

# 危险废物填埋场渗滤液初始浓度表征模拟研究

唐伟<sup>1,2</sup>, 刘玉强<sup>1,2</sup>, 王忠兵<sup>1</sup>, 徐亚<sup>2</sup>

(1.合肥工业大学化学工程学院, 安徽 合肥 230009; 2.中国环境科学研究院, 北京 100012)

**摘要:** 渗滤液初始浓度( $C_L^0$ )是计算填埋场渗漏污染源强的重要参数之一, 由于填埋场构造复杂, 其在运行过程中很难获取, 因此在计算填埋场环境风险数学的模型常用浸出浓度( $C_e$ )代替 $C_L^0$ 。本研究以典型危险废物固化飞灰为代表, 开展了优势污染物Cr在不同模拟高度( $h$ )土柱和不同浸取剂pH条件下土柱溶出模拟试验研究, 通过对比不同时间段内不同体积浸出液中的总Cr浓度( $C_{Cr0}$ ), 定义了表征 $C_L^0$ 对应的采样体积数, 探讨 $C_L^0$ 的影响因素中其与 $h$ 、pH的相关关系。研究结果表明浸取液的pH在3~7范围内时 $C_L^0$ 没有明显规律性,  $C_L^0$ 随 $h$ 增大而增大, 并且根据实验数据初步建立了 $C_L^0$ 和 $h$ 、pH之间的简单数学关系模型。

**关键词:** 危险废物填埋; 渗滤液初始浓度; 固化飞灰; 浸出浓度

中图分类号: X820

文献标志码: A

## Study of Characterization Simulation of Initial Concentration of Hazardous Waste Landfill Leachate

Tang Wei<sup>1,2</sup>, Liu Yuqiang<sup>1,2</sup>, Wang Zhongbing<sup>1</sup>, Xu Ya<sup>2</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Initial concentration of landfill leachate ( $C_L^0$ ) is one of the key parameters to calculate source intensity of the pollutants leaked from the landfill site, but it is difficult to be obtained during the operation of the landfill site which is rather complicated in structure. Therefore, instead of  $C_L^0$ , leaching concentration ( $C_e$ ) is often used in the mathematical models for calculation of environmental risks of landfill site. In this paper, solidified fly ash is taken as a typical representative of hazardous wastes, and a study of experimental simulation of column dissolution of priority pollutant Cr from the solidified fly ash is carried out under the conditions of different column heights and leaching agents with various pH values. By comparison of the total concentration of Cr ( $C_{Cr0}$ ) in the leaching liquid with different volumes at different time ranges, sampling volume corresponding to  $C_L^0$  characterization is defined and correlation between  $C_L^0$  and column height and pH is researched. The results show that the change of  $C_L^0$  in the leaching liquid with pH values from 3 to 7 is not obvious in regularity, while it increases as the column height increases. On the basis of the experimental data, a simple mathematical model for relationship between  $C_L^0$  and height and pH is preliminarily established.

**Keywords:** Hazardous Waste Landfill; Initial Concentration of Leachate; Solidified Fly Ash;

2003年, 国家发改委和原环保总局出台了《全国危险废物和医疗废物处置设施建设规划》。根据规划, 国家将投资建设50座以上的危险废物填埋场。各地区和企业自身也在投资建设。据文献[1]预测, 未来10年内将有100余座危

险废物填埋场建设运行。中国环境科学研究院对部分已完工的危险废物填埋场进行调查和检测, 发现填埋场防渗层HDPE膜破损现象严重<sup>[2]</sup>。由于危险废物含有大量危险组分, 填埋场防渗层的破损对周边环境构成严峻威胁, 并且其自身所含

收稿日期: 2014-03-11

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201209022); 中国环境科学研究院科研业务专项(2012YSKY16)资助

作者简介: 唐伟(1986-), 男, 硕士。研究方向: 化学工艺。E-mail:tangweizhongguo@sina.cn

通信作者: 刘玉强, E-mail: liuyq@craes.org.cn

的可溶组分在雨水或酸性环境下经淋洗作用进入环境产生二次污染,危害土壤及地下水<sup>[3-4]</sup>,由此造成的污染环境及危害人体健康风险增大。因此开展危险废物处置场地风险评价工作尤显重要。

风险评价可以有效描述填埋场的渗漏风险,进而通过敏感性分析指导填埋场的设计、建设和运行以降低渗漏量,减小渗漏概率,最终达到环境危害最小化的目的。基于此,国内外学者开展了大量的填埋场风险评价工作,如季文佳等<sup>[5]</sup>基于EPACMTP模型(渗滤液迁移化模型)评价了危险废物填埋处置的人体健康风险水平,袁英等<sup>[6]</sup>基于3MRA模型对填埋废物进行的安全填埋阈值研究,Clifford et al<sup>[7]</sup>对Monticello矿山尾矿填埋场进行的渗漏风险评价。同时一批填埋场风险评价软件也发展起来,其中既有确定性的填埋场水文过程评价软件HELP和Fill,也有不确定性的EPACMTP、Landsim等软件。各种风险评价软件和模型中最重要的参数是填埋场渗滤液的浓度和渗滤量。美国环保局(EPA)EPACMTP模型中推荐的计算渗滤液浓度( $C_L$ )关系式广受使用,该模型利用垃圾中某组分的初始含量等参数来计算 $C_L$ <sup>[8]</sup>;国内对危险废物淋溶释放模型有一定研究<sup>[9-10]</sup>,但对填埋场初始渗滤液组分浓度尚未涉及,在计算环境风险时大多用 $C_0$ 代替,风险值偏差较大,实际应用存在不确定性和局限性<sup>[11-13]</sup>。

本研究以土柱淋溶模拟填埋场固化飞灰的浸出过程,通过对比不同时间段内不同体积浸出液中总Cr浓度,定义 $C_L^0$ 和取样量 $V_x$ ( $x=1、2、3、4、5$ ),探索此取样量条件下 $C_L^0$ 随 $h$ 和pH变化而变化的经验规律,分析 $C_L^0$ 与 $h$ 和pH间的相关关系,并建立简单数学模型。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

参照欧盟固体废物填埋入场浸出特性鉴别方法<sup>[14]</sup>,构建有机玻璃小柱,废物溶出方式采取上流式。设计模拟填埋高度 $h$ 分别为30 cm、60 cm、90 cm,外径10 cm、内径9 cm土柱。浸出实验模

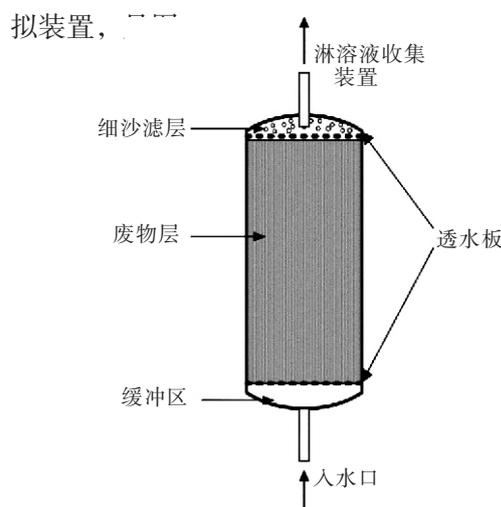


图1 浸出实验模拟玻璃柱

拟装置,所用  
填埋危险废物样品:重庆某危险废物处置场  
固化飞灰;

所需器材:破碎机;蠕动泵;聚乙烯瓶;移液枪;

主要仪器设备:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

### 1.2 实验方法

先破碎,过1.18 mm筛后再混匀,以保证实验样品的一致性。装填废物时,每增加5 cm高度时施加相同次数、同一高度落锤压实,减小实验系统误差。

根据填埋柱总体积的1/150、1/100、1/30、1/20、1/10分别采取浸出液<sup>[14]</sup>,其体积记为 $V_x$ ,分析其所含总Cr浓度。不同高度 $h$ 对应 $V_x$ 见表1。

$h/cm$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$
30	12.7	19.1	63.6	95.4	190.8
60	25.4	38.2	127.2	190.8	381.6
90	38.1	57.3	190.8	286.2	572.4

浸取剂pH设置为3、5、7,模拟硫酸型酸雨和地下水两种介质、3种不同酸碱度时其对固化飞灰总Cr的溶出,探讨以 $C_{Cr0}$ 表征 $C_L^0$ 的取样量,并初步研究其与pH、 $h$ 间的关系。

## 2 分析与讨论

按照上述操作过程及取样方法,分批次采集

表2 不同 $h$ 及pH对应 $V_x$ 的总 $C_{Cr0}$ 及溶出总量

$V_x$ /mL	pH=3			pH=5			pH=7		
	30 cm	60 cm	90 cm	30 cm	60 cm	90 cm	30 cm	60 cm	90 cm
$V_1$	5.74	6.11	7.52	5.80	6.28	9.52	3.13	6.28	7.13
$V_2$	6.08	6.05	7.7	6.81	6.39	9.78	3.79	6.45	7.12
$V_3$	5.73	6.09	8.03	6.54	6.92	10.40	3.88	7.01	7.46
$V_4$	5.84	6.18	8.42	5.65	7.17	10.59	3.81	7.17	7.44
$V_5$	5.54	6.38	9.13	6.32	7.76	10.75	4.06	7.39	7.44
$C_{Cr0}$ 均值/ $mg \cdot L^{-1}$	5.68	6.26	8.64	6.20	7.35	10.56	3.92	7.19	7.42
总 Cr 溶出总量/mg	2.17	4.77	9.90	2.36	5.61	12.09	1.50	5.49	8.49

表2中 $C_{Cr0}$ 均值为加权平均值，其使原有数据的随机性得到弱化，降低了数据的波动性，保持了原有数据的单调性<sup>[15]</sup>，各柱总 $C_{Cr0}$ 加权平均值计算式为：

$$C_{Cr0} = \frac{\sum_{i=1}^5 (V_x \cdot C_x)}{\sum_{i=1}^5 V_x}$$

2.1 浸出浓度 $C_e$ 与土柱溶出均值浓度 $C_{Cr0}$ 比较

对土柱溶出 $C_{Cr0}$ 均值浓度与GB 5085.3—2007<sup>[16]</sup>和HJ557—2009<sup>[17]</sup>所得 $C_e$ 对比，浓度数据见表3。

pH	试验方式	$C_{Cr0}$ 均值浓度
6.5	纯水翻转震荡	0.69
	30 cm 土柱溶出	3.92
7	60 cm 土柱溶出	7.19
	90 cm 土柱溶出	7.42
3.2	硫酸硝酸翻转震荡	0.77
	30 cm 土柱溶出	5.68
3	60 cm 土柱溶出	6.26
	90 cm 土柱溶出	8.64

由表3可知，不同浸出方式产生的浓度数值差异较大。当浸出剂pH=3时30 cm柱的溶出浓度(5.68 mg/L)是硫酸硝酸法(pH=3.2)浸出浓度(0.77 mg/L)的7.4倍；当浸出剂pH=7时30 cm柱的溶出浓度(3.92 mg/L)是纯水(pH=6.5)浸出浓度(0.69 mg/L)的5.7倍。同样条件下，60 cm柱时分别为8.1、10.4倍，90 cm柱时分别为11.2、10.8倍。因此，土柱溶出浓度数值远远大于翻转震荡浸出浓度。根据EPACMTP模型，计算任意时刻渗滤液浓度公式为：

$$C_L = C_L^0 \cdot e^{-\left(\frac{I_2}{\frac{C_w}{C_L^0} \cdot d \cdot F_n \cdot P_{hw}}\right) \cdot t}$$

式中， $I_2$ 为入渗强度； $t$ 为时间； $d$ 为堆体深度； $F_n$ 为给定废物的体积分数(相对整个填埋堆体)； $P_{hw}$ 为废物密度； $C_L$ 为任意时刻 $t$ 给定元素的渗滤液浓度； $C_w$ 为给定元素的质量分数。当其

它参数一定时，根据前面的分析，用 $C_L^0$ 计算 $C_L$ 所得浓度结果相差5~11倍，说明直接使用 $C_e$ 计算 $C_L$ 浓度偏小，计算风险值出现明显偏差。因此， $C_e$ 不能直接应用于上式计算 $C_L$ <sup>[5]</sup>。开展土柱溶出试验模拟表征 $C_L^0$ 时研究其对应浸出液提取量及相关影响因素具有重要意义。

2.2  $C_L^0$ 体积的确定

由表2可知，相同 $h$ 时，总 $C_{Cr0}$ 值总体随 $V_x$ 变化差异不大；pH=3时，30 cm、60 cm、90 cm模拟实验柱数值波动范围分别为0.24~0.54、0.20~0.33、0.71~1.61 mg/L，pH=5时依次为0.27~1.16、0.59~1.48、0.16~1.23 mg/L，pH=7时则为0.14~0.93、0.22~1.11、0.02~0.32 mg/L，以不同体积表征的 $C_L^0$ 变化范围都很小。图3~图5分别对应不同pH及 $V_x$ 时，以总 $C_{Cr0}$ 表征的 $C_L^0$ 变化情况。

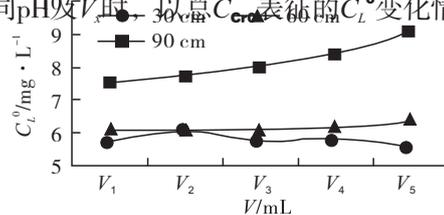


图3 pH=23时 $V_x$ 对应总 $C_{Cr0}$ 变化

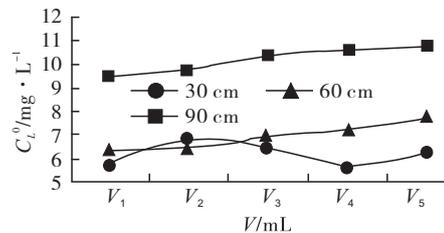


图4 pH=5时 $V_x$ 对应总 $C_{Cr0}$ 变化

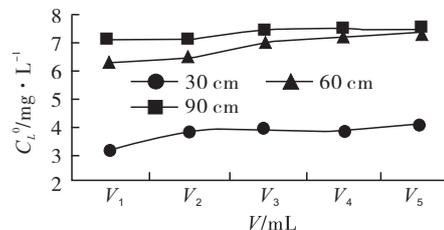


图5 pH=7时  $V_x$  对应总  $C_{Cr0}$  变化

由图3~图5可见,同一 $h$ 和 $pH$ 条件下, $C_{Cr0}$ 随 $V_x$ 变化趋势不明显。为更准确评价各组数

表4 各柱 $C_{Cr0}$ 相对偏差

相对偏差 /%	pH=3			pH=5			pH=7		
	30 cm	60 cm	90 cm	30 cm	60 cm	90 cm	30 cm	60 cm	90 cm
rd1	1	2	13	6	15	10	20	13	4
rd2	7	3	11	1	13	7	3	10	4
rd3	1	3	7	5	6	2	1	3	0.5
rd4	3	1	3	9	2	0.3	3	0.3	0.3
rd5	2	2	6	2	6	2	4	3	0.3

由表4可知,不同 $V_x$ 对应的相对偏差差距有大有小,反映各组 $C_{Cr0}$ 数据相对均值变化情况。绝大部分相对偏差值小于等于10%,其中 $V_4$ 对应的rd4相对组内其它 $V_x$ 较好,其次是 $V_5$ 。因此,以 $V_4$ 测定的 $C_{Cr0}$ 表征 $C_L^0$ 时其数值距平均值最为接近。另一方面, $V_x$ 愈大,实验系统误差愈小。结合欧盟固体废物浸出方法<sup>[14]</sup>,考虑实验分析误差因素,以土柱为实验装置选取1/10体积数的 $V_5$ 作为衡量 $C_L^0$ 参考量。

### 2.3 $C_L^0$ 影响因素研究

Van der Sloot HA et al<sup>[18]</sup>系统研究了危险重金属浸出影响因素,认为浸出受到各种物理、化学、生物因素的影响。笔者以 $pH$ 和 $h$ 作为土柱浸出的主要影响因素。上述 $pH$ 及 $h$ 时,以 $V_5$ 表征的 $C_L^0$ 随 $pH$ 及 $h$ 变化作图6、图7。

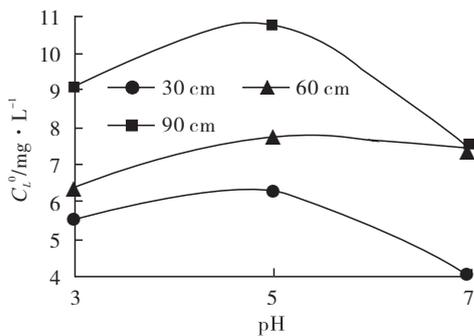


图6  $V_5$ 时  $C_L^0$ 随 $pH$ 变化

由图6可见,  $h$ 一定时,  $pH$ 由3到5时,  $C_L^0$ 浓度增大, 由5到7时  $C_L^0$ 浓度下降, 在 $pH$ 为5时均达

到各组内最大值, 浓度变化趋势不遵循 $pH$ 愈小其浸出愈多的经验规律<sup>[19]</sup>, 可能存在试验误差等因素造成此处出现极大值。韦江雄等<sup>[20]</sup>研究了水泥固化体中 $Cr$ 的形态, 结果表明可交换和结合态 $Cr$ 主要以吸附和沉淀形式存在于颗粒物表面, 当 $pH$ 在1~2、12~14范围内时其浸出增多,  $pH$ 在3~11区间内流动时浓度没有明显的规律性变化。故与曲线趋势一致。

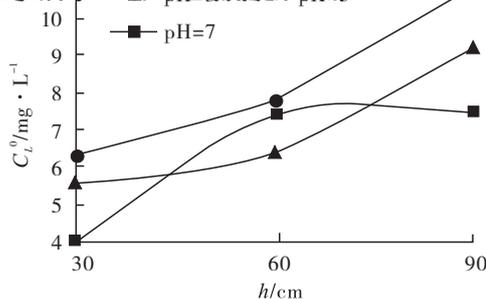


图7  $C_L^0$ 随模拟填埋高度 $h$ 变化

由图7可见,  $pH$ 一定时,  $C_L^0$ 随 $h$ 增大而增大:当 $pH=3$ 时,  $h$ 由30 cm增至90 cm  $C_L^0$ 由5.54 mg/L增大至9.13 mg/L;  $pH=7$ 时  $C_L^0$ 由4.06 mg/L变为7.44 mg/L;  $pH=5$ 时,  $C_L^0$ 由6.32 mg/L变为10.75 mg/L; 三条曲线整体变化呈上升趋势。说明 $pH$ 一定时,  $C_L^0$ 与 $h$ 正相关。这是因为随 $h$ 增高, 填埋量增多, 液固接触面积增大, 有利于可溶性组分的溶解与扩散, 浓度曲线上升趋势快。

### 2.4 $C_L^0$ 、 $h$ 、 $pH$ 相关数学关系研究

表5  $C_L^0$ 与 $pH$ 和 $h$ 相关关系

	影响因素					
	30 cm	60 cm	90 cm	pH=3	pH=5	pH=7
$R^2$	0.47	0.52	0.31	0.94	0.98	0.76
趋势线	$y = 7.7e^{0.07x}$	$y = 5.9e^{0.03x}$	$y = 11.6e^{-0.05x}$	$y = 4.1e^{0.008x}$	$y = 4.2e^{0.008x}$	$y = 3.3e^{0.01x}$

由表5可见,  $h$ 一定时, 随pH变化,  $R^2$ 较小,  $C_L^0$ 与pH间的相关关系较差; 而pH一定时, 随 $h$ 变化,  $R^2$ 大于等于0.76,  $C_L^0$ 与 $h$ 间的相关关系较好。通过数学拟合, 初步得出:

$$C_L^0 = C_n \cdot (e^{-0.8 \cdot [(h_{n+1} - h_n)]} + 0.3 \cdot \frac{pH_{n+1}}{pH_n}), n=1, 2, 3$$

式中,  $C_n$ 为表2中各柱均值浓度; 当 $n$ 取1、2、3时, 对应pH为3、5、7, 高度 $h$ 为30、60、90 cm。根据方程计算, 不同pH和 $h$ 下的 $C_L^0$ 与实际测量值相关偏差范围在10%~20%。计算值与实测值拟合度不高, 可能是因为实验条件限制, 样本量和参数的设计存在不足。由于 $C_L^0$ 还与填埋废物固液分配系数、浸取剂固液比存在一定的关系, 因此需要继续开展后期实验研究。

### 3 结论

通过实验模拟不同 $h$ 和pH值浸取剂时, 确定了表征 $C_L^0$ 的 $C_{cr}^0$ 的相应渗滤液溶出体积数, 即用填埋柱体积的1/10的溶出液的浓度作为 $C_{cr}^0$ 。实验研究表明, 浸取液的pH在3~7范围内变化时 $C_{cr}^0$ 没有明显规律性,  $C_{cr}^0$ 随 $h$ 增大而增大。初步建立了 $C_{cr}^0$ 和 $h$ 、pH之间的简单数学关系模型。由于实验条件限制, 为探讨 $C_L^0$ 和 $h$ 、pH数学关系, 仍需继续深入开展其它典型废物淋溶实验研究。

### 参考文献

[1]孙宁, 吴舜泽, 孙钰如. 全国危险废物和医疗废物处置设施建设规划实施的评估与分析[C]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集, 2007:1251-1258.  
[2]赵晓慈, 杨萍, 张以都, 等. 双衬层填埋场渗漏检测高压直流电

法的仿真研究[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 76-79.  
[3]李东伟, 何岸宁, 徐中慧. 古冶炼废渣急性毒性危害试验研究[J]. 中国科技论文在线, 2009, 4(11): 771-774.  
[4]杨志泉, 周少奇. 广州大田山垃圾填埋场渗滤液有害成分的检测分析[J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2183-2188.  
[5]季文佳, 王琪, 黄启飞. 危险废物贮存的地下水环境健康风险评估[J]. 环境科学与技术, 2010, 30(4): 548-552.  
[6]袁英, 席北斗. 基于3MRA模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1383-1388.  
[7]Clifford K. Ho, Bill W. Arnold, John R. Cochran, et al. Development of a Risk-Based Probabilistic Performance-Assessment Method for Long-Term Cover Systems-2nd Edition [D]. Albuquerque, New Mexico: Sandia National Laboratories, 2002.  
[8]USEPA. Composite Model for Leachate Migration with Transformation Products (EPACMTP): Background Document [R]. USEPA, Office of Solid Waste, Washington DC, 1996.  
[9]杜金山, 周立岱. 垃圾渗滤液中污染组分动态变化规律的模拟研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35(6): 340-343.  
[10]李玉香, 全明, 易发成, 等. 水泥固化体中核素浸出模型的比较研究[J]. 辐射防护, 2010, 30(4): 214-219.  
[11]季文佳, 杨子良, 王琪, 等. 危险废物填埋处置的地下水环境健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2010, 30(4): 548-552.  
[12]于可利, 刘华峰, 李金惠, 等. 危险废物填埋设施的环境风险分析[J]. 环境科学研究, 2005, 18(增刊): 44-47.  
[13]李如忠. 基于不确定信息的城市水源水环境健康风险评估[J]. 水利学报, 2007, 38(8): 895-900.  
[14]Characterization of waste-leaching behavior tests up-flow percolation test (under specified conditions)[S]. BS DDCEN/TS14405:2004.  
[15]史学荣, 王钟羨. 加权均值GM(1, 1)模型及应用[J]. 江苏大学学报, 2003, 24(3): 91-94.  
[16]中华人民共和国环境保护部. GB 5085.3-2007. 固体废物 浸出毒性 浸出方法 硫酸硝酸法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.  
[17]中华人民共和国环境保护部. HJ557-2009. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平震荡法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.  
[18]Van der Sloot H A, L Heasman, Ph Quevauviller. Harmonization of leaching/extraction tests, Studies in Environmental Science, Volume 70[M]. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1997.  
[19]Van der Sloot H A, A van Zomeren, R P J J Rietra, et al. Integration of lab-scale testing, lysimeter studies and pilot scale monitoring of a predominantly inorganic waste landfill to reach sustainable landfill conditions[C]. Cagliari: 8<sup>th</sup> Waste Management and Landfill Symposium, 2001:255-264.