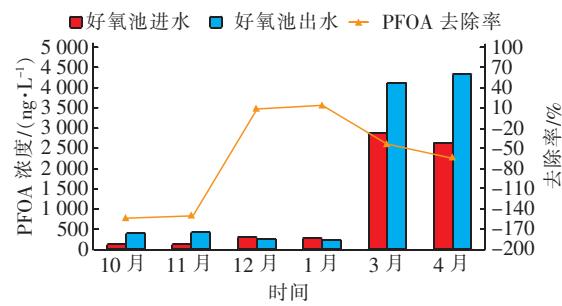


图 4 好氧池进出水中的 PFOA 浓度

Fig. 4 PFOA concentration of influent and effluent in aerobic tank

另外,通过测定其他指标发现,COD、NH₃-N、MLSS、电导率等与 PFOA 去除率之间的相关性并不显著($P > 0.05$);水温、pH 值、DO 浓度等与 PFOA 去除率呈现明显的相关性,如图 5 所示。可知,好氧池水温、pH 值、DO 浓度与 PFOA 去除率呈现显著的

负相关性($P < 0.05$)。当水温在30~40℃范围时,PFOA去除率随温度升高而降低;当pH值在7.5~8.5范围时,PFOA去除率随pH值的升高而降低,这与UASB中的情况类似,表明在PFOA去除方面,温度和pH值对厌氧菌、好氧菌的影响具有相同作用。好氧池中的DO浓度与PFOA去除率呈现极显著的负相关性($P < 0.01$),当DO浓度在1.5~4.5mg/L时,PFOA去除率随着DO浓度的升高而逐渐降低,因为在一定范围内DO浓度越高则好氧微生物活性就越高,其降解PFOA前体物质的能力高于污泥吸附PFOA的能力,从而导致PFOA去除率降低^[18]。综上,降低温度、减小pH值、控制DO浓度在较低水平可抑制好氧池中PFOA前体物质降解生成PFOA,提高PFOA去除率。

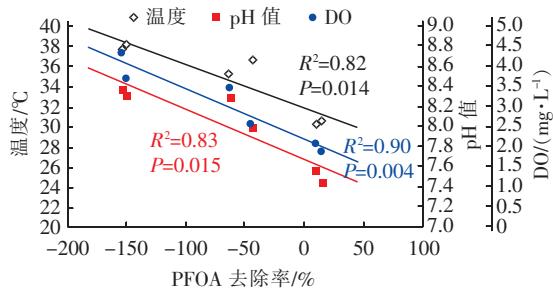


图5 好氧池水温、pH值、DO浓度与PFOA去除率的相关性

Fig. 5 Correlation between temperature, pH, DO and PFOA removal rate in aerobic tank

2.3 UF系统对PFOA的去除效果及影响因素

UF系统进出水中的PFOA浓度见图6。UF系统出水PFOA浓度都比进水低,去除率相对稳定且基本不受季节变化的影响,表明UF系统对PFOA的去除主要是物理吸附和截留作用^[19]。通过测定UF系统的其他指标发现,COD、NH₃-N、MLSS、电导率等与PFOA去除率的相关性并不显著($P > 0.05$),而膜口压力和pH值与PFOA去除率呈现明显的相关性,见图7。当UF系统的膜口压力为0.5~0.7MPa时,膜口压力与PFOA去除率呈显著的正相关性($P < 0.05$),其原因是膜口压力升高,使膜通量增大,从而对PFOA的物理吸附和截留作用增强^[19];另外,当pH值在8~9范围时,pH值与PFOA去除率呈现显著的负相关性($P < 0.05$)。已有研究表明,当pH值在5~9时,随着pH值的降低,超滤膜对分子质量<1ku的有机物去除率明显增加,而PFOA的分子质量

在413 u左右^[19~20],故可能是pH值变化影响了超滤膜的截留特性,使得超滤膜对PFOA的截留率提升。综上,在UF系统中,适当降低pH值或增大膜口压力,有利于UF系统对PFOA的去除。

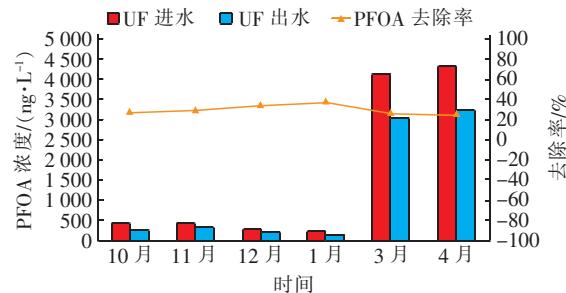


图6 UF工艺进出水中的PFOA浓度

Fig. 6 PFOA concentration of influent and effluent in UF process

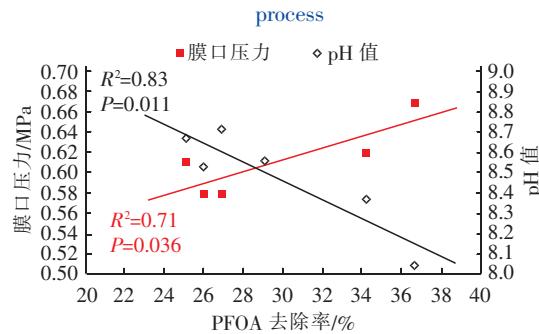


图7 UF系统中pH值、膜口压力与PFOA去除率的相关性

Fig. 7 Correlation between pH, membrane pressure and PFOA removal rate in UF process

2.4 DTRO系统对PFOA的去除效果及影响因素

DTRO系统进出水中的PFOA浓度见图8。

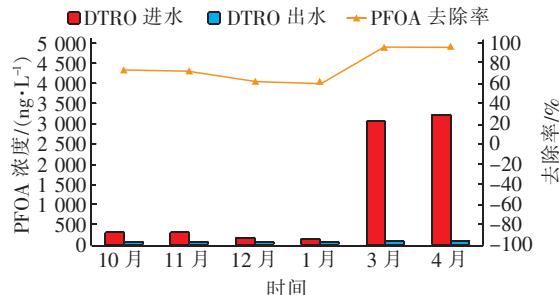


图8 DTRO工艺进出水中的PFOA浓度

Fig. 8 PFOA concentration of influent and effluent in DTRO process

DTRO系统出水PFOA浓度较进水均显著降低,出水PFOA浓度为60.5~97.0ng/L,PFOA去除率在60.5%~97.0%之间,相比其他处理单元,DTRO系统是去除PFOA的主要途径,表明DTRO

膜对PFOA有明显的截留作用,其原因在于反渗透膜主要截留分子质量为100~300 u的有机物,而PFOA的分子质量约为413 u。

通过测定DTRO系统的其他指标发现,温度、pH值及运行压力与PFOA去除率有明显相关性,如图9所示。可知,DTRO系统的温度与PFOA去除率呈显著的正相关性($P < 0.05$),表明当水温在28~35℃范围时,较高温度条件下PFOA去除效果较好,由于水黏度随着温度升高而下降,导致产水通量升高,进而膜通量增大^[21],因此对PFOA的物理吸附和截留率会相应升高;DTRO系统的pH值与PFOA去除率呈显著负相关($P < 0.01$),说明pH值在5~7范围内,pH值越高则越不利于DTRO系统去除PFOA,其原因是当废水呈现弱酸性时,会增加无机盐的溶解性,从而减缓膜面的无机污染;另外,DTRO系统的运行压力与PFOA去除率呈极显著的正相关性($P < 0.01$),表明当DTRO系统的运行压力在4.0~5.5 MPa范围内,PFOA去除率随着运行压力的增加而呈升高趋势,与UF系统中的情况类似,膜压力升高,膜通量增大,PFOA去除率随之升高。所以在DTRO系统中,适当升高水温、降低pH值、增大膜运行压力有利于提高PFOA去除率。

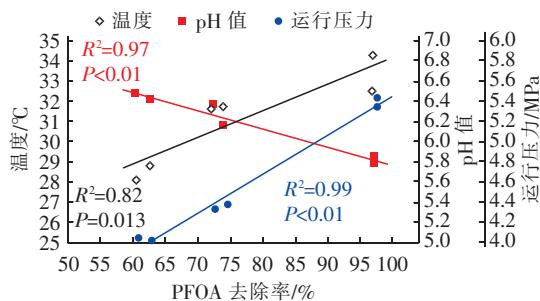


图9 DTRO系统中温度、pH值、运行压力与PFOA去除率的相关性

Fig. 9 Correlation between temperature, pH, operating pressure and PFOA removal rate in DTRO process

3 结论

① 在渗滤液处理工艺中,UASB及好氧池单元对PFOA的去除效果受不同季节的影响显著,均表现出在冬季(12月和1月)时PFOA去除率更高。UASB对PFOA的去除效果主要受温度与pH值的影响,都呈现出极显著的负相关性($P < 0.01$),在春季(3月和4月)系统出水PFOA浓度较进水显著增加;好氧池对PFOA的去除效果主要受温度、pH值

和DO浓度的影响,都呈现出显著的负相关性($P < 0.05$),该处理单元对PFOA的去除效果甚微。

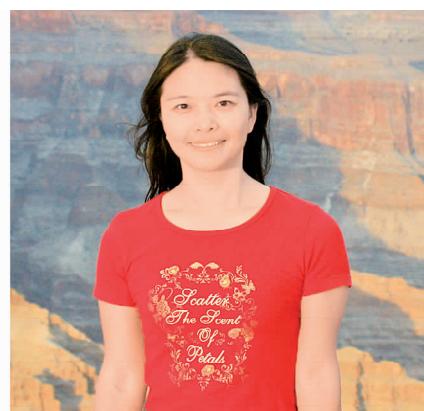
② UF及DTRO系统对PFOA的去除效果受季节的影响不显著。其中,UF系统对PFOA的去除率为25.2%~36.7%,主要影响因素为膜口压力与pH值,PFOA去除率与膜口压力呈正相关性、与pH值呈负相关性。DTRO系统对PFOA的去除率为60.5%~97.0%,主要影响因素为温度、pH值与运行压力,其中,温度、运行压力与PFOA去除率呈正相关性,pH值与PFOA去除率呈负相关性。

③ 在垃圾焚烧厂渗滤液处理工艺中,生化处理单元对PFOA的去除效果微小,而膜处理单元对PFOA的去除效果显著,并且受季节变化的影响较小,其中,DTRO工艺单元对PFOA的去除率高达97.0%,是去除PFOA的主要途径。

参考文献:

- Hundley S G, Sarrif A M, Kennedy G L. Absorption, distribution, and excretion of ammonium perfluorooctanoate (APFO) after oral administration to various species [J]. Drug Chem Toxicol, 2006, 29(2): 137~145.
- 杨琳,李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展[J]. 环境化学,2015,34(4):649~655.
Yang Lin, Li Jingguang. Perfluorinated compound precursors: Biotransformation and toxicity [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34 (4): 649~655 (in Chinese).
- Key B D, Howell R D, Criddle C S. Fluorinated organics in the biosphere [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (9): 2445~2454.
- Huset C A, Barlaz M A, Barofsky D F, et al. Quantitative determination of fluorocarbons in municipal landfill leachates [J]. Chemosphere, 2011, 82 (10): 1380~1386.
- Yan H, Cousins I T, Zhang C, et al. Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: Occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater [J]. Sci Total Environ, 2015, 524/525: 23~31.
- 刘渝. 双膜法(MBR+DT-RO)处理城市垃圾焚烧厂渗滤液的试验研究[D]. 成都:西南交通大学,2006.
Liu Yu. The Experimental Study on Treatment of Leachate in Urban Garbage Incineration Plant by Double

- [6] Membrane (MBR + DT-RO) Process [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2006 (in Chinese).
- [7] 张鸣. 宜兴生活垃圾焚烧厂渗滤液处理技术应用研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- Zhang Ming. Research on the Leachate Treatment Technology Applied in Yixing Municipal Solid Waste Incineration Plant [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014 (in Chinese).
- [8] Yamada T, Taylor P H, Buck R C, et al. Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials [J]. Chemosphere, 2005, 61(7): 974 – 984.
- [9] 金玲. 光化学降解水中全氟辛烷磺酸及其替代物的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- Jin Ling. Photochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Its Substitute in Water [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014 (in Chinese).
- [10] Hu J, Yu J, Tanaka S, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluoroctanoic acid (PFOA) in water environment of Singapore [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 216(1/4): 179 – 191.
- [11] 万艺. 青岛市不同水体环境中全氟化合物的时空变化特征研究 [D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2017.
- Wan Yi. Spatial and Temporal Variations of Perfluorinated Compounds in Different Water Environments in Qingdao [D]. Qufu: Qufu Normal University, 2017 (in Chinese).
- [12] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection LC/MS/MS—characterization of municipal wastewaters [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(1): 289 – 295.
- [13] Sun H, Gerecke A C, Giger W, et al. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland [J]. Environ Pollut, 2011, 159(2): 654 – 662.
- [14] Allred B M, Lang J R, Barlaz M A, et al. Physical and biological release of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from municipal solid waste in anaerobic model landfill reactors [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(13): 7648 – 7656.
- [15] 高祥. 8 : 2 氟调聚醇和全氟辛酸厌氧生物降解特性研究 [D]. 厦门: 华侨大学, 2015.
- Gao Xiang. Study on the Anaerobic Biodegradation Characteristics of 8 : 2 Fluorotelomer Alcohol and Perfluorooctanoic Acid [D]. Xiamen: Huaqiao University, 2015 (in Chinese).
- [16] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation—direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(19): 7516 – 7528.
- [17] 陈红瑞, 张昱, 杨敏. 全氟化合物前体物氟调醇的检测方法、环境分布及转化研究进展 [J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2170 – 2178.
- Chen Hongrui, Zhang Yu, Yang Min. Research progress on the detection methods, environmental distribution and transformation of perfluorinated compounds' precursors fluorotelomer alcohols [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2170 – 2178 (in Chinese).
- [18] 张宪忠. 全氟化合物在污水处理厂中的归趋研究 [D]. 天津: 南开大学, 2010.
- Zhang Xianzhong. Study on the Fate of Perfluorinated Compounds in Sewage Treatment Plants [D]. Tianjin: Nankai University, 2010 (in Chinese).
- [19] Thompson J, Eaglesham G K, Reungoat J, et al. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia [J]. Chemosphere, 2011, 82(1): 9 – 17.
- [20] Zhang Y, Tang C Y, Li G. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration [J]. Water Res, 2012, 46(15): 4783 – 4789.
- [21] Dong B Z, Chen Y, Gao N Y, et al. Effect of pH on UF membrane fouling [J]. Desalination, 2006, 195(1/3): 201 – 208.



作者简介:曾晓岚 (1972 -),女,云南文山人,博士,副教授,博士生导师,从事水污染控制理论与技术研究。

E-mail:wendyzeng@cqu.edu.cn

收稿日期:2019-04-10