

广州垃圾填埋渗滤液中有有机污染物的去除效果

周少奇, 杨志泉

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 采用同时好氧厌氧生物反应器处理广州市大田山垃圾填埋渗滤液, 平均出水浓度 COD_{Cr} 为 $131 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮为 $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到了同类废水的国家二级排放标准. 同时选择 GC-MS 联用仪对垃圾渗滤液中的有机物进行测定, 测得有机污染物 87 种, 其中 16 种有机污染物被列入美国 EPA 环境优先控制污染物, 31 种有机物被完全去除, 14 种有机物去除率可达 80 % 以上, 25 种有机物去除率达 50 % 以上.

关键词: 垃圾渗滤液; 有机污染物; 去除效果; 组分分析

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0186-06

Investigation on Removal of Organic Pollutions in Landfill Leachate in Guangzhou City, China

ZHOU Shao-qi, YANG Zhi-quan

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A set of simultaneous oxic and anaerobic bioreactor was used to treat the landfill leachate generated from Datianshan Landfill in Guangzhou, China. The results demonstrate that the average effluent concentration of COD and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was $129 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively, both of them can be controlled below the Chinese second grade discharge permit levels ($\text{COD}_{\text{Cr}} < 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N} < 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) for this kind of wastewater. Moreover, the GC-MS analysis was used to measure the organic pollutants contained in landfill leachate. 87 kinds of organic matters in this kind of landfill leachate were detected and discovered, and 16 of them belong to the list of environmental priority pollutants which is considered by EPA in USA. As a result, 31 kinds of totally 87 kinds of organic pollutants were completely removed, 14 kinds of totally 87 kinds of organic pollutants were removed more than 80 %, the removal efficiencies of 25 kinds of organic pollutants reached over 50 %.

Key words: landfill leachate; organic pollutant; removal; component detection

垃圾填埋渗滤液是指垃圾在堆积和填埋过程中由于发酵和雨水的淋浴、冲刷以及地表水和地下水的浸泡而滤出来的污水,其形成的特殊性导致了水质的复杂性.距离填埋场达 4 km 远的地表水下游也会受到渗滤液的污染^[1].渗滤液对含水层的影响不仅仅存在于表层,而且贯穿 60 m 深的垂直截面^[2].这说明渗滤液对周围地下水和地表水均会造成严重的污染,应引起高度重视.

近年来,渗滤液中有有机污染物对水体的污染日趋严重, R. Robin 等^[3]在 1992 年对美国佛罗里达中北部的垃圾填埋场的地下水和地表水的研究结果表明,水体中存在着大量芳香族有机组分及固体废物中未被分解的优先控制有机污染物.目前,国内外许多学者^[4~6]对渗滤液中有有机物成分进行了分析,结果都表明渗滤液中有有机污染物是复杂的,其中以烷烃、芳烃类较多,此外也可能存在着一些酸类、酯类、醇类、酚类、酮类、醛类、酰胺类等,许多成分是过去在自然界从未出现过的人工合成有机化合物,相当数量的化合物为致癌物和有毒有机污染物.因此

控制有机污染物的污染是治理垃圾填埋渗滤液至关重要的一步.

有机物的去除效果一般用 COD 和 BOD 的去除率来评价,国内外对渗滤液处理已研究多年,发展了多种处理方法. Chiang^[7]等采用混凝、吸附、电化学处理相结合的工艺处理渗滤液, COD 和氨氮的去除率分别达到了 90.3 % 和 80.1 %, 但是成本较高,不适用于大水量垃圾渗滤液的处理.生物法克服了这一缺陷,大量的研究^[8~10]表明,生物法是去除垃圾渗滤液中有有机污染物的最佳工艺.本文采用同时好氧-厌氧生物反应器^[11]处理垃圾渗滤液,详细分析了渗滤液中污染物的处理效果,使用 GC-MS 联用仪测定分析垃圾渗滤液中复杂有机物,探讨了渗滤液中各种有机污染物的分布及去除效果.

收稿日期: 2004-07-04; 修订日期: 2004-10-08

基金项目: 广东省重点科技攻关项目(粤财工[98]278号); 广东省科技攻关项目(2002C32108); 广州市重点科技攻关项目(98-k-005-01); 华南理工大学高水平大学建设项目资助

作者简介: 周少奇(1965~),男,教授,主要从事环境生物技术及固体废弃物资源化研究.

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用的处理系统由调节池、污水泵、空气压缩机、同时好氧-厌氧生物反应器、沉淀池组成,试验装置流程如图1所示.该处理系统直接应用于广州市大田山垃圾填埋现场,新鲜垃圾填埋渗滤液直接移入调节池中,并加水稀释5~10倍左右,调节均匀后通过污水泵连续进水进行动态运行试验.

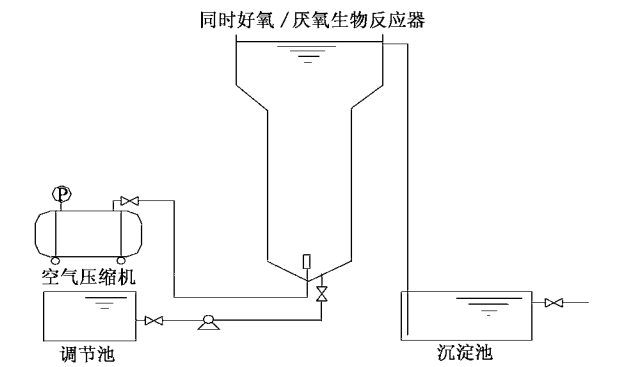


图1 同时好氧-厌氧生物反应器试验装置
Fig.1 Diagram of simultaneous oxic and anoxic bio reactor

同时好氧-厌氧生物反应器由气升式反应器、流化床及UASB反应器之三相分离器结合研制而成,该反应器呈圆筒状,有效容积0.6m³,使用空气压缩机向圆筒内供气,通过曝气点,曝气量及反应器内相关结构尺寸与布局的控制,在反应器内形成好氧区和厌氧区^[12~14].

1.2 分析测试项目及方法

整个试验过程包括调试、运行的稳定化和处理效果研究.本文主要针对有机污染物处理效果进行分析,主要的分析测试项目及方法如下.

COD_{Cr}:酸性重铬酸钾法;BOD₅:稀释培养法;氨氮:蒸馏预处理-盐酸滴定法;有机污染物成分分析:GC-MS联用仪测定法.

1.3 GC-MS联用仪分析测试方法

(1) 主要仪器与试剂 HP5890 II GC/5972 MSD联用仪;旋转蒸发器;层析柱;无水硫酸钠;

(2) 水样采集 调节池中水样,生物处理后的沉淀池中水样

(3) 水样预处理 如图2所示,取水样1L,在碱性条件下用二氯甲烷萃取2次,然后在酸性条件下萃取2次,在萃取中用无水硫酸钠吸收萃取液中的水分,合并有机相,并在旋转蒸发器中浓缩至2~

3mL,再通过层析柱分离为大致的烷烃类和芳烃类,最终分别进行浓缩至1mL左右备用.

(4) 分析测试条件 气相色谱-质谱联用仪: HP5890 II GC/5972 MSD;

色谱柱: DB-5 石英毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm);

载气: 氮气, 流速 2.0mL/min, 线速度 39.3cm/s, 柱头压 68.95kPa;

进样口温度: 280℃;

连接杆温度: 280℃;

色谱升温程序: 80℃ $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290℃(保留30min);

质谱离子源: 电子轰击源(EI);

电子倍增器电压: 1600eV;

发射电子能量: 50eV;

扫描质量范围(m/z): 50~500u.

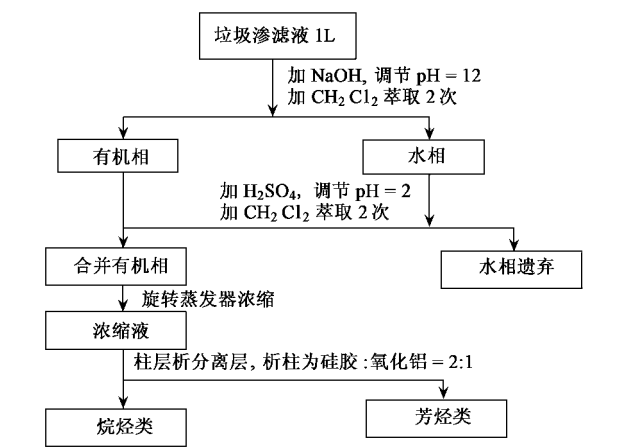


图2 垃圾渗滤液有机污染物的分析流程
Fig.2 The analysis process of organic pollutant in leachate

2 结果与讨论

2.1 大田山垃圾渗滤液水质特征

大田山垃圾场所填埋的垃圾主要是生活垃圾(包括居民垃圾、街道清扫垃圾、饮食业、商场、菜市场 and 集团单位等的垃圾).这些垃圾中易腐蚀有机物(主要指厨房动植物垃圾、枝叶、花草、木、竹等)约占60.72%~63.57%,无机类物质(主要指砖瓦、沙、石、煤灰、脏土等)约占12.41%~15.26%,废品类物质(主要指废纸、布、塑料、橡胶、金属、玻璃等)约占21.17%~24.02%.试验期间(1999年至2002年)总的水质特征如表1所示.从表1可以看出,渗滤液在这3年中主要呈现为高浓度的BOD₅和

COD_{Cr}有机污染为主,水质波动范围大,是一种很难处理的废水。

表 1 大田山垃圾填埋场渗滤液的主要性质

Table 1 The major properties of Datianshan Landfill Leachate			
项目	数值	项目	数值
颜色	黄-黑灰色	NH ₄ ⁺ -N/ mg·L ⁻¹	1041 ~ 3554
pH	6.0 ~ 9.0	TP/ mg·L ⁻¹	11.7 ~ 17.2
碱度/ mg·L ⁻¹	4 039 ~ 22 072	SS/ mg·L ⁻¹	845 ~ 5 836
COD _{Cr} / mg·L ⁻¹	3 775 ~ 68 050	COD _{Cr} / NH ₄ ⁺ -N	1.8 ~ 32.1
BOD ₅ / mg·L ⁻¹	1 035 ~ 11 250	BOD ₅ / COD _{Cr}	0.30 ~ 0.65

2.2 渗滤液中主要污染物的生物去除效果

2.2.1 渗滤液中 COD_{Cr}的处理效果

反应器中污泥取自广东省江门市某垃圾填埋渗滤液处理池中的污泥.初期,经过污泥驯化稳定,对大田山填埋场渗滤液进行了 2a 多同时硝化反硝化的试验研究,取得成功后开始进行本项试验,为便于

考察有机物去除效果,对进水浓度进行了适当稀释(稀释 5 倍)。

如图 3 所示,调节池中稀释后的渗滤液 COD_{Cr} 的浓度波动范围仍然很大,大致在 1 000 ~ 3 300 mg·L⁻¹范围内,平均浓度为 2 199 mg·L⁻¹,这正是由于其本身所含有机物的复杂多样化所致,经过反应器生物处理后,其出水 COD_{Cr} 平均浓度为 131 mg·L⁻¹,达到了同类废水的国家二级排放标准(COD_{Cr} < 300 mg·L⁻¹),COD_{Cr} 平均去除率达到 94 %左右,有机污染物得到了较好地去除。

此外,从图 3 还可看出,虽然进水有机物浓度变化很大,但出水 COD_{Cr} 浓度基本保持在 300 mg·L⁻¹ 以下,这说明同时好氧-厌氧生物反应器中微生物承受进水负荷变化的能力明显得到加强,有一定的抵抗系统冲击能力,是一种高效的生物反应器。

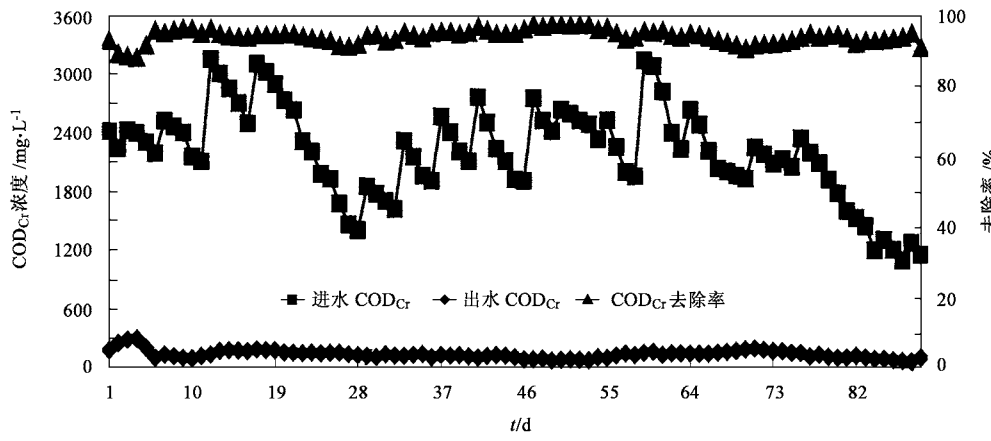


图 3 进出水 COD_{Cr}浓度及其去除率随处理进程变化图

Fig. 3 COD_{Cr} concentration for influent and effluent and its removal efficiency

2.2.2 渗滤液中氨氮的处理效果

如图 4 所示,大田山垃圾场渗滤液中氨氮浓度的变化是比较大的,导致了反应器进水的氨氮浓度也有了相应的变化,大致在 80 ~ 230 mg·L⁻¹之间波动,平均浓度为 163 mg·L⁻¹.经过同时好氧厌氧反应器生物处理后,氨氮平均出水浓度为 7 mg·L⁻¹,氨氮平均去除率高达 95 %左右,达到了同类废水的国家二级排放标准(NH₄⁺-N < 25 mg·L⁻¹)。

由图 4 还可看出,前期出水氨氮有一定的浮动,这主要与进水水质变化、温度变化等因素有关,当然也和前期对生物处理过程工艺参数(如反应器内外溶解氧、碱度、有机碳源、有机负荷等)的不确定性有关.到了后期,出水水质趋于稳定,这可能是因为同时好氧厌氧反应器中优势菌种的大量产生,对进水水质负荷冲击的承受能力加强所致.总的来说,同时

厌氧-好氧生物反应器对氨氮有较好的去除效果,值得进一步深入研究。

2.3 处理前后渗滤液中有机污染物成分分析

2.3.1 GC-MS 测量水质光谱图分析

通过 GC-MS 联用仪检测,得到有机污染物的总离子流图如图 5 所示。

从污染物的总离子流图中的烷烃类和芳烃类可以看出,在垃圾渗滤液中,无论是烷烃类还是芳烃类有机污染物,其种类都是异常复杂的,尤其是微量芳烃类污染物种类多达数百种;而从处理后的总离子流图可以看出,经过同时好氧/厌氧生物反应器处理后,出水中的主要有机污染物得到了很大程度的降低,有机污染物的种类明显减少.因此,从有机污染物的总离子流图就可以大概了解到同时好氧/厌氧反应器生物处理垃圾渗滤液中有机污染物是可行的。

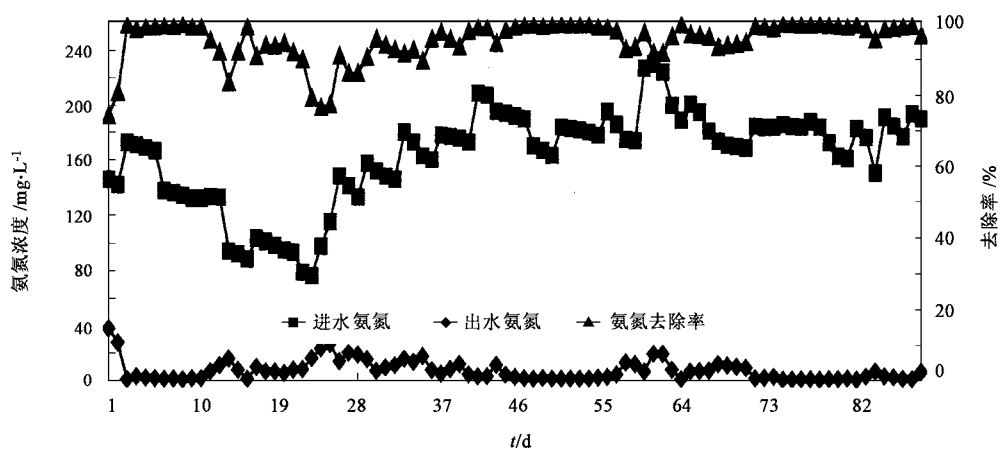


图 4 进出水氨氮浓度及其去除率随处理进程变化图

Fig. 4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration for influent and effluent and its removal efficiency

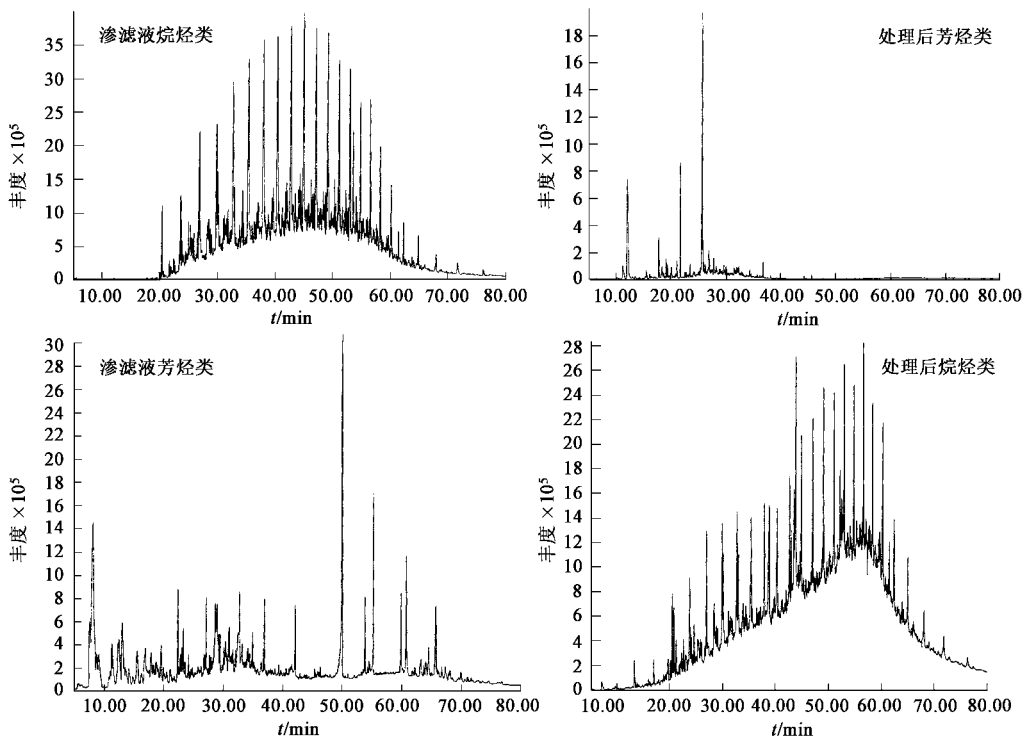


图 5 总离子流图

Fig. 5 Toc figure

2. 3. 2 垃圾渗滤液有机污染物的种类特征

进出水样中有机物含量均为相对含量(各有机物成分占整个测量结果的百分比),这是由于缺少大量的标准参照物,测量数据是通过计算机系统直接进行质谱图解,并结合人工解析出组分的相对含量.由于测量条件是一致的,所以结果具有一定的可比性.数据结果如表 2 所示.

GC-MS 分析共检测出主要有机污染物 87 种,其中烷烃、烯烃类 17 种,芳烃类 28 种,酸类 6 种,

酯类 4 种,醇、酚类 17 种,醛、酮类 7 种,酰胺类 4 种,其他 4 种.

表 2 所示垃圾渗滤液中的烷烃类有机污染物多为高级饱和烷烃,经同时好氧-厌氧反应器生物处理后的效果并不是很理想,说明这些烷烃类有机污染物呈现为难生物降解的性能.其中 9 种为美国环保局 EPA 优先污染物控制“协议法令”附件 C 规定的污染物^[5],它们分别是:十四烷、十六烷、十八烷、二十烷、二十二烷、二十四烷、二十六烷、二十八烷、三

表 2 处理前后垃圾渗滤液有机污染物 GC-MS 分析结果/ %
Table 2 GC-MS analysis result about organic pollutant after and before removing refuse leaching/ %

有机污染物	进水水样含量	出水水样含量	去除率	有机污染物	进水水样含量	出水水样含量	去除率
十四烷	0.68		100	2-甲基二苯胺酸酐	1.65	0.98	53.24
十五烷	1.49		100	6-(1,1-二甲基乙基)-2,3-羟基-1,1-二甲基-1H-茚-4-乙酸	1.78	0.17	92.48
十六烷	1.45	1.54	20.64	十六酸	0.13		100
十七烷	1.18		100	十八酸	1.26	0.42	73.76
十八烷	2.36	2.56	10.16	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	1.65	0.37	82.35
十九烷	1.44	1.73	10.53	1,3-二甲基萘	0.26		100
二十烷	1.95	2.54	2.73	2-甲基萘	0.32		100
二十一烷	1.95	1.56	56.53	2-乙萘萘	0.15		100
二十二烷	2.78	2.27	8.72	5-羟基-11-羰基-苯并芴	1.31	0.25	85.02
二十三烷	3.07	2.63	12.82	脲	1.89	0.23	90.45
二十四烷	2.86	1.78	53.53	N-2-丙烯基-N-1H-6-嘌呤基脲素	2.10	0.45	83.18
二十五烷	3.29	4.07	7.57	1-α-松油醇	3.31	0.81	80.79
二十六烷	4.73	3.71	56.32	苯甲醇	3.31	1.01	76.28
二十七烷	3.31	3.78	11.46	雪松醇	1.49		100
二十八烷	3.88	2.01	57.05	3,3,5-三甲基-环己醇	17.13	3.44	84.25
二十九烷	5.04	2.28	62.41	乙二醇	1.26	0.63	61.01
三十烷	4.14		100	2-甲基-8-喹啉醇	2.31	1.44	51.38
萘	1.36	0.35	70.01	2-(1,1-二甲基乙基)-1,4-苯二醇	0.14		100
芘	0.20		100	粪甾醇	2.97	1.56	58.84
菲	0.50		100	二氢胆甾醇	1.91	0.96	60.62
荧蒽	0.32	0.17	37.92	2-氯磷酸醇	1.21	0.68	55.74
咔唑	0.56	0.092	80.80	薄荷酮	0.60		100
3-甲基-1H-吡啶	0.38	0.26	20.76	3,3,5-三甲基-环己酮	3.73	0.31	93.49
芴	1.05		100	二(1,1-二甲基乙基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮	0.54	0.36	47.23
樟脑	2.73		100	二甲苯酮	0.37		100
桉树脑	2.73		100	八氢-4a,7,7-三甲基-顺式-2-(1H)萘酮	1.26	0.55	65.69
β-红没药烯	0.067		100	萘烷酮	0.81		100
茛	1.38	0.20	83.09	5-甲基-4-苯基-2-恶唑烷酮	0.71	-	100
N-环己基乙酰胺	2.17	0.36	80.64	1,2-二氢化-1,2,5-三甲基-3H-吡唑酮	2.33	1.62	45.37
苯酚	0.51	0.21	67.88	N,N-二甲基-3-甲基-苯甲酰胺	0.30		100
9-十八烷基酰胺	0.065		100	4-甲基苯酚	1.95	2.00	19.39
甲苯	0.20		100	2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-甲基酚	0.35	0.35	21.93
1,2,4-三甲基苯	0.28		100	4-(1,1,3,3-四甲基乙基)酚	0.63	0.38	53.35
苯并噻唑	0.042		100	4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚	1.57	0.56	72.01
4-丙基苯酚	2.96	1.35	64.28	1-(1,5-二甲基-4-己烯)-4-甲基苯	1.31	0.41	63.51
3,4-二氟-4-甲氧基苯	1.79	0.27	82.41	N-乙基-4-甲基-苯氨碘酰胺	2.58	1.07	67.48
三乙基磷酸酯	0.54		100	2-乙基-3-苯基乙基环氧乙烷羧酸酯	0.51		100
2(3H)-苯并三唑	0.44		100	1,2-苯乙二酸二(2-甲基丙基)酯	0.61	0.62	20.49
2-乙基-5-庚基-噻吩	0.68	0.19	67.31	1,2-苯乙二酸二丁基酯	1.35	1.11	35.55
5-氧化菲啶	1.65	0.32	77.36	2,4,8,10-四氧杂螺旋[5,5]十一烷	0.41	0.39	25.53
10-脱甲基角鲨烯	0.13		100	2-亚甲基-1,7,7-三甲基-环[2,2,1]庚烷	2.11	2.03	24.68
胆甾-4-en-烯	0.28		100	2,3-二乙基琥珀酸	1.16	0.41	72.17
3-乙氧基-胆甾烷	1.04		100	4-苯戊酸	1.33	1.03	39.03
				2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,28,22-六乙烯炔	3.06	1.25	67.95

十烷.

由表 2 可知,其芳烃类有机污染物成分非常复杂,各芳烃化合物结构复杂,取代基团也比较繁多,多数为多环芳烃类.从苯环的取代基团来看,间位取代的化合物种类较多,取代基团数量也较多,从而增大了对生物降解的阻抗作用.在芳烃类化合物中,萘、蒽、菲、荧蒹、芴、甲苯、苯酚被列入了我国和美国 EPA 优先控制污染物名单中^[15,16].在测试结果中基本没有发现卤代物,也没有发现对微生物具有剧毒作用的有机物.

垃圾填埋渗滤液经过同时好氧-厌氧生物反应器处理后,其有机污染物浓度有很大程度地降低.从表 2 可知,31 种有机物被完全去除,14 种有机物去除率达到 80 % 以上,25 种有机物去除率在 50 % 以上,17 种有机物去除率低于 50 %.总之,虽然垃圾渗滤液中不可避免地存在一些难生物降解的有机污染物,但基本上都得到了较好的去除效果,这正与 COD_{Cr}去除效果相符合.

3 结 论

(1) 广州市大田山垃圾填埋渗滤液是一种高浓度的有机废水,其 COD_{Cr}浓度变化范围为 3 775 ~ 68 050 mg · L⁻¹, BOD₅ 浓度变化范围为 1 035 ~ 11 250 mg · L⁻¹.

(2) 采用同时好氧-厌氧生物反应器处理垃圾渗滤液,COD_{Cr}平均去除率达到 94 % 左右,平均出水浓度为 131 mg · L⁻¹,氨氮平均去除率在 95 % 左右,平均出水浓度为 7 mg · L⁻¹,均达到了同类废水的国家二级排放标准.

(3) 利用 GC-MS 联用仪测出渗滤液中 87 种有机污染物,其中有 16 种所检测出来的有机物被列入优先污染物控制的黑名单,但基本没发现卤代有机物.

(4) 在所检测出来的 87 种有机污染物中,31 种有机物被完全去除,14 种有机物去除率达到 80 % 以上,25 种有机物去除率在 50 % 以上,这与 COD_{Cr}处理效果相符合.

参考文献:

[1] Boyle W C, Kham R. Chemical treatment of leachate from

sanitary landfills [J]. J WPOF, 1974, 46(7):1776 ~ 1791 .

[2] Mikac N, Djikiya AN. A sssessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal waste landfill [J]. Wat. Sci. Tech., 1998, 37(8): 37 ~ 44 .

[3] Robin R, et al. Organic priority pollutants in groundwater and surface water at three landfill in north central florida[J]. Water. Air Soil Pollut., 1992, 65(3/4):307 ~ 322 .

[4] 郑曼英,李丽桃.垃圾渗液中有有机污染物初探[J]. 重庆环境科学,1996,18(4):41 ~ 43 .

[5] 张兰英,韩静磊,安胜姬,等.垃圾渗沥液中有有机污染物的污染及去除[J]. 中国环境科学,1998,18(2):184 ~ 188 .

[6] Benfenati E, Porazzi E, Bagnati R, et al. Organic tracers identification as a convenient strategy in industrial landfills monitoring[J]. Chemosphere, 2003, 51 :667 ~ 683 .

[7] Chiang LC, Chang JE. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate [J]. Environmental Engineering Science, 2001, 18(6):369 ~ 379 .

[8] Akunna JC, Bizeau C, Moletta R. Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of waste water COD/ NO₃⁻ N ratio[J]. Environ. Technol., 1993, 13 :825 ~ 836 .

[9] Hanne VH, Birgitte KA. Intergrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blandker(UASB) reactor: operating performance[J]. Water Research, 1996, 30 :1451 ~ 1458 .

[10] Azevedo BD, Mavinic DS, Robinson HD. The effect of ammonia loading and operating temperature on nitrification and denitrification of high ammonia landfill leachate[J]. Can. J. Civil Eng., 1995, 22(3):524 ~ 534 .

[11] Zhou S Q, Fang H P. Simultaneous nitrification and denitrification of high ammonia organic wastewaters treatment [A]. In: CD- R of 1999 Asian Industrial Technology Congress [C]. Hong Kong: April 1999, ET-E3-3 .

[12] Zhou S Q, Yao R H, et al. Numerical analysis of hydrodynamics in IALR ecosystem (I): The fields of flow, pressure and shear stresses[J]. J. of South China Univ. of Tech., 1998, 26(11):77 ~ 82 .

[13] Zhou S Q, Yao R H, Chen K F. Numerical analysis of hydrodynamics in IALR(II): The effects of conical angle on the fields of flow, pressure and shear stresses[J]. J. of South China Univ. of Tech., 1999, 27(10):33 ~ 37 .

[14] 周少奇,周吉林.生物脱氮新技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(6):11 ~ 19 .

[15] 中国环境优先监测研究课题组编.环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989 .

[16] 何燧源.环境污染物分析监测[M]. 北京:化学工业出版社, 2001 .