

包气带砂层中生物作用对垃圾渗滤液中污染物的去除研究

屈智慧¹, 赵勇胜^{1*}, 张文静¹, 宗芳¹, 黄德兰²

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 国家城市供水水质监测网长春监测站, 长春 130022)

摘要:通过 2 个砂柱的对比实验,研究了包气带砂层中生物作用对垃圾渗滤液污染物去除的影响.实验中首先确定了 HgCl_2 为生物作用抑制剂,最佳抑制浓度为 10 mg/L.然后砂柱 1 采用垃圾渗滤液进行淋滤,砂柱 2 采用加入了 10 mg/L HgCl_2 的垃圾渗滤液进行淋滤.实验结果表明,随着淋滤时间的延长,砂柱 1 中的生物作用逐渐增强;到实验结束时,垃圾渗滤液 COD 和 BOD_5 的浓度分别降低了 2 724 mg/L 和 2 332.5 mg/L, NH_4^+ 的含量从 1 282.82 mg/L 上升到 1 745.48 mg/L, TN 的去除效果并不明显;砂柱 2 由于生物作用受到了抑制剂的抑制作用,当垃圾渗滤液污染物质穿透砂柱后,其浓度基本保持平稳.根据实验结果得到砂柱中生物降解 COD 的一级衰减动力学模型.

关键词:垃圾渗滤液; 包气带; 生物作用; 吸附作用

中图分类号: X141 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0344-05

Contamination Removal in Landfill Leachate by Biological Effect in Sand Layer of Vadose Zone

QU Zhi-hui¹, ZHAO Yong-sheng¹, ZHANG Wen-jing¹, ZONG Fang¹, HUANG De-lan²

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Chanchun 130026, China; 2. Changchun Monitoring Station, State City Water Supply Quality Monitoring Network, Chanchun 130022, China)

Abstract: Through the test of two sand columns for comparing, the effect on removal of pollutants in landfill leachate by biological effect in sand layer of vadose zone was studied. First, HgCl_2 was confirmed as inhibitor of biological effect, and its most suitable concentration was 10 mg/L. Then, sand column 1 was leached by landfill leachate, and sand column 2 was leached by landfill leachate added 10 mg/L HgCl_2 . The results indicated: with the time prolonged, the biological effect was more and more obvious. When the test was finished, the concentrations of COD and BOD_5 respectively reduced by 2 724 mg/L and 2 332.5 mg/L, and the concentration of NH_4^+ ascended from 1 282.82 mg/L to 1 745.48 mg/L, but the effect of TN removal was not obvious. Because the biological effect was inhibited by inhibitor of HgCl_2 , the concentrations of pollutants kept calm when landfill leachate penetrated the sand column. Based on the results of experiment, the first-order attenuation kinetics model of biodegradation in sand column was founded.

Key words: landfill leachate; vadose zone; biological effect; adsorption effect

垃圾渗滤液经过包气带时,复杂的物理、化学和生物作用会使其污染物的数量、毒性、流动性和浓度大大降低^[1].在影响污染物浓度、数量变化的作用中,微生物对有机污染物的降解作用占主导地位^[2~4],并且通过生物降解作用可以使有机污染物达到最终去除.目前,国内外已有学者对垃圾渗滤液有机污染物在包气带中衰减规律和包气带中污染物的天然降解作用进行了模拟研究^[5~7].研究重点主要集中在多种连续的或并行的生物化学反应途径和机理上,但是把包气带中复杂的物理、化学及生物作用区分开来进行研究是非常困难的,尤其是对各种作用效果进行量化的研究较少.为此,本研究通过在 2 个砂柱中平行淋滤垃圾渗滤液,1 个淋滤过程中不加生物作用抑制剂,1 个加入生物作用抑制剂,对比分析了包气带砂层中生物作用对垃圾渗滤液污染物

去除的影响,计算了生物降解的 COD 的一级衰减动力学方程,以期对垃圾渗滤液污染地下环境的控制和治理及垃圾渗滤液污染地下环境的风险评价提供理论依据和数据基础.

1 材料与方法

1.1 实验设备

实验装置为 2 个有机玻璃柱,柱长为 100 cm,内径为 7.5 cm,装置如图 1 所示.砂柱的上部和下部各填装 2 cm 厚的石英砂层,分别起过滤和承托作用.

收稿日期: 2007-02-15; 修订日期: 2007-05-31

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505); 国家自然科学基金项目(504778009); 吉林大学“985 工程”项目

作者简介: 屈智慧(1983~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境地质及环境工程, E-mail: qzh-19831001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

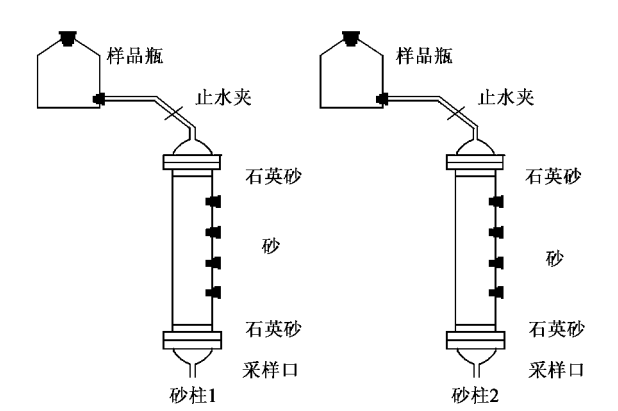


图 1 实验砂柱装置

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment

为防止阳光对垃圾渗滤液组分的影响,选用棕色马氏瓶作为供水瓶.砂柱运行方式见表 1.

1.2 实验样品

实验所用包气带介质为细砂,所用垃圾渗滤液取自北京市北天堂垃圾填埋场,其特性见表 2.

1.3 实验方法

1.3.1 生物作用抑制剂的选择

有机污染物的生物降解过程中,必须有微生物参加^[8].为研究生物作用在垃圾渗滤液污染物去除中所占比例,需选择合适的生物作用抑制剂进行对比实验.资料显示 NaN_3 和 HgCl_2 对生物作用都有显著地抑制效果^[9],因此选择 NaN_3 和 HgCl_2 进行生物作用抑制研究.将浓度为:0、5、10、15 和 40 mg/L 的

表 1 砂柱运行方式

Table 1 Property of sand column					
编号	填充介质	填充密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	填充高度/cm	填充质量/kg	淋滤样品
砂柱 1	细砂	1.433	79	5	垃圾渗滤液
砂柱 2	细砂	1.433	79	5	加入 10 mg/L HgCl_2 的垃圾渗滤液

表 2 垃圾渗滤液物理化学特性参数/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Physical chemistry property parameters of leachate/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$									
项目	pH 值	Eh 值/mV	BOD ₅	COD	Cl^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	TN
监测值	6.25	-220.8	44 252.92	64 785.60	9 425.03	1 282.82	0.12	11.4	3 964.57

HgCl_2 和浓度为:0、200、400、600 和1 000 mg/L 的 NaN_3 分别加入垃圾渗滤液样品中,测定水样溶解氧量;然后将同样系列的水样放入生化培养箱,培养 5 d 后测定各水样溶解氧量.根据 5 d 各水样溶解氧的消耗量确定最佳生物作用抑制剂和抑制剂最适浓度.

1.3.2 砂柱实验

砂柱 1 采用不加入任何生物作用抑制剂的垃圾渗滤液进行淋滤;砂柱 2 采用添加生物作用抑制剂之后的垃圾渗滤液进行淋滤.为了实现包气带介质中的生物均匀灭活,将 10 mg/L HgCl_2 加入淋滤的垃圾渗滤液中.2 砂柱出水每 200 mL 取 1 次水样,测定 pH 值、Eh 值、COD、BOD₅、TN、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等指标,实验方法见文献[10].

2 结果与分析

2.1 生物作用抑制剂选择的实验结果

从表 3 中 2 种生物作用抑制剂 5d 内对渗滤液作用的效果可以看出, NaN_3 和 HgCl_2 对生物作用都有很好的抑制效果.考虑到在相同的抑制效果下, HgCl_2 的用量远低于 NaN_3 ,且 NaN_3 的加入会使渗滤

液 COD 的数值增加^[9],所以选择了 HgCl_2 为最佳生物作用抑制剂,并确定其投加浓度为 10 mg/L.

表 3 不同浓度的生物抑制剂作用效果/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Effect of remedy controlling biological effect in different concentrations/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
HgCl_2 的浓度	DO 的消耗量	NaN_3 的浓度	DO 的消耗量
0	6.333	0	6.333
5	0.353	200	0.810
10	0.073	400	0.591
15	0.041	600	0.122
40	0.056	1 000	0.097

2.2 生物作用分析

2.2.1 各反应柱 COD、BOD₅ 及 BOD₅/COD 的变化

从图 2 中可知,砂柱 1 和砂柱 2 的 COD 和 BOD₅ 的变化趋势是相似的.前 600 mL 左右的滤出水 COD 和 BOD₅ 值都呈逐渐升高的趋势,其主要原因是淋滤初期细砂对于垃圾渗滤液有一定的吸附作用和机械拦截作用,起到了阻止污染物质迁移的作用.但细砂的吸附能量很小,随着吸附性能的减弱,COD 和 BOD₅ 也开始增大,并逐渐接近进水浓度.此外,降解

初始阶段微生物必须要经历一个对底物的适应过程^[2],此阶段砂柱中的微生物数量少,没有对有机物的降解表现出很强的活性.在这一阶段,吸附作用占主要地位,微生物的降解作用是次要的.在淋滤过程中,砂柱上层始终保持 2 cm 左右的淋滤液面,使砂柱内处于厌氧环境.淋滤初期出水的 pH 值为 5.57,随着淋滤时间的增长,出水的 pH 值逐渐升高,稳定在 6.92~7.1 之间,这为微生物的生长创造了一个良好的条件.而且随着淋滤时间的增长,砂柱 1 中砂的颜色由原来干净的砂粒颜色逐渐变化成深灰色,

同时可以观察到由于生物作用产生的微生物菌胶团.砂柱 1 的 COD 和 BOD₅ 值呈逐渐下降趋势,表明微生物在适应砂柱环境的过程中,降解效果越来越明显,开始以渗滤液中的有机物作为营养物质进行新陈代谢^[11,12].到实验结束时,柱 1 中垃圾渗滤液 COD 和 BOD₅ 分别降低了 2 724 mg/L 和 2 332.5 mg/L,砂柱 2 的 COD 和 BOD₅ 值则有所上升.由于污染物质的生物降解都是由各种活性酶执行的^[13],当 HgCl₂ 的毒性破坏了微生物酶的高效专一性,微生物的新陈代谢也停止了,失去了降解有机物的能力.

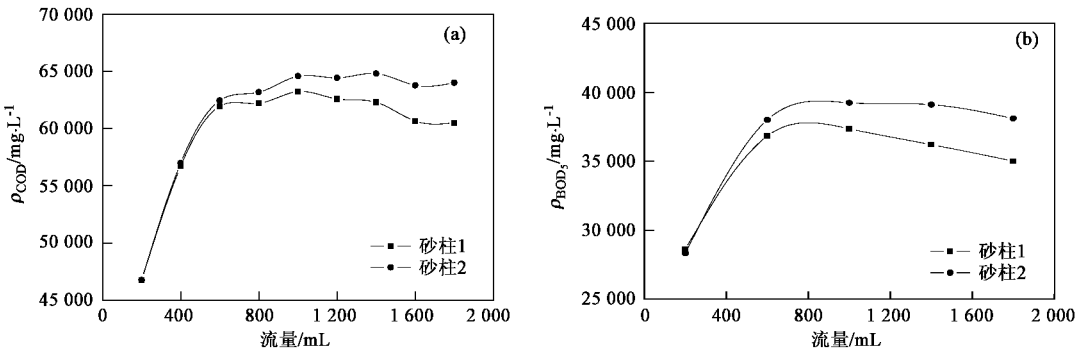


图 2 砂柱 1 和砂柱 2 滤出液的 COD 和 BOD₅ 变化规律趋势
Fig.2 Change of COD and BOD₅ concentrations

BOD₅/COD 是评价垃圾渗滤液可生化降解性的重要指标.通常认为 BOD₅/COD > 0.3 时,其可生物降解性很强;当 BOD₅/COD < 0.3 时,废水的可生化降解性差^[14].实验测得淋滤所用垃圾渗滤液 BOD₅/COD 值为 0.67,其可生化降解性很大.在砂柱 1 中,随着淋滤作用的加强和微生物的不断作用使其可生化降解性逐渐降低,BOD₅/COD 从初始的 0.67 下降到了 0.44 左右.相反,砂柱 2 由于抑制了生物作用,BOD₅/COD 呈平稳的小幅变化,基本稳定在原样 0.67 左右,其可生化降解性很高.

2.2.2.2 各反应柱氮的变化

垃圾渗滤液中的氮以氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和多种有机氮的形式存在,各种形式的氮在微生物作用下相互转化^[15].图 3(a)显示,砂柱 1 和砂柱 2 的滤出水中 TN 含量随着淋滤时间的增加而呈上升的趋势.滤出水量达到 400 mL 时,TN 浓度接近了进水浓度.资料显示:在浅部包气带中,连续渗入可以出现溶解氧降低的还原环境,增加微生物的脱氮效率^[15],但本次实验垃圾渗滤液在砂柱内的停留时间比较短,不利于微生物的大量生长繁殖.原先被吸附的氮也会在水力冲刷作用下重新解吸进入滤出水

中,所以砂柱中微生物对 TN 的降解作用不占主导作用.

实验所用垃圾渗滤液中 NH₄⁺ 的含量较高,而 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 含量较小,对氮的转化规律影响较小,故着重分析 NH₄⁺ 的变化规律.图 3(b)显示,砂柱 1 中 NH₄⁺ 的变化规律可以分为 3 个阶段:初始上升阶段、基本稳定阶段和缓慢上升阶段.初始阶段,砂柱内属于好氧环境,NH₄⁺ 在被细砂吸附的同时也有部分被氧化,但吸附作用仍是这一阶段的主导作用,达到吸附平衡后接近了进水的 NH₄⁺ 值;在基本稳定阶段,砂柱中微生物已经开始适应砂柱中的环境,由于微生物生长繁殖对主要营养元素氮和磷要求的比例关系,其对淋滤样品中的 NH₄⁺ 产生了生物作用;但由于各种形式的氮在微生物作用下相互转化,NH₄⁺ 维持不变;在缓慢上升阶段,由于部分微生物已经逐渐适应了砂柱的环境,对有机污染物的降解产生了一定的 NH₄⁺.垃圾渗滤液也从好氧降解阶段逐渐过渡到了兼性厌氧降解和完全厌氧降解阶段,故出水的 NH₄⁺ 值逐渐上升,NH₄⁺ 的含量从 1 282.82 mg/L 上升到 1 745.48 mg/L.而砂柱 2 在经历了初始上升阶段和基本稳定阶段之后 NH₄⁺ 数值没有较大变化,这

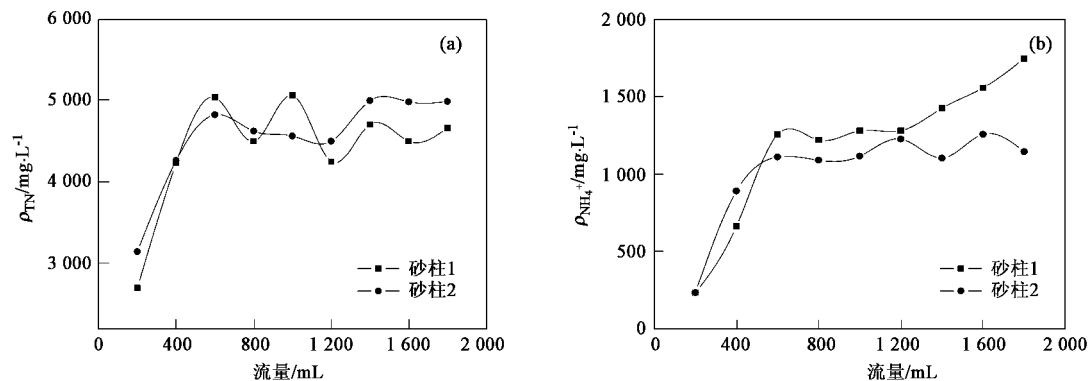


图3 砂柱1和砂柱2滤出液的TN和NH₄⁺值变化规律趋势

Fig.3 Change of TN and NH₄⁺ concentrations

说明砂柱中的微生物还没有在适应砂柱环境的过程中大量生长繁殖便受到了生物作用抑制剂强烈的抑制作用,使其丧失了进一步适应环境并继续降解有机污染物质的能力,所以对氮的相互转化作用也停止了,NH₄⁺维持不变.

3 讨论

随着淋滤时间的增长,砂柱中的生物作用会逐渐增强;砂柱1对垃圾渗滤液中COD和BOD₅去除量分别为:2 724 mg/L和2 332.5 mg/L,NH₄⁺的含量从1 282.82 mg/L上升到1 745.48 mg/L,TN的去除效果并不明显;砂柱2由于生物作用受到了抑制剂的抑制作用,其对各种污染物均没有明显去除效果.可见,作为垃圾渗滤液污染物在包气带自然衰减过程中主要作用机理的吸附作用和生物作用所占比例是不一样的.根据另一部分吸附实验的结果得知,实验所用细砂对COD、TN和NH₄⁺的最大理论吸附量分别为52.36、44.05和35.34 mg/kg.易知,在填装质量为5 kg的砂柱中,即使细砂对各种污染物质的吸附达到理论最大吸附量,其对COD、TN和NH₄⁺的吸附总量也仅为:261.8、220.25和176.7 mg.以COD的去除为例,在整个实验过程中,砂柱1对COD的总去除量为:9 185.96 mg,当细砂达到理论最大吸附量时,吸附作用对COD的去除也只能占总去除量的2.85%.因此,可以看出吸附作用对于各种污染物质总体衰减作用贡献都比较小.介质对于有机污染物的吸附与其本身的有机质的含量有关,细砂的有机质含量少,所以吸附性能就小.所以,在砂柱中吸附作用不是垃圾渗滤液有机污染物自然衰减的主要作用,也就是说,垃圾渗滤液有机污染物在砂层中的自然衰减主要是一种生物降解衰减.

为研究主要发生在包气带中的生物降解作用,通过对自然淋滤的砂柱1和投加了生物作用抑制剂后进行淋滤的砂柱2进行对比分析,可以建立生物降解作用的模型.利用一级衰减动力学方程:

$$c = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

式中, c 为被生物降解化学物质的浓度; c_0 为初始浓度; λ 为化学物质的衰减系数,单位为时间的倒数.一级反应速率通常用化学物质的半衰减周期表示:

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda$$

一级衰减模式假设溶质的衰减系数和溶质的浓度成正比.浓度越高,衰减速率越大^[16].

将砂柱2的COD数值减去砂柱1的COD数值就可以得出垃圾渗滤液中COD浓度在包气带砂层中的生物降解动力学方程:

$$\rho_{\text{COD}} = 64\,221e^{-0.0017t}$$

COD衰减系数为0.001 7,半衰减周期为407.65 d,趋势如图4所示.

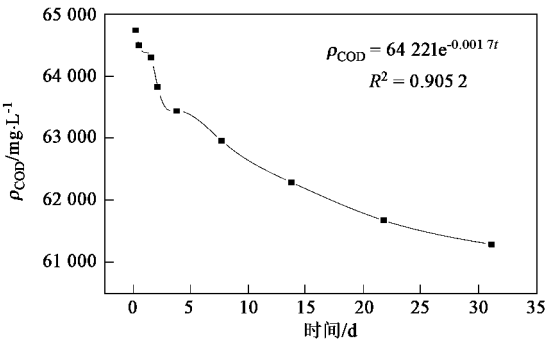


图4 生物作用降解的COD值变化趋势

Fig.4 Change of COD concentrations by biological effect

图5显示,模拟值与实测值之间的差值不大,表明此一级衰减动力学方程能够很好地模拟自然衰减

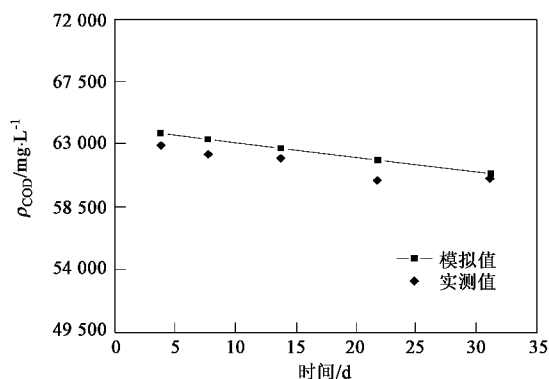


图5 生物作用降解的 COD 值随时间变化实测值和模拟值的对比

Fig.5 Comparison between survey value and simulation value on COD by biological effect

过程中垃圾渗滤液中的 COD 随时间变化趋势。

在实验后期,可以在砂柱 1 中观察到微生物菌胶团,但是在研究生物降解作用的过程中没有对微生物群落做必要的分析,后续的研究中将进行探讨。

4 结论

(1)通过实验确定了 HgCl_2 为最佳生物作用抑制剂及其最佳抑制浓度为 10 mg/L ,并应用到了砂柱淋滤实验中。在淋滤实验中,实验装置在运行了 3.76 d 之后,各反应柱滤出水的 COD、 BOD_5 、TN 和 NH_4^+ 浓度基本上与原水一致。在砂柱 1 中,随着生物作用的增强,各种污染物质逐渐被降解。而砂柱 2 在加入了生物作用抑制剂之后,抑制微生物的效果明显,对污染物的降解效果微弱。

(2)砂柱 1 对垃圾渗滤液中 COD 和 BOD_5 去除量分别为: $2\,724 \text{ mg/L}$ 和 $2\,332.5 \text{ mg/L}$, NH_4^+ 的含量从 $1\,282.82 \text{ mg/L}$ 上升到 $1\,745.48 \text{ mg/L}$, TN 的去除效果并不明显;砂柱 2 由于生物作用受到了强烈的抑制,使其对各种污染物均没有明显去除效果,污染物浓度基本保持不变。

(3)在自然衰减过程中,细砂的吸附作用所占比例非常小。以 COD 的去除为例,在对垃圾渗滤液 COD 的去除过程中,吸附作用只能占 2.85% 左右。所以,在砂柱中吸附作用不是垃圾渗滤液有机污染

物自然衰减的主要作用,即垃圾渗滤液有机污染物在砂层中的自然衰减主要是一种生物降解衰减。

(4)生物降解作用是垃圾渗滤液在包气带自然衰减过程中的主要降解机理,以 COD 的为例,建立的一级衰减动力学方程为: $\rho_{\text{COD}} = 64\,221 e^{-0.0017t}$, COD 的半衰减周期为 407.65 d 。

参考文献:

- [1] 刘兆昌,张兰生,朱琨,等.地下水系统的污染与控制[M].北京:中国环境科学出版社,1991.135-149.
- [2] 吴慧芳,孔火良.垃圾填埋场有机污染物的生物降解机理[J].工业安全与环保,2005,31(4):19-21.
- [3] 吴怀明.我国生活垃圾的现状态势及其控制对策[J].环境与开发,2000,15(2):42-43.
- [4] 赵由才,黄仁华.生活垃圾卫生填埋场现场运行指南[M].北京:化学工业出版社,2001.3.
- [5] 李建萍,李绪谦,王存政,等.垃圾渗滤液有机污染组分在包气带中衰减规律的模拟研究[J].吉林大学学报(地球科学版),2004,34(4):607-611.
- [6] Ginn T R, Wood B D, Nelson K E, et al. Processes in microbial transport in the natural subsurface [J]. Advances in Water Resources, 2002, 25: 1017-1042.
- [7] Mohamed M M A, Hatfield K, Hassan A E. Monte Carlo evaluation of microbial-mediated contaminant reactions in heterogeneous aquifers [J]. Advances in Water Resources, 2006, 29: 1123-1139.
- [8] 蒋辉.环境水文地质学[M].北京:中国环境科学出版社,1993.43-112.
- [9] Chen P H, Wang C Y. Investigation into municipal waste leachate in the unsaturated zone of red soil [J]. Environment International, 1997, 23(2): 237-245.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.
- [11] 张文静,赵勇胜,宋宝华,等.活性污泥在渗滤液循环处理中的作用[J].城市环境与城市生态,2003,16(4):10-12.
- [12] 张文静,赵勇胜,孙景刚,等.顶部通风在渗滤液循环中的作用研究[J].环境科学学报,2006,26(1):70-75.
- [13] 张锡辉.高等环境化学与微生物学原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2001.87-101.
- [14] 张自杰.排水工程下册[M].北京:中国建筑工业出版社,2000.5-15.
- [15] 刘疆鹰,徐迪民,赵由才,等.大型垃圾填埋场渗滤水氨氮衰减规律[J].环境科学学报,2001,21(3):323-327.
- [16] 张渤,韩洁.石油烃类污染物在地下水中自然衰减特性[J].重庆环境科学,2002,24(5):35-37.