

不同酸中和对垃圾渗滤液厌氧生物处理的影响*

方卫^{1,2,3} 许玫英² 岑英华² 李云路² 孙国萍^{2**}

(中国科学院武汉病毒研究所 武汉 430071)¹

(广东省微生物研究所广东省菌种保藏与应用重点实验室 广州 510070)²

(中国科学院研究生院 北京 100049)³

摘要: 不同时间垃圾填埋场渗滤液用石灰絮凝、吹脱后分别经磷酸、盐酸、硫酸调 pH 到 7, 在 35℃ 条件下进行厌氧处理。试验表明, 经磷酸或盐酸中和的早期垃圾渗滤液易于厌氧生物处理, 38d 后其 COD、BOD₅、VFA (挥发性脂肪酸) 都有大幅度的降低。盐酸中和的早期垃圾渗滤液其厌氧产甲烷性能良好; 但磷酸中和的其产甲烷性能被完全抑制。硫酸中和的早期垃圾渗滤液在反应过程中产生大量的硫化物, 最高浓度达到 1,241mg/L, 对厌氧处理产生了严重的抑制, 但是在第 38d 硫化物浓度达到最高后抑制作用慢慢减弱, 其 COD、BOD₅、VFA 开始迅速下降。晚期垃圾渗滤液经磷酸、盐酸、硫酸中和后经过 54d 的反应, 其 COD、BOD₅、VFA 均没有明显降低。

关键词: 酸中和, 垃圾渗滤液, 厌氧, 生物降解性, 硫化物

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2006) 06-0062-06

Effects of Different Acid Neutralization on the Anaerobic Treatment of Landfill Leachate*

FANG Wei^{1,2,3} XU Mei-Ying² CEN Ying-Hua² LI Yun-Lu² SUN Guo-Ping^{2**}

(Wuhan Institute of Virology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)¹

(Guangdong Institute of Microbiology Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Guangzhou 510070)²

(Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049)³

Abstract: Young and old landfill leachate were coagulation - flocculation with lime addition and air stripping of ammonia, the pH of these landfill leachate were adjusted to 7 with phosphate acid, hydrochloric acid or vitriol respectively. The comparison of anaerobic treatment of these pretreated landfill leachate were performed at 35℃. The results showed that young landfill leachate neutralized with phosphate acid or hydrochloric acid has good biodegradability. The biodegradation processes completed at 38 days with high removal rate of COD, BOD₅ and VFA. Young landfill leachate neutralized by hydrochloric acid had good methanogenic activity, but the methanogenic activity was completely inhibited when phosphate acid was used as neutralizer. More sulfide was produced when vitriol used as neutralizer and the microorganisms, especially methanogenic bacteria in the system were greatly inhibited. After the sulfide reached its highest concentration (1241mg/L) on the 38 day, the inhibition decreased gradually with the rapid removal of COD, BOD₅ and VFA. In the period of 54 day anaerobic culturing, there were no obvious difference in biodegradabilities of the old landfill leachate which neutralized with phosphate acid, hydrochloric acid or vitriol, and very low removal rate of COD, BOD₅ and VFA was observed. The

* 广东省自然科学基金研究团队项目 (No. 015017)

广东省科技攻关项目 (No. 2003B40403)

广东省科技攻关项目 (No. 2003C34058)

** 通讯作者 Tel/Fax: 86-20-87684461, E-mail: guopingsun@163.com

收稿日期: 2006-02-15, 修回日期: 2006-04-28

CH₄ productions were from old landfill leachate only about 5% of those from Young landfill leachate. These results indicated that the biodegradable substances in the old landfill leachate were very few.

Key words: Neutralization, Landfill leachate, Anaerobic, Biodegradability, Sulfide

垃圾渗滤液处理中应用最广泛的是利用厌氧和好氧反应程序进行生物处理。但是由于渗滤液含有高浓度的 COD、氨氮和有毒物质, 直接进行生物法处理很难达到理想效果^[1]。因此通常在垃圾渗滤液的生物处理中结合物理或化学方法^[2,3]。石灰絮凝可以有效去除垃圾渗滤液中的难降解物质, 提高可生化降解性; 吹脱可以高效去除垃圾渗滤液中的氨氮, 降低高浓度氨氮对微生物的抑制作用^[2]。因此, 石灰絮凝后吹脱已成为应用最广泛的物化方法之一。经过石灰絮凝、吹脱后的垃圾渗滤液必须用酸中和 pH 到 7 左右后才能进行生物处理。但用不同类型的酸中对垃圾渗滤液的后续生物处理产生何种影响, 国内还未见报道。而随着厌氧技术的发展, 厌氧反应器在污水处理中发挥的作用越来越受人们的注意, 应用也越来越广泛。特别是在垃圾渗滤液这种 COD、氨氮和有毒物浓度极高的污水处理方面, 厌氧反应器会发挥更加重要的作用。本文用磷酸、盐酸和硫酸分别中和吹脱后的早期和晚期垃圾渗滤液, 研究其厌氧生物处理的效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

两种样品分别取自广州两个大型垃圾填埋场, 早期的 A 垃圾填埋场 (3 年) 和晚期的 B 垃圾填埋场 (13 年)。原水经过石灰絮凝后吹脱处理。接种污泥分别是两个垃圾场厌氧折流板反应器 (ABR) 反应器厌氧污泥。两种从现场所取吹脱后垃圾渗滤液的水质情况 (表 1)。

表 1 石灰絮凝、吹脱后垃圾渗滤液水质

垃圾渗滤液	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	pH
A	11,000 ~ 20,000	6,000 ~ 13,000	1,200 ~ 2,500	30 ~ 80	10.6 ~ 11.0
B	800 ~ 1,500	50 ~ 150	800 ~ 1,500	1 ~ 10.9.6 ~ 10.3	

1.2 实验方法

分别用磷酸、盐酸、硫酸把 A、B 两种样品的 pH 调到 7, 分别标记为 AP、AC、AS、BP、BC、BS。由于与 A 样品 pH 高、缓冲体系大, 将其 pH 调到 7 所用酸量是对应 B 样品用酸量的近 4 倍。在 500 mL 血清瓶中接种厌氧污泥、垃圾渗滤液到 500 mL, 使污泥浓度约为 3g/L, 加入微量元素溶液、营养物溶液各 5 mL, 按 1g/g COD 的比例加入 NaHCO₃, 吹氮气 10 min, 用橡胶塞密封, 置 35℃ 恒温箱中培养, 每日摇动一次以使泥和基质混合均匀。用带针头的导管导气到装有 10% NaOH 的史氏发酵管中收集甲烷气体。在另一个 500 mL 血清瓶中用蒸馏水代替垃圾渗滤液作对照。定期测定硫化物、COD、BOD₅、VFA、氨氮, 每日记录产气量。硫化物、COD 测定用水质分析仪, BOD₅ 的测定用五日生化法, VFA 的测定用滴定与分光光度计法, 氨氮用纳氏比色法^[4]。

1.3 微量元素溶液^[5]

FeCl₃ · 4H₂O 2g, CoCl₂ · 6H₂O 2 g, MnCl₂ · 4H₂O 0.5 g, CuCl₂ · 2H₂O 0.03 g,

ZnCl₂ 0.05 g, H₃BO₃ 0.05 g, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 0.09g, NaSeO₃ · 5H₂O 0.1g, NiCl₂ · 6H₂O 0.05g, EDTA 1g, 36% HCl 1mL, 定容到 1L。

1.4 营养液溶液^[5]

NH₄Cl 170 g, KH₂PO₄ 37 g, CaCl₂ · 2H₂O 8 g, MnSO₄ · 4H₂O 9 g, 定容到 1L。

1.5 主要仪器

Merck TR300 水质分析仪器, Leng Guang 752 分光光度计, GHP-9160 恒温培养箱, Bechman φ720pH 计, HACK BODTrack, LRH - 250A 生化培养箱。

2 实验结果与分析

2.1 硫化物的变化

厌氧反应器中的硫酸盐, 在硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用下, 会被还原生成硫化物。高浓度硫化物会引起一系列的问题, 有时候甚至成为厌氧处理失败的主要原因。因此, 本实验特地设计了用硫酸来调节石灰絮凝吹脱后的垃圾渗滤液样品, 以考察在高浓度硫化物存在情况下垃圾渗滤液的厌氧生物处理情况。实验期间反应器中硫化物浓度的变化 (图 1), 可由图 1 清楚的反映。在整个实验期间, AP 和 AC 的硫化物都保持在较低的浓度, 最高浓度分别为 6.2 mg/L 和 19.0 mg/L, 这是因为 A 样品中硫酸盐含量不高, 高浓度的 COD 又使微生物大量生长, 从而消耗一部分硫, 因此硫化物产生

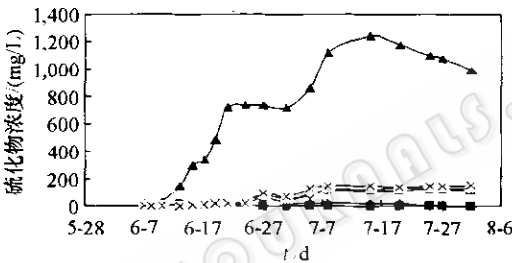


图 1 硫化物变化趋势

■ XP, ◆ XC, ▲ XS, ○ LP, ◇ LC, × LS

较少。AS 由于用 H₂SO₄ 来调节 pH, 水中硫酸盐浓度很高 (7,200mg/L)。在厌氧条件下, 由于 SRB 的作用, 硫化物浓度上升很快。在实验第 3d, 硫化物浓度达到了 28 mg/L, 而第 4d 就达到了 144 mg/L。随后其硫化物浓度一直持续上升, 在试验进行 14d 后已经达到了 725 mg/L, 但是随后 10d, 硫化物都基本维持在这个浓度。高浓度的硫化物的存在, 一方面会对 SRB 的活性产生抑制, 使硫酸盐被还原成硫化物的速度变慢; 另一方面也使溶液中 S²⁻、HS⁻、H₂S 之间的电离平衡向 H₂S 移动, 使溶液中 H₂S 分子的浓度增大, 加快水中硫化氢向气相中扩散的速度。进入气相中的硫化氢被碱液吸收, 从而使水中硫化物浓度变小。第 38d 后 AS 反应器中硫化物浓度达到最高值 1,241mg/L, 随后硫化物浓度逐渐下降。经测定这时水中硫酸盐已快被消耗完。B 样品在开始阶段硫化物浓度变化一直不大, 但是在 20d 后硫化物浓度开始上升, 并且用硫酸与用其它酸调 pH 样品其硫化物浓度并没有表现出很大不同。其原因, 可能是 B 样品中可被微生物利用的小分子有机物含量很低, 在实验开始几 d 内就迅速被消耗完, 使得硫酸盐还原菌没有足够的碳源可以用作硫酸盐的还原。后期复杂有机物降解成可被 SRB 利用的小分子, 硫酸盐才能被被还原, 硫化物浓度开始上升。但是由于可利用的底物很少, 并不足以使水中所有的硫酸盐还原。所以虽然 BP、BC、BS 间硫酸盐浓度相差很大, 但是硫化物浓度并没有表现出明显的差别, 其限制因数就在于可被利用的碳源很少。

2.2 COD 的变化

由于 A 样品属于早期的垃圾渗滤液, 其可生化性很好, 因此 AP 和 AC 的 COD 下

降都很快,一个月后基本达到稳定,其最终COD分别为966mg/L和2,466mg/L,与Rodríguez⁶等报道的结果基本相符。而AS的COD下降则较慢,而且在10d后COD下降基本停止,直到40d后COD才重新开始下降。这是因为受硫化物浓度高低影响的原因。一方面高浓度的硫化物存在,对微生物产生严重抑制,另一方面硫化物的出现表现为一定浓度的COD,因此COD下降趋于停止。38d后,硫化物浓度达到最高点后开始下降;也由于长时间的驯化,微生物开始适应高硫化物浓度⁷,此后,又表现出一定程度的降解活性。并且随着硫化物浓度的继续降低,活性越来越高,COD下降速度也变得越来越快。B样品属于典型的晚期垃圾渗滤液,在长年的厌氧填埋状态下,可被降解的有机物早已转化为沼气,余下的有机物大部分以腐殖质形式存在,难以被生物降解,可生化性极差⁸。在长达两个月的运行时间中,没有观察到其COD有明显的下降(图2)。

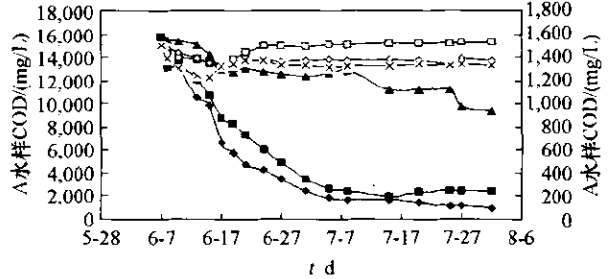


图2 COD变化趋势

—■— XP, —◆— XC, —▲— XS, —○— LP, —◇— LC, —×— LS

2.3 BOD₅的变化

A样品的BOD₅变化与COD的趋势相似,AP和AC的BOD₅下降很快,在一个月后可降解有机物基本被消耗完全,BOD₅趋于稳定低位。而AS样品经历了初期的下降后,有一个明显上升的过程,这是水中硫化物作用所表现的BOD₅值。当硫化物达到最高、微生物活性开始恢复后,BOD₅开始迅速下降。B样品中的BOD₅值很低,很短时间就被消耗完。之后随着硫化物浓度的增高,BOD₅也有了明显上升(图3)。

2.4 VFA的变化

高浓度VFA的存在,往往会使水质pH变低,从而抑制微生物的活性。但是在本实验中,由于污泥都经过长时间的驯化,而且体系pH一直维持在7.3~8.0,所以,即使A样品中VFA含量很高,达到了近7,000mg/L,也并没有对微生物产生抑制。AP的VFA浓度下降速度最快,在40d时基本达反应终点。而AC的VFA在经历了初期的下降后,在第3d开始有一个小的上升,然后在第12d重新开始下降(见图4)。这是由于高浓度的Cl⁻对甲烷细菌等有一定程度的抑制。本试验中AC的Cl⁻浓度达到

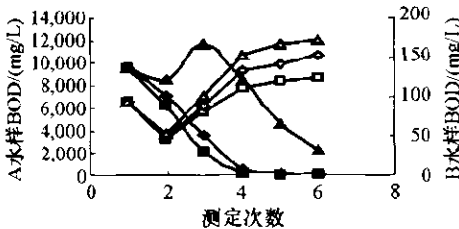


图3 BOD₅变化趋势

—■— AP, —◆— AC, —▲— AS, —○— BP,
—◇— BC, —×— BS

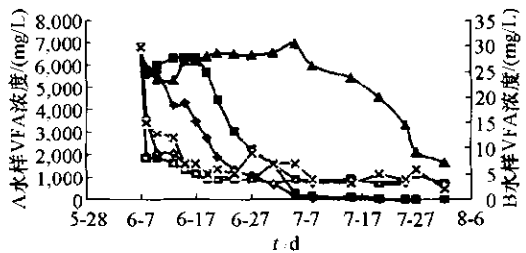


图4 VFA变化趋势

—■— XP, —◆— XC, —▲— XS, —○— LP,
—◇— LC, —×— LS

近 7,500mg/L, 已经属于轻度抑制^[9]。酸化细菌对 Cl⁻ 抑制的耐受浓度比甲烷菌高。因此在初期 VFA 的产生量大于消耗量, 造成 VFA 的积累; 而当产甲烷菌等适应高浓度 Cl⁻ 后^[9], VFA 浓度就开始迅速下降。AS 的 VFA 在前一周时间内都持续下降, 但从第 8d 开始, 其浓度开始上升, 38d 后, 其 VFA 的浓度甚至超过了实验开始时, 达到 6,954mg/L。可见高浓度硫化物的存在, 严重抑制了产甲烷细菌的活性, 使 VFA 大量积累。当反应进行 30d 后产甲烷细菌得到驯化, 活性才开始恢复, VFA 的浓度开始下降。B 样品中 VFA 浓度很低, 在反应开始几 d 后就基本消耗完, 之后一直保持在很低的水平。

2.5 甲烷产量

A 样品由于有大量易被微生物利用的 VFA, AC 产甲烷很快, 在反应结束时, 甲烷累积产量已达近 2500mL。B 样品由于可生化性差, 能被微生物利用的有机物极少, 因而其甲烷产量小了很多, 在反应结束时只有 100mL 左右 (见图 5)。AS 在初期也有相当数量的甲烷气体产生, 但是 8d 后随着硫化物浓度的增加, 其对产甲烷细菌活性的抑制

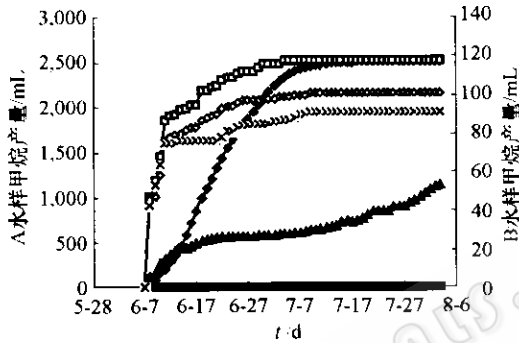


图 5 中甲烷产量

—■— XP, —●— XC, —▲— XS, —○— LP, —◇— LC, —×— LS

抑制也开始表现出来, 此后其甲烷产量急剧下降。到 14d 硫化物浓度达到 725mg/L 时, 产气基本停止。因为体系中的 H₂S 对产甲烷菌有一定的抑制作用, 利用乙酸的产甲烷菌在 pH 为 6.5 ~ 8.0 时其 IC₅₀ 为 220 ~ 980mg/L^[10]; 另一方面, 在 COD/SO₄²⁻ 约为 2 的情况下, 数量众多的 SRB 生长迅速, 在与产甲烷菌竞争底物、电子供体中占据优势, 也使产气受到严重抑制。Scholten^[11] 认为 SRB 与产甲烷菌竞争底物是产气受抑制的最主要因素。AS 产气在

30d 后开始恢复, 此时硫化物浓度已达到 1,241mg/L 时, 但产气速度没有下降。其原因, 是因为在低 pH 时, 分子态 H₂S 为主要抑制物, 而高 pH 时, 总硫化物为主要抑制物。在 pH7.2 时, H₂S 对产甲烷菌的 IC₅₀ 为 207mg/L, 在 pH 为 8.0 时, 硫化物对产甲烷菌的 IC₅₀ 为 1,075mg/L^[12]。因此, 虽然体系中硫化物总浓度上升了, 但是由于体系 pH 已经从 7.0 上升到 8.3 左右, 因此主要抑制物由 H₂S 分子变为总硫化物。此时的硫化物总浓度在产甲烷菌 IC₅₀ 附近, 因此其活性得到一定程度恢复。并且随着硫化物浓度的降低其产甲烷活性也越来越大。虽然 AP 的 COD、VFA 一直在下降, 而且速度最快, 但是从试验开始到结束一直没有甲烷产生, 其原因有待进一步研究。

3 结论

垃圾渗滤液吹脱后用不同酸中和对后续厌氧处理的影响各不相同。早期垃圾渗滤液石灰絮凝后用磷酸、盐酸中和后在厌氧条件下降解性良好, 在 58d 内其 COD、BOD₅、VFA 去除率分别达到 85%、99%、99% 以上。而石灰絮凝吹脱后的早期垃圾渗滤液经过硫酸中和后由于大量硫酸根的存在, 在厌氧条件下产生高浓度的硫化物, 对微生物活性产生明显抑制, 使有机物的降解速度减缓, 表现为 COD 下降缓慢、VFA 积累以及产气量减少。但是当硫酸根消耗完、硫化氢浓度慢慢降低后, 体系还是能恢复

常态。过高浓度的磷酸盐可能会造成厌氧产气抑制,但是并不影响可溶性有机物的降解速度。而晚期垃圾渗滤液经不同酸中和后在后续厌氧降解过程中没有明显的区别。其厌氧生物可降解性非常差,因所含的可降解性有机物极少,反应进行两个月后,COD没有明显的降低。

参考文献

- [1] Uygur A, Kargi F. *Journal of Environmental Management*, 2004, **71** (1): 9~14.
- [2] Karg F, Pamukoglu M Y. *Bioresource Technology*, 2004, **94** (3): 285~291.
- [3] Martinen S K, Kettunen R H, Sormunen K M, *et al.* *Chemosphere*, 2002, **46** (6): 851~858.
- [4] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [5] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [6] Rodríguez J, Castrillón L, Marañón E, *et al.* *Water Research*, 2004, **38** (14~15): 3297~3303
- [7] O'Flaherty V, Colohan S, Mulkerrins D, *et al.* *Bioresource Technology*, 1999, **68** (2): 109~120.
- [8] Chian E S K. *Water Research*, 1977, **11** (2): 225~232.
- [9] 王菊思, 赵利辉, 贾智萍, 等. *环境科学*, 1995, **16** (4), 3~8.
- [10] O'Flaherty V, Colohan S, Mulkerrins D, *et al.* *Bioresource Technology*, 1999, **68** (2): 101~107.
- [11] Scholten J C M., Bodegom P M, Vogelaar J, *et al.* *FEMS Microbiology Ecology*, 2002, **42** (3): 375~385.
- [12] Flaherty V O, Mahony T, Kennedy R O, *et al.* *Process Biochemistry*, 2002, **37** (5): 555~560