

堆肥化生物修复技术处理有毒有害固体废弃物的模拟研究*

马 瑛 张甲耀 侯祖军 夏盛林 李 静

(武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

摘要 采用好氧堆肥法, 分别于常温和高温条件下研究了人工模拟有害固体废弃物降解的动态过程。结果表明, 以石油烃为污染基质的固体废弃物, 堆肥降解的适宜工艺条件为: 温度 50—60℃, 含水率 60% 左右, C/N 35 左右, 通风量 0.05—0.1 N m³/(h·m³), 高温停留时间 7d, TOC > 20%。

关键词 有毒有害固体废弃物, 生物修复, 堆肥化, 模拟实验。

有毒有害固体废弃物又称危险废弃物 (hazardous waste), 是一种具物理、化学和生物特性的废物, 需要特殊的管理与处置过程, 以免引起健康危害或产生其它有害环境的作用^[1]。它包括有机石化废物、放射性废料及污泥。生物修复即利用自然系统或投加特定微生物, 在人为促进工程化条件下清除污染物、修复污染环境的一种新型技术^[2]。堆肥化是生物修复的重要方式, 是传统堆肥和生物修复的结合。它依靠自然界广泛分布的细菌、放线菌、真菌等微生物或商业菌株, 有控制地促进可生物降解的有机物向稳定的腐殖质转化, 是一个高温有机物降解的固相过程^[3]。本研究以石油烃为污染基质, 配制模拟的石化固体废弃物, 采用好氧静态堆肥技术对其进行降解处理, 并对堆肥化生物修复技术处理此类有害废弃物的可行性及适宜的工艺参数做了探讨。

1 实验部分

1.1 实验装置

好氧静态堆肥反应器为有机玻璃制成的柱状密闭容器(图 1), 反应器体积 12.5L, 筒长与直径比约为 2.2。反应器具具有进料、供气(O₂)、控温、取样、排水、排气等功能。此外, 对高温堆肥反应采取木箱空气保温措施。

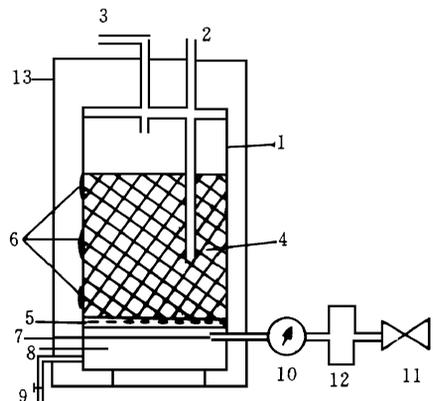


图 1 好氧静态堆肥反应器示意图

1. 反应器主体 2. 测温装置插孔 3. 排气口 4. 堆料
5. 渗滤层 6. 取样口 7. 进气口 8. 集水区 9. 排水口
10. 流量计 11. 空气压缩机 12. 缓冲器 13. 保温木箱

1.2 实验材料

取 3.5kg 的红壤、污泥等, 加入 0.28kg 原油, 配制成约 0.05kg/kg 的模拟石化废弃物, 其中土壤也起到提供微生物源的作用。木屑 1.36kg, 作为堆料填充剂, 调节堆料的孔隙度, 以利通风供氧。食堂残余物 4.0kg, 提供易降解有机物, 并调节 C/N 比。

1.3 实验方法

* 湖北省自然科学基金资助项目, 吴智谋、祝建峰参加了部分工作

将上述堆肥材料加适量水混匀, 总体积约 4.3L, 湿重 4.7kg. 调节初始 H_2O 为 60.2%, C/N 小于 40, 放入反应器中, 开始时供气量为 $0.05N\text{m}^3/(h \cdot m^3)$, 时控选择为开 11s, 关 49s. 当温度上升至 50 时改供气量为 $0.1N\text{m}^3/(h \cdot m^3)$, 时控不变. 高温反应器采用木箱保温, 40—45 空气加热. 反应开始后每 2d 取一次样, 常温反应器无保温隔热装置, 每 3d 取一次样, 温度每天记录.

含水率的测定: 混匀样品于 100—110 烘 3—4h; 挥发性物质 (VM) 的测定: 取烘干样品于马福炉中 600—700 加热 2—3h; C/N 的测定: 样品自然风干, 均过 60 目筛, 空白和样品均

平行 2 份, 其中 TOC 的测定采用重铬酸钾消解容量法, TN 的测定采用克氏法^[4]; 石油烃的测定: 样品用索氏提取法提取^[5], 以重蒸石油醚 (透光率 > 90%, 沸程 66.2—67.1) 作溶剂, 提取 2h 左右, 至提取液和溶剂颜色几乎一致, 并以石油醚作参比, 用 752 紫外分光光栅光度计测定^[6]. 条件: $\lambda = 225\text{nm}$, 1cm 石英比色皿.

标准曲线的制作: 准确称取 0.1000g 原油, 配储备液, 然后再配标准系列, 在同样条件下测定吸光度, 作标准曲线.

2 实验结果与讨论

本实验过程中, 各参数变化如表 1 所示.

表 1 堆肥过程各参数的变化

项目	常温堆肥天数/d				高温堆肥天数/d			
	0	3	6	9	0	2	4	6
$H_2O/\%$	60.2	62.8	63.8	55.7	60.2	62.0	58.0	58.3
VM/%	59.1	57.1	54.0	50.7	59.1	54.0	51.0	50.0
TOC/%	20.85	19.75	17.30	16.75	20.90	18.80	16.90	16.10
TN/%	0.55	0.59	0.63	0.76	0.56	0.60	0.72	0.89
C/N	37.9	33.5	27.5	22.0	37.3	31.3	23.5	18.0

2.1 温度

温度是影响堆肥过程的一个重要因素, 同时也是显示堆肥中微生物活动的重要指标^[7]. 本实验中温度随时间的变化曲线如图 2 所示.

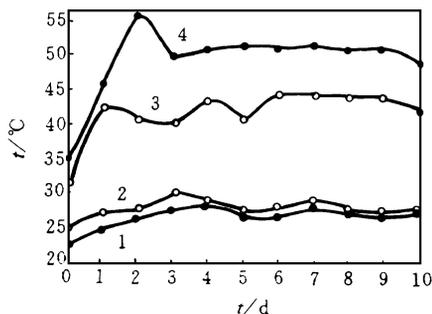


图 2 堆肥过程的温度变化

1. 常温堆温度
2. 常温环境温度
3. 高温环境温度
4. 高温堆温度

由图 2 可看出, 高温条件下堆肥温度上升很快, 第 2d 就达到峰值 55, 高温阶段(50 以上)持续 10d, 并维持一个动态平衡过程, 即高温菌分解有机物的产热量和堆体的散热量相

平衡. 当有机物大部分被降解以后, 微生物活动受到限制, 产热速率及产热量减少, 堆层热平衡遭到破坏, 由于通风散热和热扩散而使堆温下降. 常温条件下的堆肥, 堆温无明显上升. 原因可能在于堆料中石油烃含量较高, 造成对微生物的毒害而使其数量或活性下降, 如果延长堆肥周期, 或许会使微生物逐渐适应而提高活性. 此外还可能由于通风量偏高, 散热多而产热少造成较低的堆温.

从常温和高温条件下的温度变化图来看, 堆肥反应温度的过程控制为: 高温堆肥由外部供热使得微生物代谢很快达到旺盛期, 随后由微生物降解有机物产生的热量提供内源供热, 使堆体的高温得以维持. 常温堆肥则由于缺少外部供热和微生物的不适应性, 使微生物代谢缓慢, 整个堆体温度主要借环境温度而维持在中温阶段. 堆体的热量主要由通风及水分蒸发而散失.

2.2 水分

堆肥中有机物的分解, 微生物的生长繁殖, 水是不可缺少的条件^[8], 一般认为, 含水率40%—60%较为适宜. 实验中水分变化如图3所示.

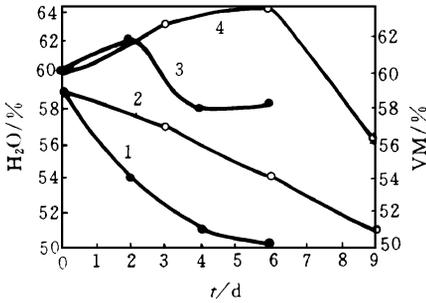


图3 堆肥过程 H₂O% 及 VM 的变化

1. 高温堆肥 VM
2. 常温堆肥 VM
3. 高温堆肥 H₂O%
4. 常温堆肥 H₂O%

含水率在堆肥过程中, 先上升后下降, 常温堆肥上升略慢, 高温堆肥上升稍快, 但高温堆肥过程中水分下降也快, 原因在于高温堆肥微生物代谢旺盛, 产水量较多, 中温堆肥由于微生物活动缓慢而产水量较低. 同时, 温度上升到50℃以后高温堆肥通风量大于常温堆肥, 所以水分下降较快.

水分在堆肥过程中受控情况是: 一方面, 有机物分解产生水分, 另一方面, 水分由于重力沉降而渗入集水区, 还有一部分随通风蒸发而散失. 随有机物的分解, 产水量上升, 在温度到达50℃之前通风量较小, 使含水率上升. 温度到达峰值以后, 微生物代谢旺盛, 产水量最大, 此时增大通风量, 使水分蒸发散失, 以维持堆体适宜的水分含量. 整个堆肥过程中由于重力沉降而失去的水分影响不大.

2.3 VM 的变化

挥发性物质作为堆料中有机物含量的粗量度已被广泛应用. 好氧微生物通过把有机碳转化为 CO₂ 的消化活动, 使 VM 的含量降低, 如图3所示. VM 的测试方法简单、迅速, 但检测的专一性、灵敏性和准确性较差, 只能做为对堆肥过程的一般了解. 因为堆肥中存在易分解有机物、不易分解有机物和不可分解有机物, 堆肥

过程的完成只与前2者有关, 而 VM 的变化反映的却是3种物质的总和.

由图3中可看出, 高温堆肥 VM 下降较快, 常温堆肥 VM 下降较慢, 说明高温有利于提高 VM 的降解率. 许多研究认为, 堆肥的最适温度为35—50℃, 这样多种微生物均可生长^[9]. 常温下易分解有机物能很快被微生物利用, 故常温和高温堆肥过程中 VM 含量变化的主要差别可能来自于不易分解有机物的降解. 在本实验中, VM 变化的差别是由石油烃在常温、高温堆肥过程中的不同降解率所致.

2.4 TOC、TN 及 C/N 的变化

实验中 TOC、TN 及 C/N 变化见图4、图5. 可以看出, 高温过程最终 C/N 约为18, 趋近于菌体的 C/N (16左右)^[10]. 这说明高温过程的一次发酵已经基本完成, 而常温条件下, C/N 约为22, 大于菌体 C/N 表明常温条件下的堆肥过程, 其一次发酵尚未最后完成. 这一点与温度的变化相吻合, 说明常温堆肥所需周期长.

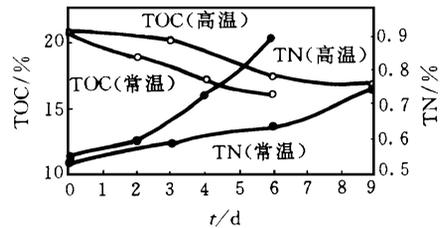


图4 TOC、TN 变化

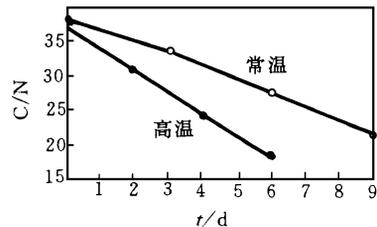


图5 C/N 的过程变化

2.5 石油烃的降解

石油烃的残留量相对于时间的变化关系见图6.

从图6可看出, 常温条件下石油烃从3d以后才开始有明显降解, 而高温条件下则在第2d

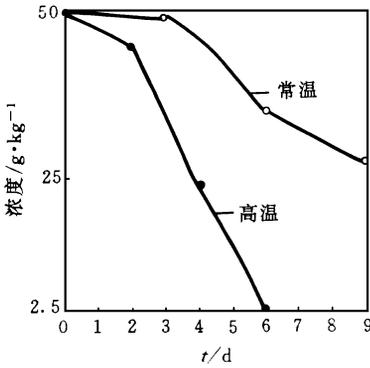


图6 石油烃浓度变化

就有较明显的降解. 这说明堆肥过程开始时, 由于微生物对高浓度石油烃还不能适应, 因而只能先降解易降解有机物而获得能量, 借以生长繁殖, 扩大自身数量, 这一点对比于 VM 及 TOC 变化图即可得出. 随着易降解有机物的减少, 微生物活性及数量都逐渐增强(多), 因而经过几天以后, 微生物开始降解石油烃. 对比常温、中温下的降解情况可发现, 高温堆肥微生物活性高一些. 经过 6d 反应, 高温堆肥可降解近 94% 的石油烃, 而常温堆肥经 9d 的反应只降解了 45% 的石油烃, 这说明在足够的有机质、适量的水分及氧含量、合适的 C/N 比的环境中, 采取一定的隔热保温措施, 可促进石油烃的迅速降解.

3 结论

温度对提高堆肥化降解率效果显著. 高温堆肥可大大加快有害废弃物的降解, 且处理效率高、周期短, 适用于有毒有害废弃物的集中处理. 常温堆肥处理效率相对低一些, 而且所需周期长, 从本实验结果看, 9d 的时间远远不够, 但常温堆肥不需额外的供热设备、投资较小, 适用于有害废弃物的原位生物修复.

参 考 文 献

- 1 WHO. Management of Hazardous Waste. Annual Report, 1991: 45
- 2 张甲耀等. 应用与环境生物学报, 1996, 2(2): 193
- 3 Finstein et al. . Journal of Water Pollution Control Federation, 1986, 58(4): 272
- 4 于天仁等. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988: 15, 72
- 5 中国环境监测总站等. 固体废弃物分析评价手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 165
- 6 奚立旦等. 环境监测. 北京: 高等教育出版社, 1987: 66
- 7 Mickinley V L, Vestal J R. Applied and Environmental Microbiology, 1985, 50(6): 1395
- 8 陈世和, 张所明. 城市垃圾堆肥原理与工艺. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 23
- 9 Golueke G G. Biological Reclamation of Solid Wastes. Rodale Press Inc. 1977
- 10 李国建, 钱新东. 城市环境与城市生态, 1990, 3(2): 25

(上接第 64 页)

(3) 用本文提出的回归方程来换算浓度单位, 可对大气 SO₂ 浓度的相对水平作出可靠的评价.

致谢 李志安副研究员对论文提出宝贵意见, 谨表谢意.

参 考 文 献

- 1 城乡建设环境保护部环境保护局编. 环境监测分析方法. 北京, 中国环境科学出版社, 1986: 201—205, 221—223

- 2 郁梦德等. 生理学通讯, 1983, (3): 49—58
- 3 Robert Guderian. Air Pollution. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 1977
- 4 颜丽英等. 植物生态学与地植物学丛刊, 1983, (4): 265—272
- 5 Jensen K F and T T Kozlowski. J. Environ. Qual., 1975, 4(3), 221—229
- 6 郁梦德等. 生态学杂志, 1986, 5(3): 14—17
- 7 潘如圭等. 环境科学, 1987, 8(2): 19—23
- 8 郁梦德等. 中国科学院华南植物研究所集刊, 第 5 集. 1989: 79—85

Sciences, Guangzhou 510650): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 62—64

Atmospheric sulphur dioxide (SO₂) concentration and atmospheric sulphate rate was determined at the same time and their relationship was studied with correlation analysis in this paper. The results showed that the atmospheric SO₂ concentration is highly positively correlated with the atmospheric sulphate rate ($r=0.794$, $n=11$). Their relationship could be formulized as: $y=0.090x-0.031$ (y : atmospheric SO₂ concentration, mg/m³, x : sulphate rate, SO₃ mg/100cm²·d). Adaptability of the equation was discussed in this paper. It is reasonable to evaluate the SO₂ pollution using atmospheric sulphate rate.

Key words: SO₂ concentration, sulphate rate, conversion, atmospheric determination.

Treatment of Simulated Hazardous Waste Using Composting Bioremediation Technology.

Ma Ying, Zhang Jiayao, Hou Zujun et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University, Wuhan 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 65—68

The dynamic process of simulated hazardous waste biodegradation was studied using forced aeration static pile method at normal temperature and high temperature. It was found that the optimum parameters of degradating hydrocarbon hazardous waste are temperature 50—60 °C, waste containing water ratio 60%, C/N 35, aerating amount 0.05—0.1Nm³/(h·m³), high temperature remaining time 7 days and TOC > 20%, respectively.

Key word: hazardous waste, bioremediation, composting, simulated test, forced aeration static pile.

Adsorption with Crosslinked Chitosan and DP-Cl-Photometry Determination of Trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in Nature Water. Jiang Jiansheng, Huang Ganquan et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University, Wuhan 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 69—71

A adsorption of Cr(Ⅲ) with crosslinked chi-

tosan was studied and a new method for the determination of trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in natural water with DP-Cl-Photometry was developed. The results indicated that adsorption efficiency was 97% at pH 3.0 for 100—200ml of samples and the adsorbed Cr(Ⅲ) was quantitatively desorbed with 0.1mol·L⁻¹ NaOH. The recovery of this method was 90%—105%. The detection limit was 0.015μg·L⁻¹ and coefficient of variation was 1.2%—4.8%. The adsorption mechanism was concerned here.

Key words: chromium, speciation, photometry, crosslinked chitosan.

Investigation on the Radioactive Value of the Soil in Daqing Region. Li Changxing (The Environmental Protection Bureau of Daqing City 163001), Li Zhongwei and Feng Zhiguo (The Environ. Monitoring Central Station of Daqing City): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 72—75

The radioactive value of the soil background, presence in Daqing Region and radioactive intensity of laboratory and around work fields soil were investigated and evaluated. The results showed that the average values of the total α are 897.6, 928.1, 938.4, 973.4Bq/kg and the total β are 750.6, 786.8, 864.9, 827.5 Bq/kg respectively. Abvious, the difference between the background and presence of the radioactive intensity of the soil aren't marked ($P < 0.05$).

Key words: soil, background value, presence value, radioactivity.

Study on Ecological Evaluation of Songshan Conservation Region. Song Xiujie, Zhao Tongrun (Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(4), 1997, pp. 76—78

Songshan Conservation Region is a undamaged mountainous temperate zone ecosystem in north China. There are complicated structure, various types and 4150.3 ha of area. There are 783 species of flora and 184 species of animal.