

·环境矿物学·

# 褐铁矿和白云石对垃圾渗滤液厌氧消化增强作用的初步研究

庆承松, 韦玲, 陈天虎, 周跃飞, 王进, 岳正波

(合肥工业大学 纳米矿物与环境材料实验室, 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 垃圾渗滤液治理一直是城市生活垃圾卫生填埋场的难题。能否利用矿物-微生物交互作用提高垃圾渗滤液有机污染物厌氧转化的效率是值得研究的问题。本文设置4组厌氧生物反应器(分别为只添加褐铁矿或者白云石、同时添加褐铁矿和白云石以及不添加矿物的空白组),考察添加褐铁矿、白云石对垃圾渗滤液厌氧消化的影响。实验结果表明,厌氧生化反应12 d时,添加了褐铁矿和白云石的反应器中COD去除率均达到80%以上,而空白对照组COD去除率仅为50%;4组反应器中溶液pH值变化表明,矿物的存在提高了溶液的pH值0.5左右;4组反应器中氨氮含量变化不大,也没有表现出明显差异。研究认为褐铁矿或白云石矿物在垃圾渗滤液中有机物的厌氧消化过程中起到了重要促进作用。研究结果为提高垃圾渗滤液厌氧处理效率提供了一个可供参考的方法。

**关键词:** 褐铁矿, 白云石, 垃圾渗滤液, 厌氧消化

中图分类号: P579; P578.4<sup>+</sup>97; P578.6<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)02-0365-05

## The enhancement of anaerobic digestion of landfill leachate by limonite and dolomite

QING Cheng-song, WEI Ling, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, WANG Jin and YUE Zheng-bo

(Laboratory for Nanomineralogy and Environmental Material, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Landfill leachate has encountered the severe treatment problem. Using cheap mineral materials as accelerants for the decomposition of organic pollutants in leachate is feasible. This study focused mainly on the efficiencies of anaerobic digestion of landfill leachate with the mediations of limonite and/or dolomite. Four groups of anaerobic bioreactors (control, limonite, dolomite, limonite with dolomite) were set. After anaerobic digesting for 19 days, the COD removal efficiencies for limonite and/or dolomite addition experiments were all over 80%, while the COD removal efficiency for control experiment was only 50%. The pH value in the control experiment changed insignificantly, while in mineral addition experiments there had obvious promotions (~0.5). The ammonia content changed little and did not show significant differences among experiments. This study demonstrates that the presence of limonite and/or dolomite minerals can promote the anaerobic digestion of organic matter in landfill leachate. The results obtained by the authors provide a feasible method for promoting the efficiency of landfill leachate treatment.

**Key words:** limonite; dolomite; landfill leachate; anaerobic digestion

收稿日期: 2013-09-12; 修订日期: 2013-11-01

基金项目: 973 预研项目(2011CB411904); 国家自然科学基金资助项目(41130206, 41372347, 41372046)

作者简介: 庆承松(1961-), 男, 汉族, 教授, E-mail: csqing@hfut.edu.cn; 通讯作者: 陈天虎, 博导, 教授, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

卫生填埋是目前国内外利用最广泛的垃圾处理方法(Aziz *et al.*, 2010; Bashir *et al.*, 2010)。但是该方法会带来棘手的环境问题:垃圾渗滤液。垃圾渗滤液的突出特点是有机污染物种类多、浓度高、生物降解性差、溶解盐高、氨氮浓度高(Tatsi *et al.*, 2003; Renou *et al.*, 2008)其中的水有 4 个主要来源(喻晓等, 2002):垃圾自身存在的游离水、垃圾生化反应产生的水、地下潜水的反渗以及大气降水。大气降水渗入量受垃圾填埋操作方式、气候影响较大,导致垃圾渗滤液污染物的浓度在较大范围内波动。

目前垃圾渗滤液的治理普遍采用好氧生化-砂滤-膜滤-反渗透-光催化等联合处理,处理流程复杂,处理成本很高,成为垃圾填埋场运行的主要负担之一(Primo *et al.*, 2008; Vilar *et al.*, 2011; Vilar *et al.*, 2012)。一般情况下含有高浓度有机污染物的废液采用厌氧方法处理有利于降低处理成本,但是由于垃圾渗滤液中的有机物在垃圾填埋体中已经过厌氧微生物的降解,厌氧微生物继续降解这些有机物的速度十分缓慢(Kjeldsen *et al.*, 2002; Deng and Englehardt, 2007; Deng, 2007)。能否利用矿物-微生物的交互作用,发挥矿物-微生物的协同作用,提高垃圾渗滤液有机污染物厌氧转化的效率,是一个值得研究的重要课题。

很多文献报道铁氧化物、硫酸盐矿物的加入能够提高有机物厌氧转化速率(Lee *et al.*, 2007; Nishio and Nakashimada, 2007),调控有机物厌氧转化的途径(Kato *et al.*, 2010),然而矿物增强和调控有机物转化作用的机制尚有很大争议(Kato *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2013)。铁氧化物、硫酸盐矿物都含有变价元素,可以作为电子受体,然而不含变价元素的矿物,如自然界普遍存在的碳酸盐矿物对厌氧转化有机物是否有影响尚无文献报道。本文在厌氧微生物反应器中添加白云石和褐铁矿厌氧处理高浓度的垃圾渗滤液,考察添加两种矿物对垃圾渗滤液有机物去除效果的影响,并对矿物影响垃圾渗滤液厌氧消化的机制进行了初步探讨。

## 1 实验材料与方法

垃圾渗滤液样品于 2013 年 4 月取自合肥市龙泉山垃圾填埋场,经检测水质为:COD 30 000 mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$  1 875.8 mg/L, pH=7.65。白云石取自肥

东西山驿白云岩矿,褐铁矿取自铜陵市新桥矿。样品经破碎并过 200 目筛后备用。

实验反应器为 1 000 mL 医用引流袋。实验设置 Y1、Y2、Y3、Y4 四组对照,每个引流袋中均加入 500 mL 渗滤液。Y1 只有垃圾渗滤液,作为空白对照。Y2 加入 36 g 白云石, Y3 加入 12 g 褐铁矿, Y4 同时加入 36 g 白云石和 12 g 褐铁矿。将每个反应袋密封,在 25℃ 恒温振荡箱中培养。实验设置 2 组平行。每隔 3 d 摇匀后打开引流袋排液阀从中取液体 10 mL,测 pH 值,然后经 12 000 r/min 高速离心后定容检测 COD、氨氮、钙、镁浓度变化。反应至 19 d 停止,固液分离后固体样品进行物相分析。

pH 值使用 PHS-3C 型 pH 计测定。COD 浓度采用哈希快速消解仪消解,分光光度法测定。氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定(魏复盛等, 2001)。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  采用皖仪 WYS2200 型原子吸收分光光度法测定。用 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行物相分析。

## 2 实验结果

### 2.1 溶液中 pH 值变化

从图 1 中可以看出,随着反应的进行,空白组 Y1 的 pH 值基本稳定,一直保持在 7.5~8.0 之间,而其它添加矿物的反应器中 pH 值都有所升高,其中同时加白云石和褐铁矿的反应器中 pH 值提升最大,实验结束时达到 8.5 以上。原因可能是很少量的铁氧化物微生物还原消耗了溶液中的  $\text{H}^+$ ,致使 pH 值升高;此外,厌氧微生物代谢产生的  $\text{CO}_2$  与白云石作

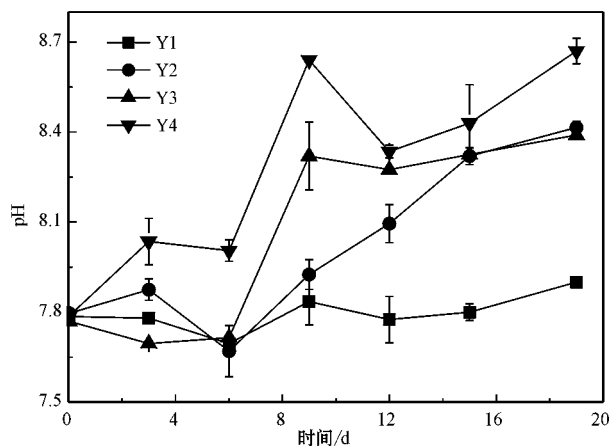


图 1 溶液中 pH 值随时间的变化

Fig. 1 Changes of pH value with time in solution

用生成  $\text{HCO}_3^-$  也会消耗  $\text{H}^+$ , 提高溶液的碱度和 pH 值。厌氧微生物与铁氧化物、硫酸盐等矿物交互作用过程中引起溶液 pH 值升高已有报道(何光亚等, 2011; 姚敦王番等, 2013)。Y4 中 pH 值提升最大, 说明铁氧化物和白云石共存时对垃圾渗滤液厌氧消化体系溶液 pH 值变化有叠加或协同作用。

## 2.2 溶液中 COD 变化

4 组反应器中 COD 的厌氧消化情况如图 2 所示。很显然, 经过厌氧反应, 所有反应器中 COD 含量都呈下降趋势, 但是各个反应器中 COD 下降速率有所差别。添加了矿物的反应器中 COD 下降速率比没有添加矿物的空白实验组中 COD 下降速率大, 并且同时添加有白云石和褐铁矿的反应器中 COD

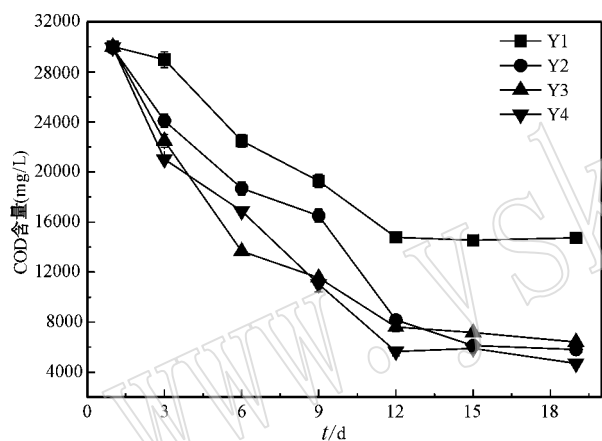
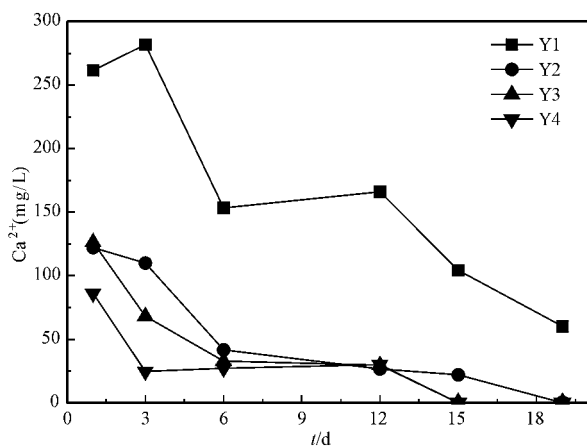


图 2 溶液中 COD 随时间变化

Fig. 2 Changes of COD with time in solution



下降速率最大。实验进行到第 12 d 时, 空白组的 COD 的去除率为 50% 左右, 而同时添加了白云石和褐铁矿的反应器中 COD 的去除率达到了 80% 以上。可见在渗滤液中添加白云石或者褐铁矿能够加速垃圾渗滤液中有机污染物厌氧分解, 并且同时添加两种矿物对有机污染物厌氧分解的效果最好。

## 2.3 溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子变化

从图 3 可以看出渗滤液中含有大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。然而随着厌氧生化反应的进行, 各反应器中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  均呈下降趋势。添加了白云石和褐铁矿的反应器中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度迅速下降, 实验进行到第 15 d 时, 反应器中  $\text{Ca}^{2+}$  接近 0, 在反应过程中未加矿物的 Y1 反应器  $\text{Ca}^{2+}$  浓度要比投加矿物的反应器中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度高, 这归因于矿物增强有机物向碳酸盐转化,  $\text{Ca}^{2+}$  以方解石的形式沉淀。  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  有着类似的规律。

## 2.4 固体 XRD 分析结果

厌氧反应终止后固体样品 XRD 图谱见图 4。由图 4 可见 4 个反应器中的固体都出现了方解石的特征衍射峰。由于添加的褐铁矿样品(经过稀盐酸预处理)和白云石样品都经过 XRD 检验显示其中不存在方解石杂质组分, 因此可以确定样品中出现方解石峰表明 4 个反应中都出现了厌氧微生物诱导的方解石矿化。方解石形成机制是因为垃圾渗滤液中含有较高的钙镁离子, 随着厌氧微生物降解有机物转化为  $\text{CO}_2$ , 并溶解转化为碳酸根离子, 使溶液中出现碳酸钙过饱和从而沉淀出方解石。添加白云石的 2

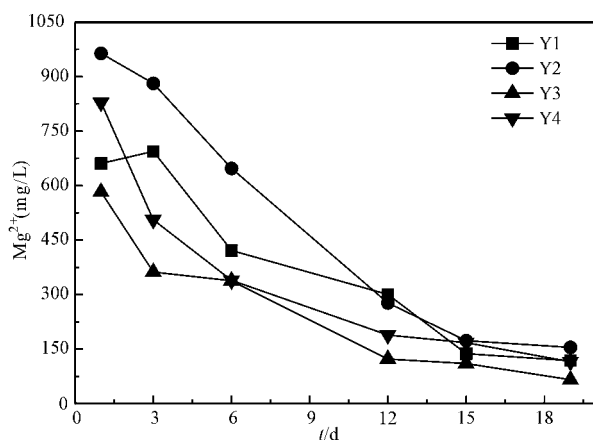


图 3 溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度随时间变化

Fig. 3 Changes of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  concentration with time in solution

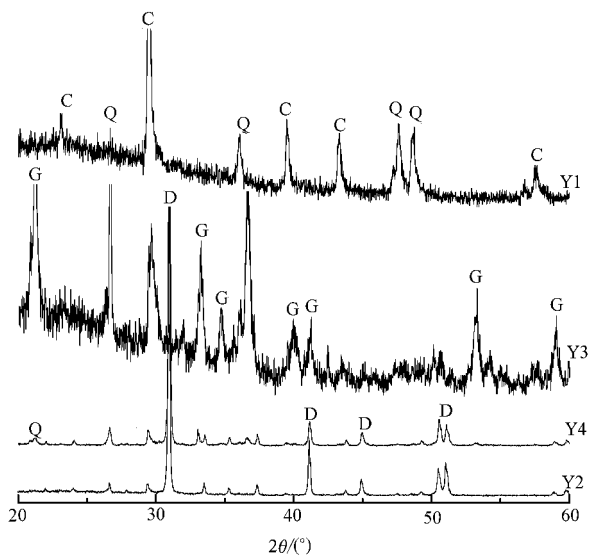


图 4 固体 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of experimental solids

C—方解石; Q—石英; G—针铁矿; D—白云石

C—calcite; Q—quartz; G—goethite; D—dolomite

个反应器( Y2、Y4 )的固体样品中,由于白云石结晶度高,其衍射峰特别强,导致其它物相如方解石、针铁矿的衍射峰强度弱化。

### 3 讨论

目前对于矿物增强有机物厌氧转化的机制还缺少清楚认识。硫酸盐矿物的厌氧微生物还原分解需要有机物提供电子,在硫酸盐还原的同时可以加速有机物的降解(金鑫等,2010)。异养微生物还原铁氧化物伴随着有机物的氧化,可以加速有机物降解(Lovely,1995;Li *et al.*,2010),但是由于铁氧化物是难溶性物质,微生物还原铁氧化物和氧化有机物的速率受到微生物-矿物电子传递速率控制(Lovely and Blunt-Harris,1999;Kato *et al.*,2012)。本文添加褐铁矿对垃圾渗滤液中有机物降解的加速作用可能主要受上述机制控制。另外,铁氧化物被铁还原菌等微生物溶解,可增加溶液中  $Fe^{2+}$  等微量元素浓度,为微生物提供微量元素营养,有可能增强了微生物的活性(姚敦王璠等,2013)。本文实验发现在垃圾渗滤液中白云石也表现出良好的有机物转化促进作用,由于白云石中不存在变价元素,也不会还原溶解释放微量营养元素,其对厌氧微生物增强有机物降解的增强作用很难用上述机理解释。

一般认为矿物释放的金属离子往往是厌氧微生物的能量促进剂,可以通过改变微生物细胞通透性使微生物能够选择性地吸收自身所需要的营养物质,进而提高微生物的活性(Lovely,1995;金鑫等,2010)。白云石是钙镁碳酸盐矿物,其溶解释放的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  有可能具有这方面的功能。然而本实验中,添加白云石的反应器中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  含量呈现下降趋势(图3),并且根据 XRD 分析结果可以把溶液中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  含量下降归结为微生物诱导的方解石沉淀(图4)。溶液中两种离子相对于微生物生长所需是过量的,用上述机制不能解释白云石促进厌氧微生物增强有机物降解的增强作用。

那么本实验发现的白云石增强有机物厌氧分解的作用,是因为白云石的存在改善了厌氧体系微生物生态环境(例如 pH 值),或者由于微生物在矿物表面的附着提高了厌氧微生物代谢活性(Tada *et al.*,2005),或者因为矿物的存在改善了系统内微生物之间电子传递效率(Kato *et al.*,2012),这些问题还值得深入探讨。

### 4 结论

在垃圾渗滤液中添加褐铁矿和白云石均具有增强垃圾渗滤液中有机物厌氧分解的作用,在 12 d 内 COD 去除率达到了 80% 以上,比空白对照 COD 的去除率提高 60%。白云石单独存在也几乎具有相同的效果,这一发现具有重要的意义,对其作用机制及环境意义还需要进一步深入探讨。

### References

- Aziz S Q, Aziz H A, Yusoff M S, *et al.* 2010. Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study[J]. *Journal of Environmental Management*, 91: 2 608 ~ 2 614.
- Bashir M J K, Aziz H A, Yusoff M S, *et al.* 2010. Stabilized sanitary landfill leachate treatment using anionic resin: treatment optimization by response surface methodology[J]. *Journal of hazardous materials*, 182: 115 ~ 122.
- Deng Y. 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 334 ~ 340.
- Deng Y and Englehardt J D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment[J]. *Waste Management*, 27: 380 ~ 388.

- He Guangya, Chen Tianhu, Li Shaojie, *et al.* 2011. Effect of gypsum on carbon sequestration of organic matter in anaerobic decomposition [J]. *Geological Journal of China Universities*, 17: 86~92 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S, Park S, Yoon Y, *et al.* 2013. Methanogenesis facilitated by geobiochemical iron cycle in a novel syntrophic methanogenic microbial community [J]. *Environmental Science & Technology*, 47: 10 078~10 084.
- Jin Xin, Wang Jin, Chen Tianhu, *et al.* 2010. The synergistic influence of iron oxide on the dissolution of sulfate minerals [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30: 343~348 (in Chinese with English abstract).
- Kato S, Hashimoto K and Watanabe K. 2012. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals [J]. *Environmental Microbiology*, 14: 1 646~1 654.
- Kato S, Nakamura R, Kai F, *et al.* 2010. Respiratory interactions of soil bacteria with (semi) conductive iron-oxide minerals [J]. *Environmental Microbiology*, 12: 3 114~3 123.
- Kjeldsen P, Barlaz M A, Rooker A P, *et al.* 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review [J]. *Environmental Science and Technology*, 32: 297~336.
- Lovely D R. 1995. Stimulated anoxic biodegradations using Fe(III) ligands [J]. *Nature*, 370: 1 282~1 284.
- Lovely D R and Blunt-Harris E L. 1999. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 31: 4 252~4 259.
- Li F B, Li X M, Zhou S G, *et al.* 2010. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide [J]. *Environmental Pollution*, 158: 1 733~1 740.
- Lee J H, Roh Y, Kim K W, *et al.* 2007. Organic acid-dependent iron mineral formation by a newly isolated iron-reducing bacterium, *Shewanella* sp. HN-4 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 24: 31~41.
- Nishio N and Nakashimada Y. 2007. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103: 105~112.
- Primo O, Rivero M J and Ortiz I. 2008. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 834~842.
- Renou S, Givaudan J G., Poulain S, *et al.* 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 468~493.
- Tatsi A A, Zouboulis A I, Matis K A, *et al.* 2003. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates [J]. *Chemosphere*, 53: 737~744.
- Tada C, Yang Y N, Hanaoka T, *et al.* 2005. Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge [J]. *Bioresource Technology*, 96: 459~464.
- Vilar V J P, Rocha E M R, Mota F S, *et al.* 2011. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale [J]. *Water Research*, 45: 2 647~2 658.
- Vilar V J P, Silva T F C V, Santos M A N, *et al.* 2012. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill [J]. *Solar Energy*, 86: 3 301~3 315.
- Wei Fusheng, Qi Wenqi, Zeng Shengnian, *et al.* 2001. Water and Wastewater Monitoring Analysis Methods [M]. China Environmental Science Press, 368~370 (in Chinese).
- Yadvice, Santosh, Sreekrishnan T R, *et al.* 2004. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques--a review [J]. *Bioresource Technology*, 95: 1~10.
- Yao Dunfan, Chen Tianhu, Wang Jin, *et al.* 2013. Effect of natural and hydrothermal synthetic goethite on the release of methane in the anaerobic decomposition process of organic matter [J]. *Environmental Science*, 34: 635~641 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xiao, Zhang Jiayao and Liu Chuliang. 2002. The pollution characteristics and treatment technology of landfill leachate and its application trend [J]. *Environmental Science and Technology*, 25: 43~45 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 何光亚, 陈天虎, 黎少杰, 等. 2011. 石膏在有机物厌氧分解中的固碳效应 [J]. *高校地质学报*, 17(1): 86~92.
- 金鑫, 王进, 陈天虎, 等. 2010. 铁氧化物对硫酸盐还原菌分解硫酸盐矿物的协同作用 [J]. *矿物学报*, 30(3): 343~348.
- 魏复盛, 齐文启, 曾胜年, 等. 2001. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 368~370.
- 姚敦璠, 陈天虎, 王进, 等. 2013. 天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放  $\text{CH}_4$  的影响 [J]. *环境科学*, 34(2): 635~641.
- 喻晓, 张甲耀, 刘楚良. 2002. 垃圾渗滤液污染特性及其处理技术研究和应用趋势 [J]. *环境科学与技术*, 25(5): 43~45.