

垃圾填埋场硫化氢恶臭污染变化的成因研究

纪 华¹, 夏立江^{1*}, 王进安², 刘学建², 杜巍², 董勇力², 李国学¹

1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 2. 北京市阿苏卫垃圾综合处理厂, 北京 100012

摘要:通过对阿苏卫填埋场沼气工程改造前期和后期污染状况的现场监测, 重点分析北方平原型填埋场 H_2S 产生原因和影响因素。结果表明, 沼气工程改造前期, 填埋区内新鲜垃圾年填埋高度为 2 m 时, H_2S 质量浓度随季度有显著的变化, 其浓度峰值出现在 9 月, 可达 179.1 mg/m^3 ; 新鲜垃圾年填埋高度为 0.5 m 时, H_2S 质量浓度的季度性变化不明显, 峰值仅为 21.8 mg/m^3 ; 这是新鲜垃圾含水率的季度性变化和年填埋高度共同作用的结果。沼气工程改造后期 (2003 年 6~7 月), 在渗滤液收集井内, H_2S 的浓度变化趋势与水面蒸发量的变化趋势有良好的相关性。平均 38 °C 的堆体内部温度和垃圾降解过程的 pH 值决定其浓度变化。填埋场 H_2S 气体主要在填埋区释放。因此, 控制新鲜垃圾年填埋高度, 是控制 H_2S 质量浓度季节性变化和出现高峰值的关键。

关键词: 恶臭; 硫化氢; 硫酸盐; 生活垃圾; 填埋场

中图分类号: X512

文献标识码: A

文章编号: 1672-2175 (2004) 02-0173-04

恶臭作为大气污染公害之一, 在全球范围内受到了各国广泛重视。因而国外有些国家较早地就开始了该方面的研究, 1971 年 6 月, 日本首先对恶臭实行专项立法^[1]。气味感觉是由于挥发性分子和臭味物质相互作用, 刺激人等哺乳动物位于鼻腔上部嗅觉感觉神经的结果^[2]。气味感觉是非常复杂的, 它受心理因素、气象因素、主观感觉、遗传因素等影响。对人类有恶臭嗅觉刺激的物质有 1 万种左右^[3, 4]。我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 中确定了 8 种恶臭污染物, 它们分别是硫化氢 (H_2S)、甲硫醇 (CH_3SH)、甲硫醚 [$(\text{CH}_3)_2\text{S}$]、二甲二硫 [$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$]、二硫化碳 (CS_2)、氨 (NH_3)、三甲胺 [$(\text{CH}_3)_3\text{N}$]、苯乙烯 (AR-CH=CH_2)。其中, 有 5 种污染物含硫气体。

H_2S 是具有臭鸡蛋味的恶臭气体, 低浓度时, 它能引起眼炎、眼部分泌物增多, 角膜浑浊畏光, 易发生气管炎、咳嗽甚至咽部水肿; 如长期吸入硫化氢会导致人体质变弱、抵抗力下降, 易发生肠炎、心脏衰弱、神经紊乱、多发性神经炎等。

国内的一些垃圾填埋场正逐渐被居民区包围, 而填埋场造成的恶臭污染范围一般在 2.0 km 的区间内, 在不利的逆温条件下恶臭范围可达 6.0 km 以上^[5]。我国 329 个城市生活垃圾处理场的调查结果表明, 主要的含硫恶臭气体为 H_2S , 各填埋场的无组织排放废气中 H_2S 的超标率为 7.6%, 超标倍数为 0.5~24^[6]。为了进一步认识硫化氢的迁移转化规律, 并且最终达到控制垃圾卫生填埋场恶臭气体的目的, 研究它在填埋场的产生和变化机制成为当今环境领域的重要课题。

1 监测与分析

1.1 监测现场

阿苏卫垃圾卫生填埋场地处北京昌平小汤山镇西南 3 km, 于 1994 年 12 月正式投入运行, 日填埋垃圾 2000 t,

使用年限 20 a 以上。填埋场占地 63 hm^2 , 填埋区共 40 hm^2 , 分为一期和二期两部分。一期占地 26 hm^2 , 现正在使用, 已填埋距地面高度 12 m, 地面以下 4 m; 2003 年 3 月沼气集中收集工程改造完毕。二期占地 14 hm^2 , 尚未投入使用。垃圾主要来自东城区、西城区、海淀区、小汤山、百善镇。

1.2 监测内容与点位工况

1.2.1 沼气改造工程前期点位布置

选择 2001 年监测, 选定沼气排放管 F3、G6, 相邻排放管间距 50 m, 点位布置图如图 1(a)所示。

1.2.2 沼气改造工程后期点位布置

选择 2003 年 4 月~7 月连续监测, 沿填埋区沼气收集管选择采样监测点, 分别为 J3、J4、H4、H5, 其中, J3、J4 间距 50 m; J4、H4 间距 200 m; 渗滤液收集井处监测点位为填埋区东北侧渗滤液收集井, 点位布置图如图 1(b)所示。

1.2.3 各点位填埋工程概况

填埋过程概况如图 2 所示, 整个工程从地面下 4 m 处填埋, 至 2003 年 7 月已达到地面上 12 m。2001 年 G6、F3 水位高度分别为地面上 2 m、3 m; 2003 年 H4、H5 水位高度为地面上 7 m; 2003 年 H4、H5 水位高度为地面上 4 m。

2 结果与讨论

1.3 监测项目

水面蒸发量 (mm); 气温 (°C); 填埋场内部温度 (°C); CH_4 体积分数 (%); H_2S 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

1.4 分析方法

1.4.1 主要监测分析仪器

SP-3420 气相色谱分析仪, 北京分析仪器厂; COSMOS XP-302 E 型气体监测仪 (沼气工程改造前期), 日本; multiwarn, SP 8314040 型气体监测仪 (沼气工程改造的后

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划重大项目 (2002BA516A03)

作者简介: 纪华 (1978 -), 男, 硕士, 主要研究方向环境污染化学。

*通讯作者: E-mail: xialj@cau.edu.cn

收稿日期: 2003-10-10

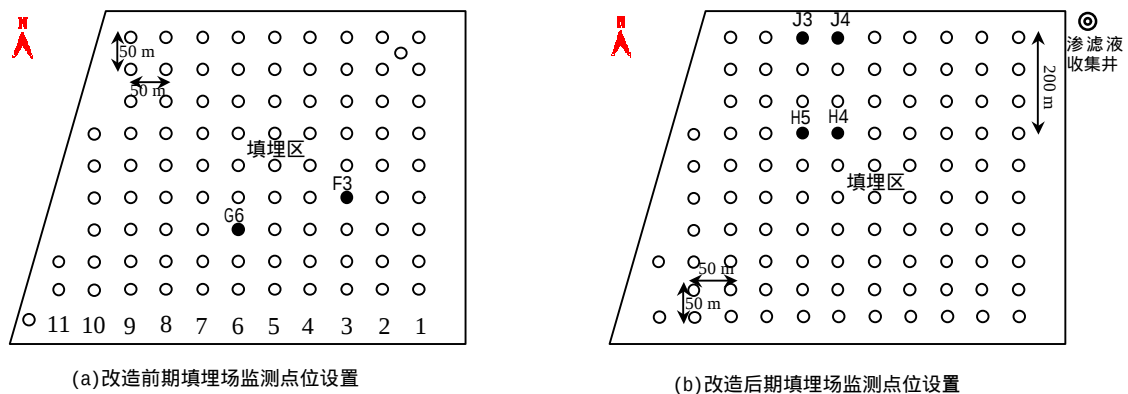


图 1 沼气改造工程前期、后期监测点位设置

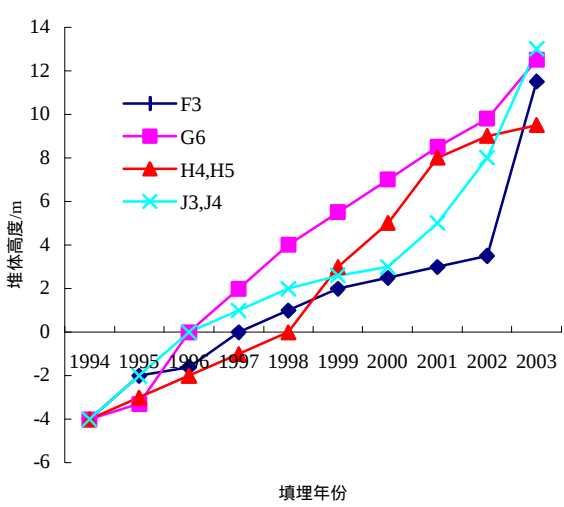


图 2 各点位填埋过程示意

2.1 沼气改造工程前期 H₂S 变化

2001 年选取填埋区 F3、G6 两个垂直型沼气排放管监测 H₂S 气体，排放管直接取气分析。结果如图 3 所示。

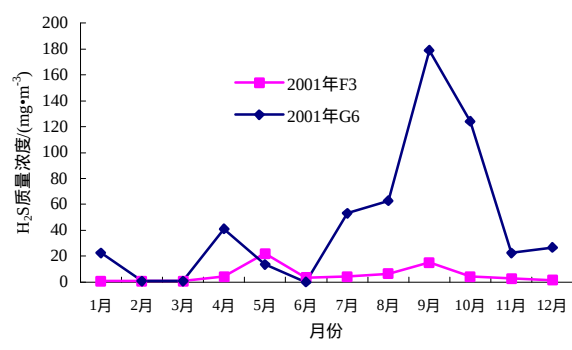


图 3 F3、G6 排气管气体变化

期)，德国；TL 型温度传感器；聚四氟乙烯采气袋（2 L），化工部光明研究所。

1.4.2 分析方法与条件

- (1) CH₄：气相色谱法。操作条件：载气 N₂，30 ml/min；进样口温度，160；检测器温度，180（TCD 热导检测器）；柱温，220；六通阀进样器，10 μl；填充柱，1.0 m × 2.8 mm。
- (2) H₂S：气体监测仪。
- (3) 填埋场内部温度：TL 型温度传感器。
- (4) 垃圾成分分析：四分法取样；风干后，105 烘干分析。

从图 3 可知，G6 排气管 H₂S 气体排放浓度随季度变化较为显著，H₂S 气体峰值出现在第 3 季度的 9 月。F3 排气管 H₂S 气体排放浓度变化平缓，平均为 5.48 mg/m³。从图 2 可知，由于 G6 地区 2001 年 1~12 月新鲜垃圾填入总高度为 2 m，1994~2000 年填入速率约 2 m/a；而 F3 地区 2001 年新鲜垃圾填入厚度为 0.5 m，此前几年的填埋量也较为平均，但只有 G6 地区填入高度的 1/4。从表 1 可以看出新鲜垃圾夏季和秋季的可农用部分占 26.84%，冬季和春季的可农用部分占 32.13%；从表 2 可以看出陈垃圾的可农用季的可农部分仅占 3.09%，因此 F3 地区 H₂S 气体变化较为平缓。

新鲜垃圾可农用部分夏季、秋季小于冬季、春季，而

表 1 阿苏卫 2001~2003 年新鲜垃圾平均组成（干基）

物质成分	可农用部分				可回收部分			残余物			
	食物	纸类	木头	树叶	塑料	玻璃	金属	织物	砖石	电池	其他
夏、秋季	9.6	10.36	6.05	0.83	31.79	3.83	0.56	3.53	10.78	0.15	22.52
冬、春季	20.5	8.12	3.51	0	20.64	4.44	0.96	4.81	7.99	0	29.03

表 2 阿苏卫 1994~2000 年陈垃圾平均组成（干基）

物质成分	可农用部分				可回收部分			残余物			
	食物	纸类	木头	树叶	塑料	玻璃	金属	织物	砖石	电池	其他
陈垃圾	0.35	0.17	2.57	0	13.82	1.40	0.6	2.03	4.75	0.05	74.26

H_2S 气体变化在夏季和秋季最为显著。这是由于我国北方地区垃圾组成受季节影响明显,秋季、夏季蔬菜和水果消耗量大,尤其夏季主要以西瓜等含水率很高的有机垃圾为主;而冬季、春季垃圾的含水率相对较低。1996~2001 年阿苏卫填埋场新鲜生活垃圾含水率变化,如表 3 所示。

表 3 阿苏卫新鲜生活垃圾含水率

月 份	1~3 月	4~6 月	7~9 月	10~12 月
$w(\text{水分})/\%$	34.07	38.22	52.66	46.8
	± 2.75	± 5.63	± 3.41	± 3.63

7~9 月新鲜生活垃圾含水率最高,可达 $52.66\% \pm 3.41\%$,同时 H_2S 气体浓度达到峰值;而 1~3 月含水率降到最低,为 $34.07\% \pm 2.75\%$,相应的 H_2S 气体浓度最低。 H_2S 气体变化趋势与含水率总体变化趋势相一致。

因此,G6 排气管出现 H_2S 气体变化随季节变化较为显著的原因与垃圾自身含水率有关。

2.2 沼气改造工程后期 H_2S 变化

填埋区共选取 J3、J4、H4、H5 等 4 个垂直型沼气收集管监测 H_2S 气体。 H_2S 取气口直接取气分析; CH_4 采用采气袋取气,气相色谱分析。

(1) J4 收集管 CH_4 、 H_2S 变化如图 4(a) 所示。J4 沼气收集管 5 月 10 日前处于排空状态,于 5 月 10 日封闭,甲烷体积分数随即达到 63.0%, H_2S 质量浓度大于 140 mg/m^3 ,而 6 月 11 日以后, H_2S 质量浓度有明显衰减趋势,含硫垃

圾降解已趋于稳定。

(4) J3、H4、H5 集气管 H_2S 气体监测结果如图 4(b)。H4 和 H5 质量浓度变化基本一致,主要是两者同处于同一填埋单元内,即垃圾的基本组成、水分分布情况、压实密度、覆土层厚度基本一致,图 2 中 2003 年 H4、H5 地区填埋厚度仅为 0.5 m,而从两者总体的变化趋势分析, H_2S 处于稳定的衰减状态;2003 年 J3 地区填埋厚度为 5 m,J3 收集管 H_2S 质量浓度处于显著上升阶段,硫酸盐降解反应处于活跃期。

2.3 东北侧渗滤液收集井 H_2S 变化

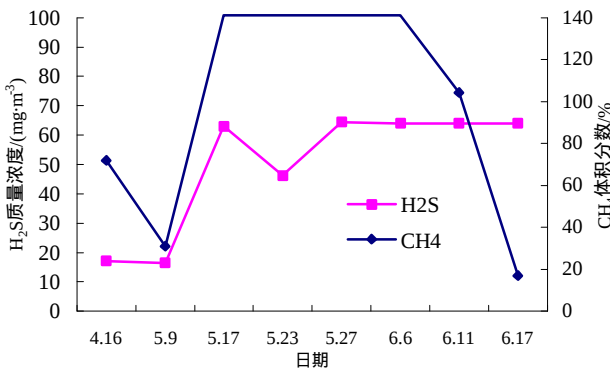
2003 年 6~7 月渗滤液收集井处监测分析数据如图 4(c)、(d) 所示。水位距井口 6.5~7.0 m,监测点位位于液面上 2 m 处;井外设置 1 个参照点,位于井口外上风向 1 m 处。图 4(c)中 H_2S 的浓度变化趋势与水面蒸发量的变化趋势有良好的相关性。图 4(d)中渗滤液收集井处 CH_4 体积分数有逐渐升高的趋势,而渗滤液从垃圾堆体流出后, H_2S 气体分压减小,使渗滤液内溶质易向气相转移,气体解吸释放。

从图 3、图 4(c)、(d) 分析得出,2003 年 7~8 月渗滤液收集井处 H_2S 平均质量浓度为 3.58 mg/m^3 ,填埋区 F3 处 2001 年 7~8 月平均质量浓度为 3.88 mg/m^3 ,高于同期渗滤液收集井处的平均质量浓度,因此,填埋场 H_2S 恶臭气体主要从填埋区释放。

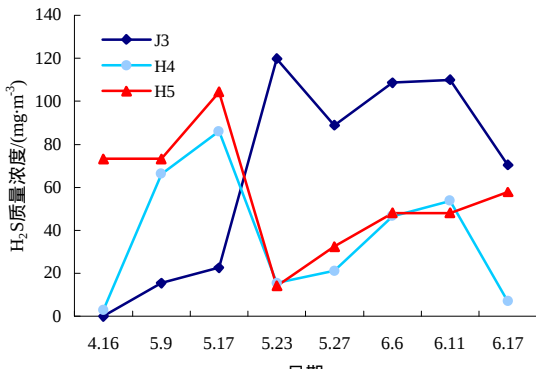
2.4 讨论

下面对 H_2S 气体产生原因进行分析。

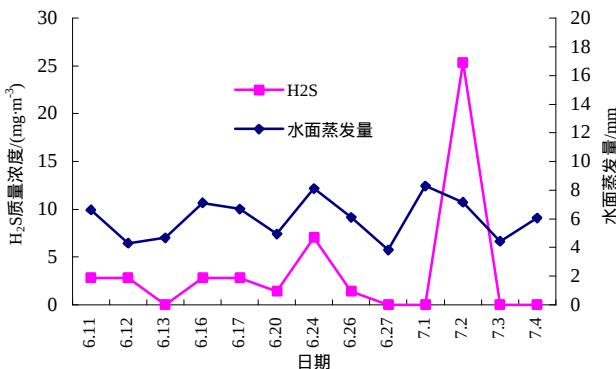
垃圾中包含的各种可降解含硫有机物在微生物的作用



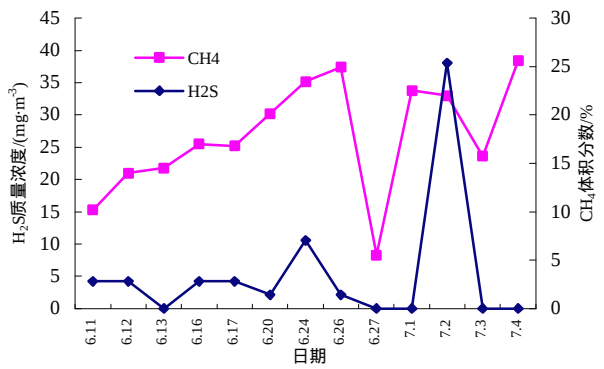
(a) J4 收集管 CH_4 、 H_2S 变化



(b) J3、H4、H5 集气管 H_2S 浓度变化



(c) 渗滤液收集井 H_2S 、蒸发量变化



(d) 渗滤液收集井 H_2S 、 CH_4 变化

图 4 沼气改造工程后期沼气收集管和渗滤液收集井气体变化

下分解为可溶性硫酸盐,我国城市垃圾填埋场的硫酸盐变化范围为 6~2904 mg/L^[7],水解作用为硫酸盐的生成提供了良好场所,之后硫酸盐作为电子受体被硫酸盐厌氧菌降解成硫化物。 H_2S 的产生与硫化物在水体的浓度密切相关^[8]。pH 值与各种形式的硫化物关系如图 5 所示。

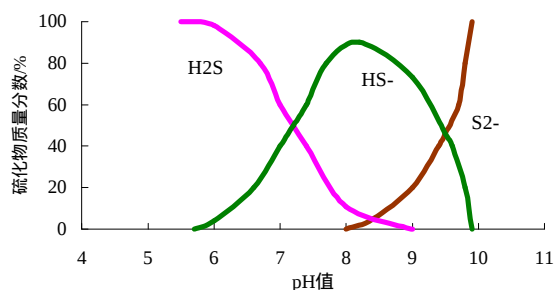
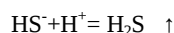


图5 pH对各种硫化物的影响

新鲜垃圾降解过程 pH 值先降低,显示弱酸性,新鲜垃圾降解过程 pH 值先降低,显示弱酸性,之后进一步酸化(pH ≤ 5),再升高(pH 值上升到 7~8),而水解发酵阶段和酸化阶段良好的水溶性和酸性条件为硫化氢气体生成创造了条件,主要反应方程为:



陈垃圾堆体内部 pH 介于 7.8~8.4,硫化物主要以 HS^- 形式存在。填埋区内良好的厌氧环境、水分质量分数 34%~53%、垃圾自身的营养成分,为厌氧微生物的生长提供了合适的碳源、水分和载体,微生物频繁的活动释放出热量,此填埋区垃圾堆体内部温度从表面 27.8 逐渐升高至 42.3 (堆体表面以下 6 m)之后缓慢下降到 41.5 (堆体表面以下 10 m),平均温度可达 38,堆体温度升高, H_2S 气体在水中的溶解度进一步降低,亨利常数增大,使得气体分压减小, H_2S 解析释放。因此,垃圾降解过程的 pH

和堆体内部温度对 H_2S 产生有决定性作用。

3 小结

(1) 北方平原型填埋场填埋区内年新鲜垃圾填入高度为 2 m 时, H_2S 浓度随季度有显著的变化,9 月份达到峰值。

(2) 填埋区 H_2S 气体浓度变化主要与垃圾自身含水率、内部厌氧环境、堆体内部温度等因素有关。而陈垃圾的 H_2S 浓度小于有新鲜垃圾填入时的浓度。

(3) 渗滤液收集井处 H_2S 气体质量浓度变化与水面蒸发量相关,随着水面蒸发量的升高, H_2S 浓度有上升趋势。

(4) 填埋区陈垃圾沼气收集管内 H_2S 气体浓度高于渗滤液提升井处的浓度,填埋场 H_2S 恶臭气体主要在填埋区释放。

(5) 当新鲜垃圾年填埋高度为 2 m 时, H_2S 浓度季节性变化和峰值变化较年填埋高度 0.5 m 时显著,因此,控制填埋区 H_2S 恶臭气体关键在于控制新鲜垃圾的年填埋高度。

参考文献:

- [1] 张荣贤. 恶臭的测定与评价[J]. 化工环保, 1996, 16(5): 269-275.
- [2] DAVOLI E, GANGAIM L, MORSELLI L, et al. Characterization of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS[J]. Chemosphere, 2003, 51: 357-368.
- [3] 吴诗剑. 某污水预处理厂恶臭治理设施的评价[J]. 中国环境监测, 2002, 18(3): 49-52.
- [4] 杨广义. 恶臭的评价[J]. 上海环境科学, 1989, 16(5): 40-42.
- [5] 郑勇, 李梦华. 城市垃圾填埋场浅论[J]. 四川地质学报, 2000, 20(4): 305-306.
- [6] 李国刚, 曹杰山, 汪志国. 城市生活垃圾处理处置的现状与问题[J]. 环境保护, 2002(4): 35-38.
- [7] 王红旗, 鞠建华. 城市环境氮污染防治[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1998: 84.
- [8] MUEZZINOGLU A, SPONZA D, KOKEN I, et al. Hydrogen sulfide and odor control in Izmir Bay[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2000, 123: 245-257.

Changes of the contamination of malodor caused by H_2S from municipal landfill

Ji Hua¹, XIA Li-jiang¹, WANG Jin-an², LIU Xue-jian², DU Wei², DONG Yong-li², LI Guo-xue¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, China Agricultural University, Beijing 100094, China; 2. Asuwei Municipal Landfill, Beijing 100012, China

Abstract: Based on the pollution monitoring during the pre-period and post-period of the methane reformation project in Asuwei municipal landfill, the causes of H_2S and the influence on it were analyzed in the northern plain landfill. The result shows that during the pre-period, when a fresh filled municipal garbage reaches 2 m, H_2S quantity density changed greatly in different quarters, and its peak density of H_2S appearing in September, is 179.1 mg/m³; when a fresh filled municipal garbage is 0.5 m high, H_2S density changes little in different quarters, with its peak 21.8 mg/m³. That is caused by the content of water in different quarters and the height of fresh garbage. At the end of the project (2003-06~2003-07), the trend of H_2S density in leachate collection wells is related to that of the surface evaporation. The changes of H_2S density are decided by the average temperature of 38 inside the garbage and pH in declination process. H_2S mainly emits from the filling area in the landfill. Therefore, it is important to control the height of fresh solid waste in a year in the municipal landfill for controlling the H_2S density and its peak.

Key word: malodor; hydrogen sulfide; sulfate; municipal solid waste; landfill