

包气带中造纸废水 COD 天然生物降解作用*

曹文炳¹, 段保需², 张诚² (1. 中国地质大学环境科学系, 北京 100083; 2. 中原石油勘探局, 河南濮阳 457001)

摘要: 通过野外试验和土柱实验, 研究了造纸废水渠底部包气带中, 天然形成的生化层分布特征及其对 COD 降解能力和机制。结果表明, 包气带中生化层由生物氧化带和生物还原带组成, 生化层的发育厚度受包气带厚度控制, 当包气带厚度大于10m 时, 生化层发育良好, 对 COD 的降解率达到97% 以上。

关键词: 造纸废水, COD, 生物降解, 包气带。

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)01-0102-04

Natural Biodegradation for COD of Paper Mill Wastewater in Unsaturated Zone

Cao Wenbing¹, Duan Baoxu², Zhang Cheng² (1. Dept. of Environmental Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. The Oil Exploration Bureau of Zhong Yuan, Puyong 457001, China)

Abstract: In this paper distribution of natural biochemical layer and its biodegradation capability and mechanism in the unsaturated zone under the paper mill wastewater channel were studied through field tests and column experiments. The results indicated that the biochemical layer was composed of a oxidation zone and a reductive zone, thickness of biochemical layer was controlled by the thickness of the unsaturated zone. When thickness of unsaturated soil zone exceeds 10m, the biochemical layer developed well, the removal rate for COD was above 97%.

Keywords: biodegradation, COD, paper mill wastewater, unsaturated zone.

包气带是一个分布十分广泛而复杂的天然生物降解系统, 有国内外学者利用包气带进行污水快速渗滤处理^[1, 2], 但就包气带厚度与其中生化层发育程度之间的关系的研究鲜见报道。本文通过野外和室内试验对此进行探讨。

1 试验方法

试验选择已有4年以上排污史的造纸废水渠、池作为试坑, 在其周围建立取样观测系统, 了解废水池底包气带中水化学特征及污染因子的变化规律, 探讨包气带对废水的天然降解能力和降解机制。这样既可保持试验的原始环境, 又能降低人为因素对试验的干扰。室内土柱试验, 则重于研究废水下渗初期, 包气带对污染因子的吸附作用和生化层形成的时间。

1.1 野外试验

野外试验场位于某油田采油厂附近的黄河冲积平原上, 紧邻已有4年造纸废水排放史的污水渠, 面积为40×50m², 无废水浇灌史, 取样观测系统由10个取样观测孔组成。U₁₋₃取样观测孔是在废水池水位下降后, 出露的池底施工, 分别在0.5m、4m、10m 深处, 用专门的阀门式反循环取样器提取饱和土和渗滤液样品, 了解废水池底部包气带结构及水化学特征。试验中, 共取水化学样品46个, 细菌样品8个, 整个试验历时38d。

钻孔显示废水池底部包气带的厚度为13.20m, 地层结构自上而下为: ①黑色淤泥质

* 中国石油天然气总公司“八五”重点项目资助课题
作者简介: 曹文炳(1944~), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为地下水资源环境。
收稿日期: 1999-05-31

泥炭层,有机质丰富,有恶臭,厚1m;②黄灰色亚砂土,厚5m,上部含有机质较多,下部较少;③黄红色亚粘土,厚12m;④细砂含水层,厚20m.在废水渠、池底以外的地层中均不含泥炭层和有机质.废水在包气带中运移呈饱和状渗流.

1.2 室内土柱实验

试验采用2个土柱,1号土柱长2m,内装1.5m的亚砂土;2号土柱长1m,内装0.5m亚砂土.土采自现场,湿密度控制在 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$,与现场土密度相近.渗入废水取自废水渠,废水中COD含量为 $496.00\text{mg}/\text{L}$,pH为7.6,色度为2500度,试验温度控制在 $19\sim 21^\circ\text{C}$.菌种取自废水渠底,经驯化,试验历时1个月.

2 试验结果与分析

2.1 野外试验结果与分析

从取样分析结果可知(见图1),废水池底包气带中COD和 SO_4^{2-} 含量随深度呈有规律地变化,可分为3个特征段.

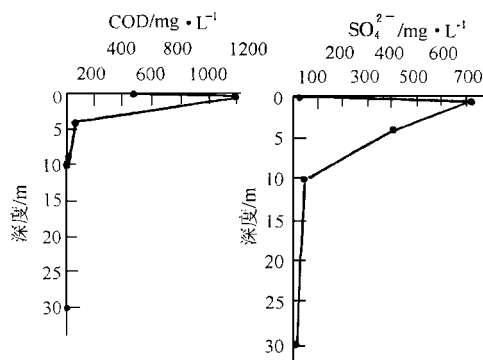
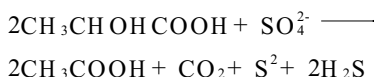


图1 废水渠底部包气带中COD、 SO_4^{2-} 随深度变化

上段,0.0~0.5m,黑色淤泥质泥炭层富含有机质.段内,COD和 SO_4^{2-} 随深度增加很快,最大值分别为 $1205.76\text{mg}/\text{L}$ 和 $723.01\text{mg}/\text{L}$ (超过废水中含量的2.5倍和22倍),随深度增长率分别为 $14.42\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$ 和 $13.8\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$.该段为氧化带,由于废水中的木质素、纤维素等有机物不断沉积,给该段带来充足的有机物,在氧和细菌的综合作用下,木质素、纤维素等有机物不断分解,产生大量可溶性有机盐,使COD含

量增加.另外,在有机物分解过程中,氧同时将其中的S氧化为 SO_4^{2-} ,使地下水中的 SO_4^{2-} 含量同步增高,该段以生物氧化作用为主.

中段,0.5~4.0m,厚3.5m,上部为灰黄色亚砂土含有机质较多.COD和 SO_4^{2-} 含量随深度增加而降低,降低率分别为 $3.23\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$ 和 $0.895\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$.其中脱硫菌含量为 $(10\sim 100)\times 10^3$ 个/L.由于上段生物氧化作用强烈,水下渗到本段时,溶解氧已基本耗尽,使其处于厌氧状态.水中的有机盐和 SO_4^{2-} 为脱硫菌群落的繁衍提供了良好的营养条件.脱硫菌在繁衍过程中将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,同时又将有机盐氧化为 CO_2 .该过程可以乳酸盐为例^[3]:



由于本段处于厌氧环境,存在大量 SO_4^{2-} 和有机盐,因而以脱硫菌为主体的生物还原反应强烈,使 SO_4^{2-} 和有机盐迅速消耗,导致COD大幅下降.本段为强生物还原带.

下段,4m~10m,黄色亚粘土,有机物贫乏,虽然COD和 SO_4^{2-} 含量随深度减少,下降率却明显变小,分别为 $0.1\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$ 和 $0.95\text{mg}/\text{L}\cdot\text{cm}$.由于在中段,大部分有机盐和 SO_4^{2-} 已被消耗,此段不利于脱硫菌发育,检出的脱硫菌小于1000个/L,相应生物还原反应速度较慢,COD和 SO_4^{2-} 降解速率也随之降低.本段为弱生物还原带.

2.2 土柱试验结果与分析

土柱试验结果见图2、图3,试验过程可分为3个作用阶段.

(1) 吸附阶段(试验初期),土柱对COD降解以土的吸附作用为主.1、2号土柱吸附降解率分别为 $27.7\%\sim 87.1\%$ 和 $7.1\%\sim 38.3\%$.作用时间7d左右.

(2) 生物氧化带形成阶段(试验中期),以COD含量和色度增加为特征,1、2号土柱的COD最大值分别为 $544.00\text{mg}/\text{L}$ 和 $726.40\text{mg}/\text{L}$,是进入废水COD值的1.1和1.5倍;色度分别增加到1832度和6250度.

(3) 生物还原带形成阶段(试验后期)以

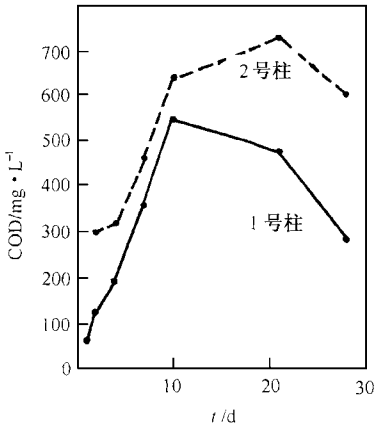


图2 1、2号土柱 COD 历时变化

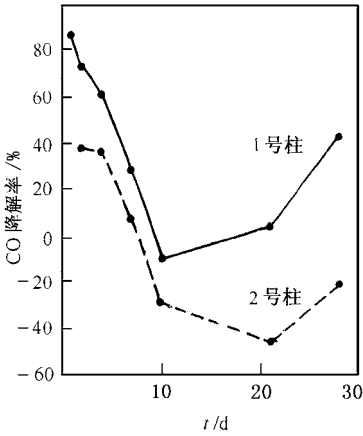


图3 1、2号土柱 COD 降解率历时变化

COD 值下降, 降解率增加为特征. 1 号土柱, COD 值由544. 00mg/L下降到284. 80mg/L,

降解率由- 9. 7% 增加到42. 6%. 2 号土柱, COD 值由726. 40mg/L 下降到601. 60mg/L, 降解率由- 46. 4% 增加到- 21. 3%. 表明经过生物氧化阶段, 土柱下部溶解氧已耗尽, 脱硫菌群落开始繁衍, 使 COD 降解率增高. 生物还原带形成与柱长有关. 土柱长, 有利于还原带形成且厚度大, 对 COD 降解能力强, 形成时间约14d; 土柱短, 生物还原带发育空间受到限制, 形成厚度小, 对 COD 降解能力弱, 形成时间约24d.

3 包气带生化层形成及降解机制

3. 1 包气带生化层形成及分布

包气带中形成的生化层在天然状态下自然形成, 由生物氧化带和生物还原带组成, 形成过程明显有阶段性. 初期, 污水进入包气带中, 经过充水、吸附过程, 在包气带中形成有利于微生物群落繁衍的环境; 然后依次在包气带上部形成生物氧化带, 在下部形成以脱硫菌生化作用为主的还原带. 只有当生物还原带形成后, 生化层才发育成熟, 具备对 COD 的生化降解能力. 生化层空间分布, 仅局限于废水渠底部包气带中有垂向渗流的部分.

3. 2 包气带厚度与生化层、降解率的关系

生化层发育程度与包气带厚度有关, 并且直接影响到对 COD 的降解效果, 2者大致存在的关系见表1.

表1 包气带厚度与生化层发育关系

取样点号	COD/mg·L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	包气带厚/m	生化层分带/m	COD 降解率 ¹⁾ /%
U ₀	484. 80	32. 72	0	生物氧化带	0. 0
U ₁₋₃₋₁	1205. 76	723. 01	0. 5	生物氧化带0. 5	- 1. 51
U ₁₋₃₋₂	72. 5	409. 78	4	生物氧化带0. 5 强生物还原带3. 5	85
U ₁₋₃₋₃	11. 52	53. 94	10	生物氧化带0. 5 强生物还原带3. 5 弱生物还原带6. 0	97. 62
U ₁₋₁	9. 6	24. 08	13	生物氧化带0. 5 强生物还原带3. 5 弱生物还原带9. 0	98. 00

1) 生化层对渠内废水的 COD 降解

(1)当包气带厚度小于0.5m 时,生化层仅发育生物氧化带,生物氧化作用使有机物分解,产生大量的可溶性有机盐.在这些地区,会引起地下水更为严重的污染.

(2)当包气带厚度大于4m 时,生化层中生物还原带发育,对 COD 降解作用强,降解率可达85%,土地对废水的承载力较大.

(3)当包气带厚度大于10m 时,生化层中生物还原带发育完整,能形成足够厚的生物还原带,有利于生物还原反应充分进行,对 COD 的降解率可达97.66% 以上,土地对污水的承载力强.

4 包气带降解效果检验

废水渠正下方是一条有供水潜力的黄河古河道,古河道为潜水含水层,包气带厚度为12~14m,若对古河道中的地下水进行检测,便可检验出包气带中生化层对 COD 的降解效果.古河道上游地下水中 COD 背景值1.73mg/L, Cl^{-} 离子背景值为29.13mg/L, SO_4^{2-} 背景值为17.90mg/L.废水在包气带运移过程中惟有 Cl^{-} 离子受吸附、离子交换、生物降解作用影响很小,因此,可根据 Cl^{-} 离子的含量变化,判别是否有污水通过包气带进入地下水中.

从表2可知,废水中 Cl^{-} 离子和 COD 浓度分别为446.61mg/L 和484.80mg/L;在 U_{4-2} 和 U_{3-2} 孔中, Cl^{-} 离子浓度分别为87.63mg/L 和174.36mg/L,表明废水已通过包气带进入含水层中.由于生化层对废水中 COD 的自然降解,只有约2% ~ 3% 的 COD 进入含水层中,对含

水层水质影响甚微.证明包气带对废水中 COD 生物降解效果十分明显.

表2 古河道地下水水质分析

取样孔号	COD /mg•L ⁻¹	Cl ⁻ /mg•L ⁻¹	到污水渠 距离/m	取样深度 /m
U ₄₋₂	6.6	87.63	12	20
U ₁₋₂	2.42	25.73	3	20
U ₃₋₂	9.6	174.36	16	25
U ₂₋₁	3.52	33.3	8	23
六号孔	1.73	29.3	510	40

5 结论

- (1)天然条件下,在废水渠底部的包气带中会自然形成一个由生物氧化带和生物还原带组成的生化层,它仅分布在渠底部有垂向渗流部分,其发育程度与包气带厚度有关,当包气带厚度大于10m 时,生化层发育完整,对下渗水中的 COD 降解率可达97% 以上.
- (2)在评价土地对废水的承载力、环境容量以及建立废水在包气带运移数学模型时,必须考虑包气带厚度对生化层发育的控制作用.

参考文献

1 吴永锋. 污水快速处理系统水力负荷周期设计. 环境科学, 1996, 17(2): 60~ 62

2 Robert C Borden. Handbook of Bioremediation. Boca Raton: Lew is Publishers, 1994. 177~ 193

3 阎葆瑞. 利用脱硫微生物处理高浓度 SO_3^{2-} 制药废水的研究. 环境地质研究(第二辑), 北京: 地震出版社. 1993