

地层介质对垃圾渗滤液的 pH 缓冲性能研究

刘莹莹, 赵勇胜*, 董军, 刘鹏, 朱志国, 孙艳

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:通过一维土柱穿透实验和静态实验, 分别从空间和时间 2 方面研究了不同天然地层介质对垃圾渗滤液的 pH 缓冲性能。结果表明, 细砂、粉砂和粘土的本底 pH 缓冲容量分别为 $79.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $207.5 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $456.4 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 。受垃圾渗滤液污染后, 除细砂外, 随着时间的延长、离污染源距离的减小, 每种介质总的 pH 缓冲容量都逐渐减小; 其中碳酸钙缓冲体系的缓冲容量均逐渐增大; 硅酸盐、阳离子交换缓冲体系的缓冲容量无明显变化; 铝、氧化铁缓冲体系的缓冲容量逐渐减少, 但土壤铝缓冲体系的缓冲容量则呈现出先增大后减少的趋势。细砂各个缓冲体系的缓冲容量随时、空变化均呈现出略微增大的趋势。4 种介质对渗滤液的 pH 缓冲能力的顺序是: 细砂 < 粉砂 < 粘土 < 土壤。土壤、粘土对垃圾渗滤液有较好的 pH 缓冲性能, 同时对渗滤液中各种污染物的迁移、扩散也有较好的控制作用。

关键词:地层介质; 垃圾渗滤液; pH 缓冲; 缓冲容量

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1948-07

pH Buffering Capacity of Geological Media on Landfill Leachate

LIU Ying-ying, ZHAO Yong-sheng, DONG Jun, LIU Peng, ZHU Zhi-guo, SUN Yan

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The one-dimensional breakthrough soil column experiment and static experiment were constructed to investigate the spacial and temporal pH buffering capacity of the four natural geological media. Experimental results indicate that the background pH buffering capacity of fine sand, silt sand and clay is $79.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$, $207.5 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$, $456.4 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ respectively. With the time going on and the distance closer to the leaching source, for each medium which is contaminated by the landfill leachate, the total pH buffering capacity decreases, the buffering capacity of calcium carbonate buffering system decreases, the buffering capacity of the silicate and cation exchange buffering system have no obvious changes, and the buffering capacity of the aluminium and ferric oxide buffering system also decrease, but the soil's buffering capacity of aluminium buffering system increases at first and then decreases. The temporal and spacial buffering capacity for each buffering system of the fine sand all increase appreciably. The order of the pH buffering capacity of the geological media on landfill leachate is fine sand < silt sand < clay < soil. The soil and clay have a good pH buffering capacity on landfill leachate as well as the controlling effect of the pollutants' transferring and diffusion.

Key words: geological media; landfill leachate; pH buffering; buffering capacity

垃圾渗滤液污染土壤的问题已经引起了国内外环境工作者的普遍重视, 且已经对垃圾渗滤液中污染物在土壤中的迁移转化、降解规律和机制, 以及土壤受垃圾渗滤液污染后其性能的变化等方面进行了一系列的研究工作, 并取得了一定的成果^[1~13]。国外有关土壤对渗滤液缓冲方面的研究已有相关报道^[14, 15], 但国内相关的研究尚不多见。

新鲜的垃圾渗滤液是一种偏酸性的有机废水, 土壤受其污染后 pH 降低, 使得土壤中不溶性的碳酸盐、重金属及其金属氧化物等发生活化, 土壤污染加重。然而, 地层介质却对渗入其中的垃圾渗滤液有巨大的缓冲作用。pH 缓冲和氧化还原缓冲作用控制着渗滤液污染晕中污染物的浓度, 并能改变其化学性质和迁移转化形态, 同时也影响其衰减作用^[14, 15]。相关研究表明, 土壤固相物质的 pH 缓冲体系有 5 个子体系, 即碳酸钙缓冲体系(pH 6.2 ~ 8.5)、硅酸盐

缓冲体系(pH 5.0 ~ 6.2)、阳离子交换缓冲体系(pH 4.2 ~ 5.0)、铝缓冲体系(pH 3.5 ~ 4.2)、氧化铁缓冲体系(pH 3.0 ~ 3.5)^[16]。因此, 本实验选用细砂、粉砂、粘土和土壤为材料, 研究了不同岩性的地层介质对垃圾渗滤液的 pH 缓冲性能(容量)以及其在空间、时间上的变化趋势, 以期能为垃圾填埋场地的风险评价提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2007-04-20; 修订日期: 2007-08-25

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(50478006); 吉林大学“985 工程”项目

作者简介: 刘莹莹(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水环境污染控制与治理, E-mail: liuyingying_1982@126.com

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

实验所用的细砂、粉砂均采自长春市伊通河畔; 粘土采自长春市郊区 2.5 m 深地层处; 土壤采自地表 0~20 cm 处, 其基本性质详见表 1, 细砂、粉砂和粘土的分类参考文献[17]. 实验所用的垃圾渗滤液采自长春市三道垃圾填埋场, 其初始基本性质见表 2. 实验所用的柱子为有机玻璃柱, 总长度为 100 cm, 内径为 14 cm.

表 1 地层介质的基本性质

Table 1 Properties of geological media

名称	pH	含水率 /%	有机质 /g·kg ⁻¹	腐殖质 /g·kg ⁻¹
细砂	7.97	1.4	0.6	0
粉砂	7.81	5.25	3.5	0.7
粘土	7.91	8.31	5.6	1.7
土壤	7.87	11.73	35.1	31.2

表 2 渗滤液基本性质/mg·L⁻¹

Table 2 Properties of landfill leachate/mg·L⁻¹

pH	Eh/mV	HCO ₃ ⁻	COD	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	BOD ₅
6.86	-267.7	9 123.6	12 080	64.35	1.42	0.016	7 950

1.2 实验装置与方法

1.2.1 一维土柱穿透实验

一维土柱穿透实验共设计 4 根土柱, 标号为 A、B、C、D, 分别填充细砂、粉砂、粘土、土壤. 装置如图 1 所示. 垃圾渗滤液自模拟柱的顶部向下淋滤, 每日采集底部出水口水样分析其主要污染指标 (COD、NH₄⁺-N), 待每根土柱出水中的 COD、NH₄⁺-N 浓度与进水浓度相等时 (即完全被污染), 停止淋滤, 沥干土柱中的渗滤液后, 分别在模拟柱的顶部、中部和底部采集并风干土样, 测定其 pH 缓冲曲线, 计算出每种介质各缓冲体系的缓冲容量和总的缓冲容量, 并分析其在空间上的变化趋势.

1.2.2 静态实验

静态实验共设计 4 个系列, 分别选用细砂、粉砂、粘土和土壤. 每个系列各取介质 100 g, 分别添加 40 mL 渗滤液, 搅匀, 静止, 密封放置. 分别在不同的时间点采集并风干土样, 测定其 pH 缓冲曲线, 计算出每种介质各缓冲体系的缓冲容量和总的缓冲容量, 并分析其在时间上的变化趋势. 每种介质采样终止时间参照其 pH 缓冲曲线的稳定时间, 即: 细砂第 11 d、粉砂第 16 d、粘土第 22 d、土壤第 34 d.

1.2.3 pH 缓冲容量的计算方法

介质的 pH 缓冲容量可由 $\beta_H = \Delta H / \Delta pH$ ^[18] 求得, 其中 ΔpH 为各缓冲体系的 pH 范围; ΔH 为介质

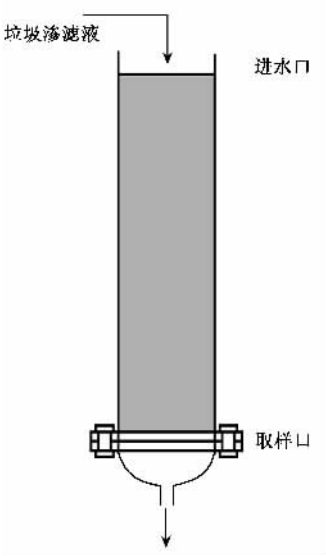


图 1 一维土柱穿透实验装置

Fig.1 Schematic diagram of one-dimensional breakthrough soil column equipment

pH 变化为 ΔpH 时所投加的酸量, ΔH 可由介质的 pH 缓冲曲线的拟合方程算得^[19].

2 结果与分析

2.1 介质本底的 pH 缓冲曲线及缓冲容量

如图 2 所示, 4 种介质本底 pH 缓冲曲线的拟合方程均符合一阶指数衰减函数:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t} \quad (R^2 > 0.99)$$

由图 3 可知, 每种介质本底的各个 pH 缓冲体系的缓冲容量均为碳酸钙缓冲体系 < 硅酸盐缓冲体系 < 阳离子交换缓冲体系 < 铝缓冲体系 < 氧化铁缓冲体系.

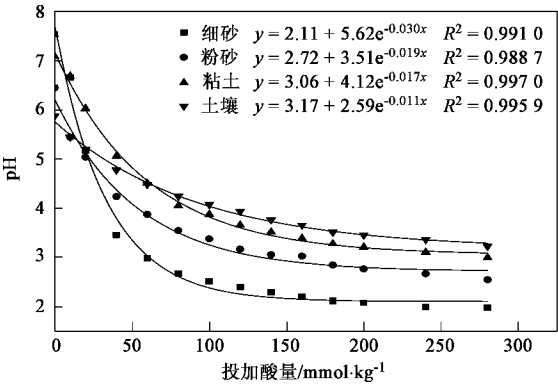


图 2 介质的本底 pH 缓冲曲线

Fig.2 Media's background pH buffering curves

如图 4 所示, 细砂、粉砂、粘土和土壤氧化铁缓冲体系所占的比例分别为 37%、52.7%、64.4%、

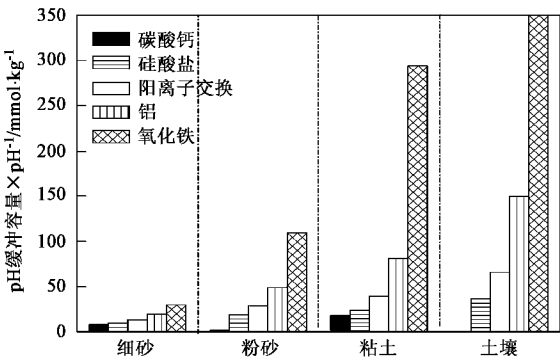


图3 介质的本底 pH 缓冲容量

Fig.3 Media's background pH buffering capacity

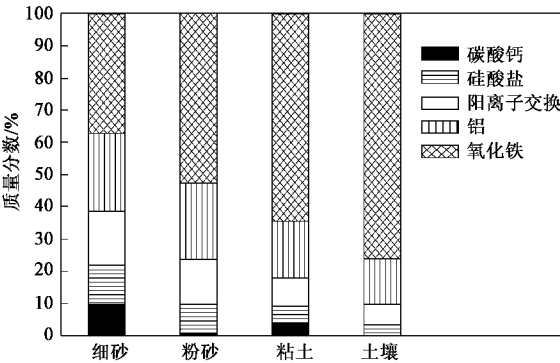


图4 介质本底 pH 缓冲容量百分比

Fig.4 Percent of media's background pH buffering capacity

76%且逐渐增大,由于氧化铁缓冲体系的巨大缓冲能力^[20],且在介质总的缓冲容量中所占的比重也最大,使得介质总的 pH 缓冲容量为细砂 < 粉砂 < 粘土 < 土壤,如图 5 所示.细砂、粉砂和粘土总的 pH 缓冲容量分别为 $79.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $207.5 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $456.4 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$.

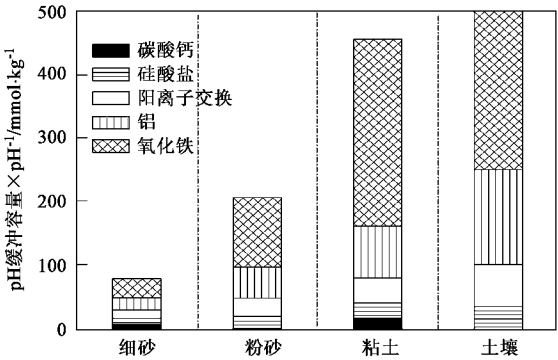


图5 介质本底总的 pH 缓冲容量

Fig.5 Media's total background pH buffering capacity

2.2 介质 pH 缓冲曲线及缓冲容量的空间变化(一维土柱穿透实验)

2.2.1 介质 pH 缓冲曲线的空间变化

如图6所示,4种介质柱顶、柱中和柱底处的 pH

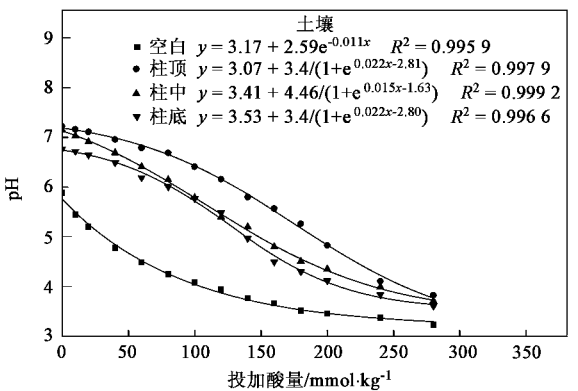
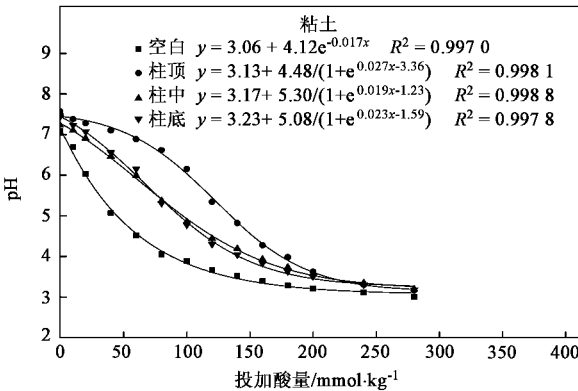
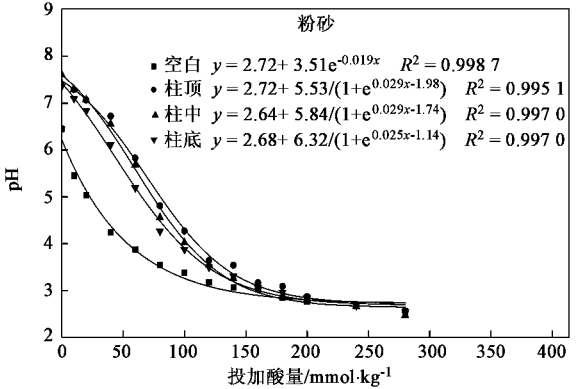
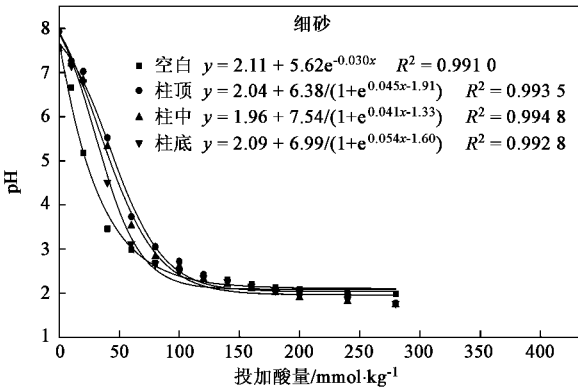


图6 介质 pH 缓冲曲线的空间变化

Fig.6 Spacial changes of media's pH buffering curves

缓冲曲线的拟合方程均符合 S 型曲线函数:

$$y = A_1 - A_2/[1 + e^{(Bx-C)}] \quad (R^2 > 0.99)$$

从细砂→粉砂→粘土→土壤, pH 缓冲曲线向上弯凸逐渐明显, 曲线斜率逐渐减小, 呈现出的 S 型也越发明显, 所以使得介质的 pH 缓冲能力也逐渐

变大。
2.2.2 介质 pH 缓冲容量的空间变化规律
如图 7 所示, 随着污染程度的加重, 细砂、粉砂、粘土、土壤碳酸钙缓冲体系的缓冲容量均逐渐增大, 从本底的 $7.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $1.6 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、

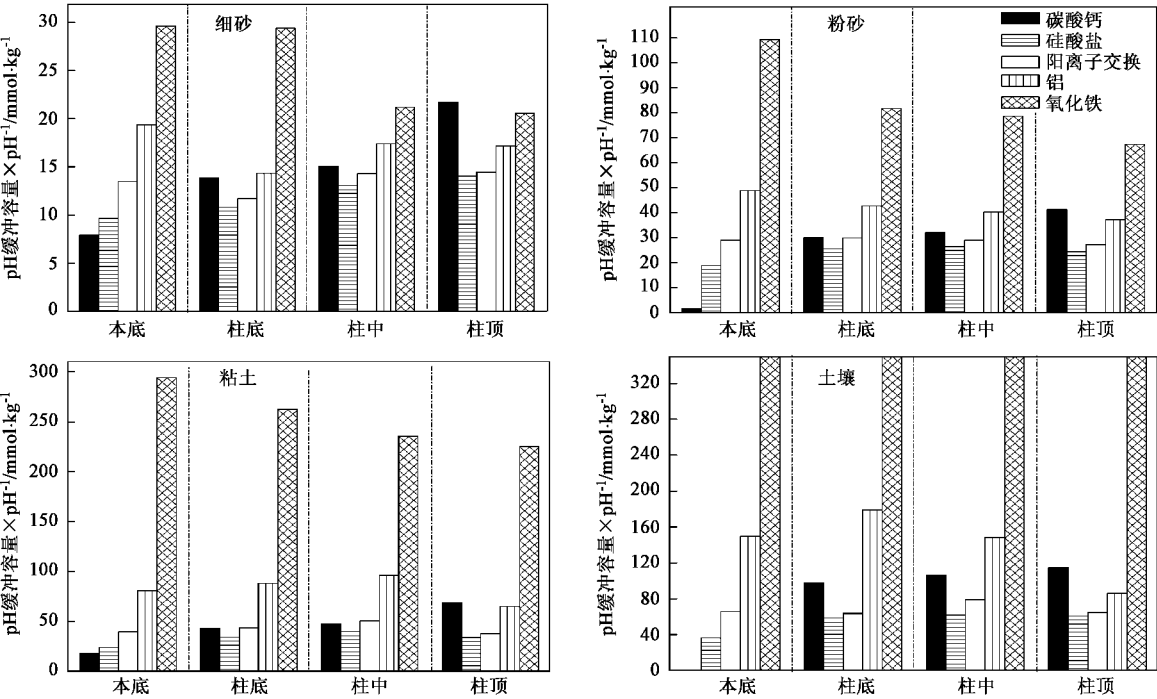


图 7 介质 pH 缓冲容量的空间变化
Fig.7 Spacial changes of media's pH buffering capacity

$18.1 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $0 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 分别增大至柱顶处的 $21.7 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $41.3 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $68.6 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $114.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$, 主要由于渗滤液在产酸、产甲烷过程中生成的 CO_2 与渗滤液中共存 Ca^{2+} 生成 CaCO_3 沉淀^[21], 而越靠近污染源处的介质对 CaCO_3 的截留作用越大所致; 而每种介质硅酸盐、阳离子交换缓冲体系的缓冲容量均无明显的变化趋势; 除土壤外, 其他介质的铝和氧化铁缓冲体系的缓冲容量均呈现出越靠近污染源其缓冲容量逐渐减小的趋势, 主要由于越靠近污染源处的介质受渗滤液中的各种有机酸等酸性物质的侵蚀作用越强所致. 细砂、粉砂、粘土氧化铁缓冲体系的缓冲容量从本底到柱顶处分别减小了 30.5%、28%、23.5%.

如图 8 所示, 随着污染程度的加重, 细砂总的 pH 缓冲容量略有增大, 从本底的 $79.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 增大至柱顶的 $87.9 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$; 粉砂、粘土总的 pH 缓冲容量逐渐减小, 从本底的 $207.5 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $456.4 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 分别减小至柱顶的

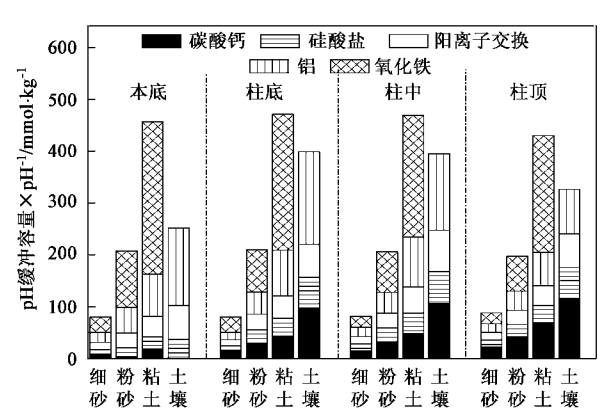


图 8 介质总的 pH 缓冲容量的空间变化
Fig.8 Spacial changes of media's total pH buffering capacity

$197.4 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 、 $430 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$); 土壤(除去氧化铁缓冲体系)总的 pH 缓冲容量先增大后减小, 从本底的 $252.1 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 增大至柱底的 $399.1 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$ 又减小至柱顶的 $326.6 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$. 如图 7 所示, 新生成的碳酸钙对介质总的 pH 缓冲容

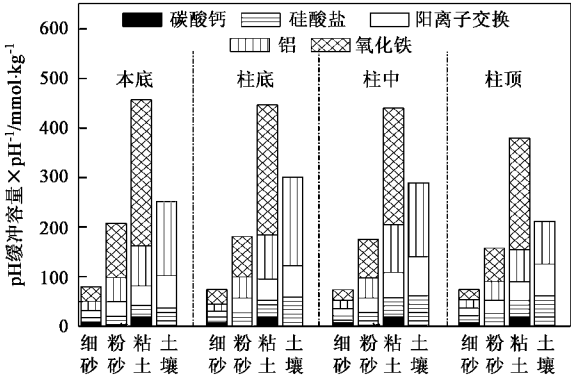


图9 介质总的pH缓冲容量的空间变化(除去新生成的碳酸钙)

Fig.9 Spacial changes of media's total pH buffering capacity (removal of the reproduced calcium carbonate)

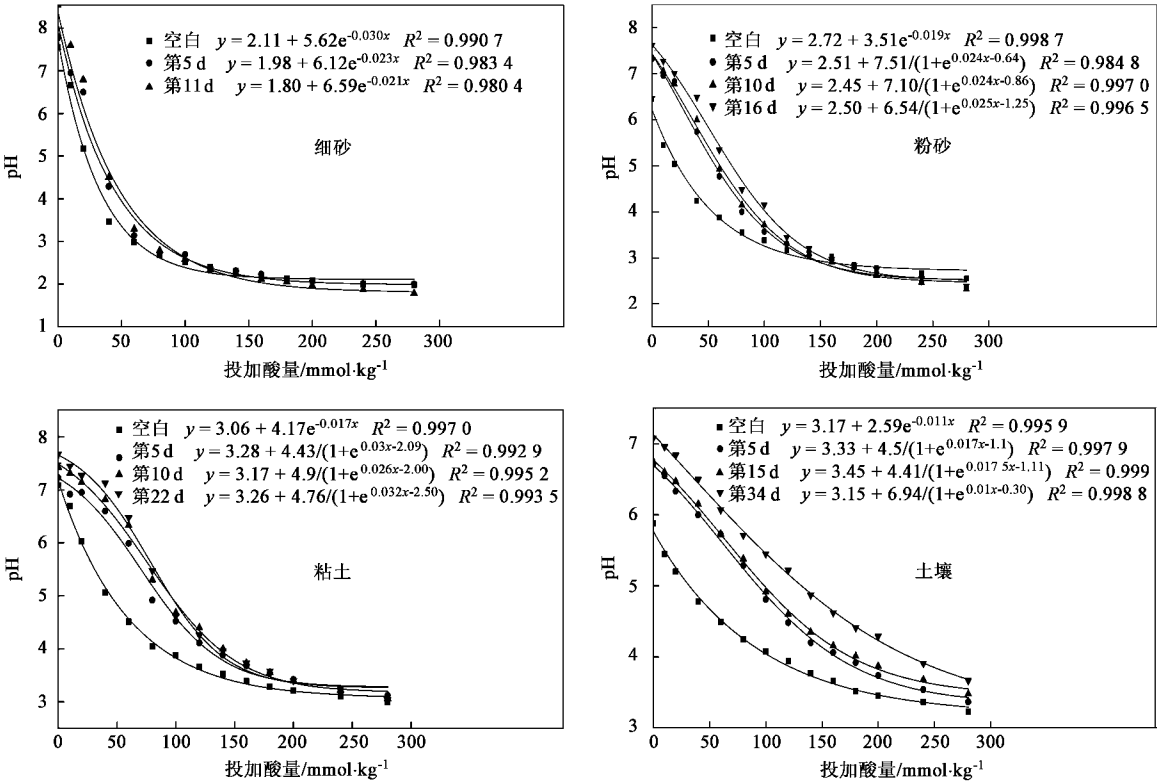


图10 介质pH缓冲曲线的时间变化

Fig.10 Temporal changes of media's pH buffering curves

缓冲体系短时间内被耗损,很快就进入了次级缓冲体系,次级缓冲体系巨大的缓冲能力使得介质的pH缓冲曲线随着时间的延长呈现出稳步上移的趋势。

2.3.2 介质pH缓冲容量的时间变化

如图11所示,随着反应时间延长,4种介质碳酸钙缓冲体系的缓冲容量均略有增大,从本底到实验结束时细砂、粉砂、粘土和土壤碳酸钙缓冲体系的缓冲容量分别从7.89·pH⁻¹ mmol/kg、1.62·pH⁻¹

量在空间上的影响甚大,如果去除其影响,介质各处碳酸钙缓冲体系的缓冲容量均以其本底值替代,得到图9.从中可知,除土壤外,每种介质总的pH缓冲容量均呈现出离污染源越近其缓冲容量越小的趋势。

2.3 介质pH缓冲曲线、缓冲容量的时间变化(静态实验)

2.3.1 介质pH缓冲曲线的时间变化

如图10所示,随着反应时间的延长,每种介质pH缓冲曲线均呈现出逐渐上移的趋势.主要因为反应初期介质对渗滤液中酸性物质的缓冲作用主要是由初级缓冲体系完成,但其缓冲能力要远小于次级缓冲体系,且反应迅速^[20].但随着反应的延续,初级

mmol/kg、18.08·pH⁻¹ mmol/kg、0·pH⁻¹ mmol/kg增大至12·pH⁻¹ mmol/kg、29.2·pH⁻¹ mmol/kg、55.1·pH⁻¹ mmol/kg、61.6·pH⁻¹ mmol/kg;而4种介质硅酸盐、阳离子交换缓冲体系的缓冲容量均无明显变化趋势;对于铝缓冲体系的缓冲容量而言,细砂逐渐增大,粉砂、粘土逐渐减小,而土壤则先增大后减小.主要因为细砂的粒径远大于其他3种介质,当渗滤液与其作用时,渗滤液中的有机酸会先把其溶解为粒径较

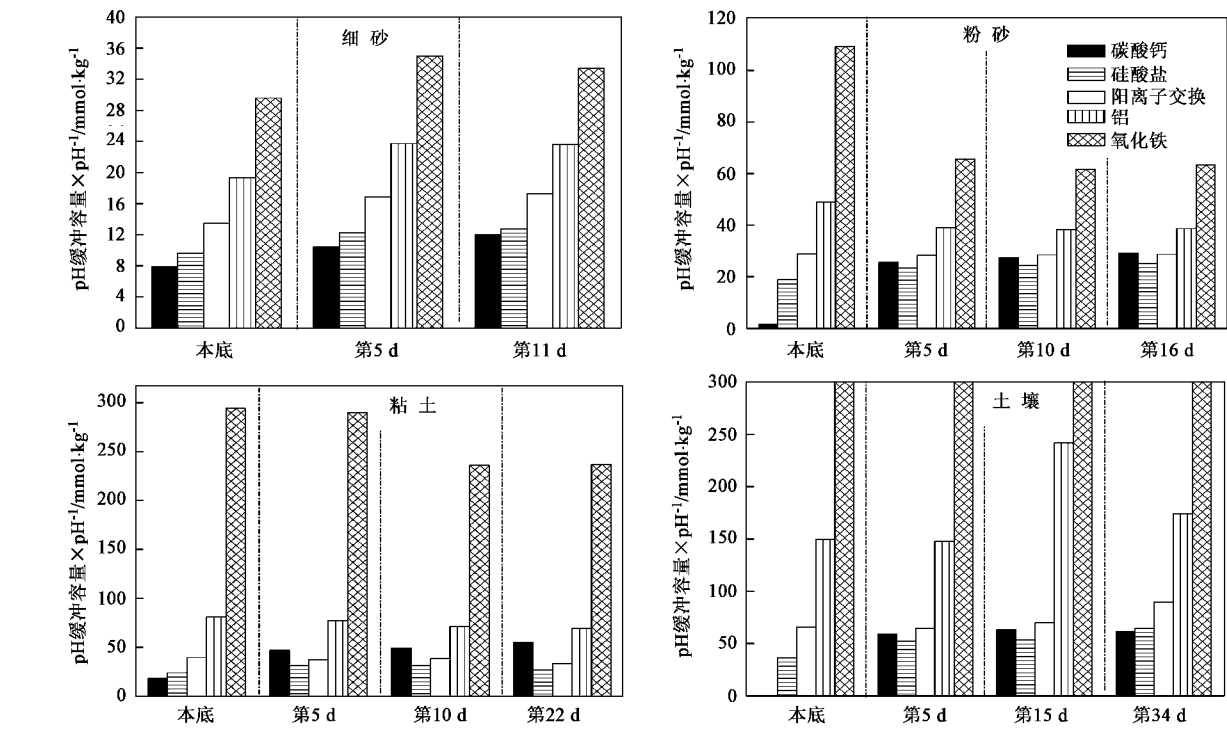


图 11 介质 pH 缓冲容量的时间变化
Fig.11 Temporal changes of media's pH buffering capacity

小、更利于后续反应的介质颗粒,使得细砂各个缓冲体系的缓冲容量均略有增大,但随着反应时间延长,反应程度加深,粉砂、粘土和土壤的铝缓冲体系的缓冲容量又逐渐减小。

如图 12 所示,随着反应时间延长,对于介质总的 pH 缓冲容量而言,细砂略微增加,从本底的 $80\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$ 增大至第 11 d 的 $99\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$; 粉砂逐渐减小,从本底的 $207.5\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$ 减小至第 16 d 的 $185\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$; 粘土则先略微增大后减小,从本底的 $456.4\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$ 增大至第 5 d 的 $482.8\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$,而后减小至第 22 d 时的 $421.8\cdot\text{pH}^{-1}$

mmol/kg ; 土壤(除去氧化铁缓冲体系)亦是先增大后减小,从本底的 $252.1\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$ 增大至第 15 d 的 $428.1\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$,而后减小至第 34 d 的 $389.8\cdot\text{pH}^{-1}\text{mmol/kg}$ 。

由图 13 可知,与图 9 相比,新生成的碳酸钙对介质总的 pH 缓冲容量在时间上变化的影响要小于其在空间上的影响。

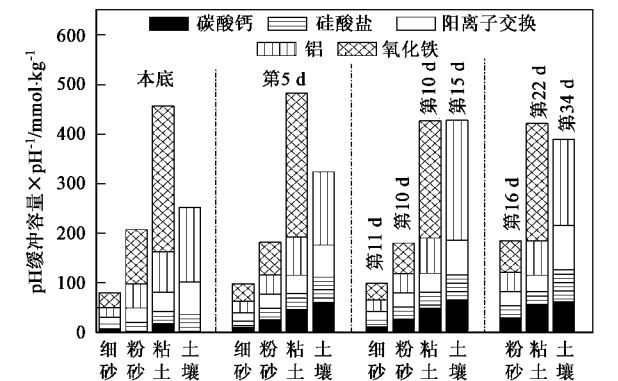


图 12 介质总的 pH 缓冲容量的时间变化

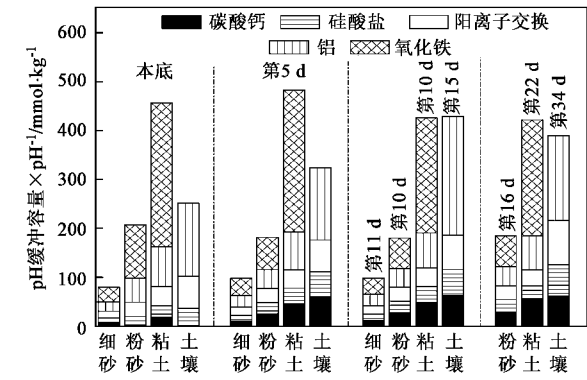


图 13 介质总的 pH 缓冲容量的时间变化(除去新生成的碳酸钙)
Fig.13 Temporal changes of media's total pH buffering capacity
(removal of the reproduced calcium carbonate)

3 结论

(1)4 种介质本底的、受垃圾渗滤液污染后的

Fig.12 Temporal changes of media's total pH buffering capacity

pH 缓冲容量均为细砂 < 粉砂 < 粘土 < 土壤,且 4 种介质本底的各个缓冲体系的缓冲容量均为碳酸钙缓冲体系 < 硅酸盐缓冲体系 < 阳离子交换缓冲体系 < 铝缓冲体系 < 氧化铁缓冲体系.

(2)随着污染程度的加重、反应时间的延长,4 种介质碳酸钙缓冲体系的缓冲容量均逐渐增大;硅酸盐、阳离子交换缓冲体系的缓冲容量均没有明显的变化趋势;除细砂外,粉砂、粘土、土壤的铝和氧化铁缓冲体系的缓冲容量逐渐减小.

(3)4 种介质受垃圾渗滤液污染后,除细砂外,介质总的 pH 缓冲容量在空间、时间上均呈现出逐渐减少的趋势.其中碳酸钙缓冲体系中新生成的碳酸钙对介质总的 pH 缓冲容量的影响甚大,且空间上大于时间上.

参考文献:

[1] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, *et al.* Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(6-7): 659-718.

[2] Christensen T H, Bjerg P L, Banwart S A, *et al.* Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, **45**(3-4): 165-241.

[3] Brun A, Engesgaard P. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development [J]. *Journal of Hydrology*, 2002, **256**(3-4): 211-227.

[4] Islam J, Singhal N. A laboratory study of landfill leachate transport in soils [J]. *Water Research*, 2004, **38**(8): 2035-2042.

[5] Basberg L, Banks D, Saether O M. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1998, **4**(2): 253-272.

[6] Nay M, Snozzi M, Zehnder A J B. Fate and behavior of organic compounds in an artificial saturated subsoil under controlled redox conditions: the sequential soil column system [J]. *Biodegradation*,

1999, **10**(1): 75-82.

[7] Lyngkilde J, Christensen T H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1992, **10**(4): 273-289.

[8] 邓仕槐,郑仁宏,王应军,等. 土壤对污染物的缓冲性研究进展[J]. *四川环境*, 2006, **25**(4): 113-117.

[9] 董军,赵勇胜,张伟红,等. 渗滤液中有机物在不同氧化还原带中的降解机理与效率研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 2041 - 2045.

[10] 董军,张晶,赵勇胜,等. 渗滤液污染物在地下环境中的生物地球化学作用[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2007, **37**(3): 587-591.

[11] 刘莹莹, 赵勇胜, 董军, 等. 岩性对垃圾渗滤液污染晕中污染物衰减的影响[J]. *环境科学与技术*, 2006, **29**(9): 4-5.

[12] 董军,赵勇胜,王翊虹,等. 渗滤液污染羽中沉积物氧化还原缓冲能力研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2558-2563.

[13] 董军,赵勇胜,韩融,等. 垃圾渗滤液污染羽在地下环境中的分带现象研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(9): 1901-1904.

[14] Kehew A E, Passero R N. pH and redox buffering mechanisms in a glacial drift aquifer contaminated by Landfill leachate [J]. *Ground Water*, 1990, **28**(5): 728-737.

[15] James C. A Model of pH and Redox Buffer Depletion in Waste Landfills [D]. Stockholm: Royal Institute of Technology Stockholm, 1999. 2-10.

[16] 于天仁,陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 108-113.

[17] 国家基本建设委员会,冶金工业部. 供水水文地质勘察规范 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979. 45.

[18] 刘伟,尚庆昌. 长春地区不同类型土壤的缓冲性及其影响因素[J]. *吉林农业大学学报*, 2001, **23**(3): 78-82.

[19] 朱祖祥,林成谷,段孟联,等. 土壤学[M]. 北京: 农业出版社, 1982. 74-75.

[20] 岑慧贤,仇荣亮,杨平. 土壤酸沉降缓冲机制的探讨[J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(2): 49-54.

[21] 华振明,高忠爱,祁梦兰,等. 固体废物的处理与处置[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 244-246.