

臭氧氧化地下水石油污染物的动态模拟试验^{*}

郑安平

田 静

(清华大学环境工程系, 北京 100084) (建设部北京中联环保工程股份有限公司, 北京 100835)

摘要 针对被石油类污染物严重污染的淄博市水源地地下水进行了 O_3 净化技术的动态试验研究, 建立了一套模拟地下水运动的室内装置. 通过在模拟装置中的动态 O_3 化反应表明: O_3 对含水层油污染的处理是有效的, 在污染物浓度 $1-5\text{ mg/L}$ 和 O_3 投加量 45 mg/L 下, 水层表面浮油去除率达 90% . O_3 布气在含水层中部, 对去除上部高浓度污染物有较高的利用率, 污染物也能更有效地去除.

关键词 臭氧氧化, 地下水, 石油污染物, 动态试验研究.

The Dynamic Experiments of Ozone Oxidation for Petrochemical Pollutants in Groundwater

Zheng Anping

Tian Jing

(Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084) (Beijing China-Union Eng. C.O., Ltd.)

Abstract In this paper, the results from dynamic experiments on ozone oxidation have been obtained for the mitigation measures of Zibo City, where groundwater has been seriously polluted by petrochemical pollutants. The dynamic experiments were conducted in an indoor system, which was particularly built to simulate the behavior of the groundwater on site. The results indicated that ozone has a high removal efficiency on petrochemical pollutants. When pollutant concentration was in the range of $1-5\text{ mg/L}$ and ozone dose was 45 mg/L , the removal rate of the petrochemical pollutants in the water surface reached 90% . It was also found that ozone released in the middle height of the water bearing layer has a better efficiency for the removal of the high concentration of pollutants in the upper layer.

Keywords ozone oxidation, groundwater, petrochemical pollutants, dynamic experiments.

Vouillamoz 等人报道了被垃圾填埋场污染地下水的治理^[1], Abdulaaly 等人报道了沙特阿拉伯采用反渗透法进行地下水除盐制取饮用水^[2], Acharya 等人报道了危险废物填埋场附近地下水的处理^[3]. 这些方法都是将地下水抽至地面污水处理厂进行净化处理, 很少有直接在地下进行治理的报道. 当前国内地下水污染工作还仅限于对污染现状的监测和评价, 至于治理已污染地下水工作尚无先例. 山东省淄博市地下水油类污染由于其复杂的污染物质成分及岩溶裂隙地下水系统给治理研究造成了相当大的困难, 国内外无先例可循. 笔者在实验室内建立了一套模拟地下水运动的装置, 针对被

油类污染物严重污染的地下水进行了 O_3 净化技术的动态试验研究.

本动态试验的目的是, 在考虑地下水流动的条件下, 选择适当介质, 建立地下水流动及污染的模拟装置, 并在此装置上进行臭氧化作用, 从而解决石油类污染物在介质中的水平及垂向扩散分布规律; 一定地下水流速条件下, 臭氧投放量, 投加方式对处理效果的影响. 为石灰岩地区石油类型地下水污染治理提供可靠的治理技

^{*} 国家“八五”科技攻关课题(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period): 85-908-02-05

郑安平: 男, 26岁, 工学博士生

收稿日期: 1997-06-18

术,进一步为将来现场应用臭氧氧化法治理地下水中的油污染提供必要的理论依据和基础数据.

1 动态试验

1.1 动态试验装置的设计

图1是模拟装置的立面图.动态试验模拟装置是一个 $240\times 50\times 90\text{cm}^3$ 的聚乙烯板槽,其中包括进水区、出水区和充填介质3个部分.进水区和出水区均采用穿孔花墙布水,以保证进水和出水在充填介质中的均匀分布.充填介质为石灰岩碎石,粒径 $0.5\sim 1.0\text{cm}$,比重 $2.31\text{kg}/\text{cm}^3$,介质孔隙度为 0.45 ,渗透系数为 $450\text{m}/\text{d}$,以此模拟该市地下石灰岩.

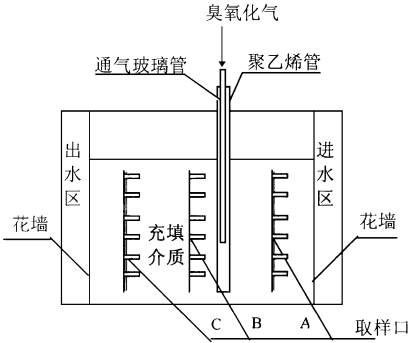


图1 模拟装置立面图

- A 取样口, 从上至下1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6
- B 取样口, 从上至下2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5, 2-6
- C 取样口, 从上至下3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6

在板槽的外壁有取样口.取样口共分3排,每排竖向6个,可以检测不同深度处的油浓度,反映不同深度处的处理效果.这6个竖向分布取样口间距为 10cm .

臭氧布气装置设在第1排和第2排取样口之间,距第2排取样口距离为 20cm .试验中以第2排取样口模拟现场试验中的观测井.臭氧布气装置是1根内径为 30mm 的聚乙烯管,管下部壁面均匀布孔,孔径 0.5mm .臭氧发生器产生的臭氧化气体通过1根内径 8mm 的玻璃管通入该聚乙烯管,调节玻璃管在聚乙烯管中的上下位置,可以达到不同布气方式.一种是臭氧化气投加在充填介质含水层下部;另一种投加在含水

层中上部.臭氧化气随着水流动不断氧化去除水中的有机物,经一定时间后处理过的水流到第2排取样口.经取样后,检测其中油的浓度,计算其去除率.这样的试验过程大体上能够反映野外现场处理的真实情况.

1.2 动态试验流程

图2是动态试验流程图.其中所示聚乙烯槽为俯视图.氧气由氧气瓶经干燥器进入臭氧发生器,在高压电场作用下产生臭氧化气.臭氧化气经发生器引出后分成2路,一路经过吸收瓶和湿式煤气表测臭氧浓度,一路经气体流量计和气体扩散管进入到含水介质中,水和气在流动状态下进行接触反应.

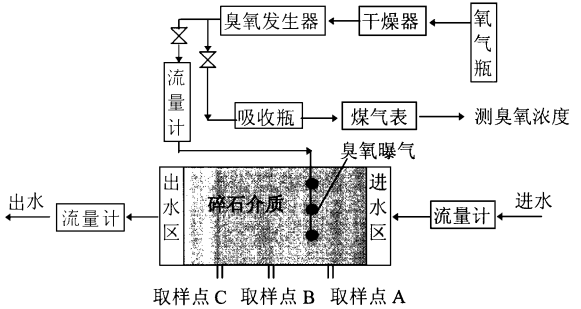


图2 臭氧氧化动态模拟试验流程图

2 污染物在地下水中分布状态的试验研究

工作区地下含水层为岩溶裂隙含水层,模拟介质为石灰岩碎石,试验已经证实石灰岩表面都是中孔和大孔,因此对污染物质的吸附量不大,本研究工作中为简化起见,忽略不计.

污染物在地下水中运移时产生对流-弥散和扩散作用,本试验设计的污染源是与地下水流向正交的水平线源,为使模型简化,本研究只需考虑污染物沿水流方向和沿含水层厚度方向的弥散作用而引起的污染物分布.

为模拟这种分布规律,在模拟介质含水层中试验.在介质中水流是从进水区流向出水区,污染物从进水区上方投加,与水充分混匀.

用自来水模拟地下水流,流速设计则依据该市地下水实际流速($5\sim 10\text{m}/\text{d}$),从进水区通过布水花墙均匀分布在含水层断面,并通过流

量计分别控制流速为5m/d和10m/d. 污染物通过一个位于含水层介质上方的与水流动方向垂直放置的三角堰均匀投加在整个含水层断面上, 构成一个水平线源. 在不同时刻, 同时在3排取样口取样, 测定油浓度, 将结果绘制为等浓度曲线, 见图3和4. 由图可以看出, 污染物主要分布在含水层上部, 对于流速大的情况污染物扩散得更快些.

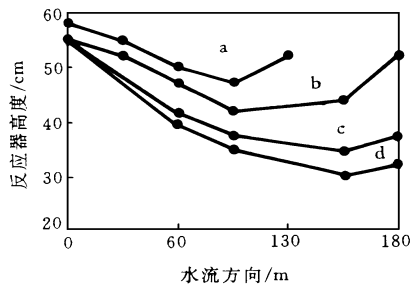


图3 污染物分布等浓度曲线($v=5\text{m/d}$, $t=210\text{min}$)
a. 1.2mg/L b. 0.9mg/L c. 0.5mg/L d. 0.3mg/L

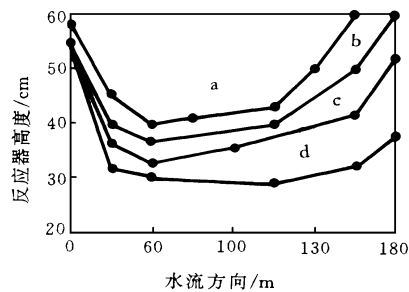


图4 污染物分布等浓度曲线($v=10\text{m/d}$, $t=210\text{min}$)
a. 1.2mg/L b. 0.7mg/L c. 0.5mg/L d. 0.3mg/L

3 臭氧在模拟装置中的动态试验

3.1 试验条件的选择

(1) pH 值 工作区水源地的地下水是裂隙岩溶水, 地下水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, 是中性或弱碱性重碳酸盐型. 静态试验已证实, 中性或碱性条件对臭氧氧化当地石油污染水是非常有效的. 因此可以不调节 pH 值.

(2) 流速 动态试验中最重要的影响因素是流速. 试验流速以研究区地下水的实际流速为依据(5–10m/d), 但考虑到在治理过程中要采用人工流场, 因此试验流速将进行适当扩展.

本试验选择3种流速, 即5m/d、10m/d和15m/d.

(3) 臭氧投加方式 通过调节布气管深入到含水层介质中的深度来控制不同的臭氧投加方式. 一种是将布气管深入到含水层底部, 在底部曝气; 另一种是将布气管布置在含水层中上部曝气. 之所以要采用不同的臭氧投加方式, 是因为试验证实污染物主要分布在含水层中上部, 采用不同的臭氧投加方式研究其对去除率的影响.

(4) 污染物投加方式 本试验采用2种污染物投加方式. 一种是在进水区将污染物与水充分混合后, 污染物以均匀浓度随水通过布水花墙, 均匀分布在整個含水层深度上; 另一种是将污染物通过放置在含水层介质上方与水流方向垂直的三角堰投加到水中. 这与做等浓度曲线试验时的方式一致, 该试验表明此时污染物大部分分布在含水层上部.

(5) 接触时间 据静态试验结果可知, 接触时间5–10min 最佳, 本试验设计装置中第二排取样口距臭氧布气管20cm, 根据试验流速计算, 在臭氧布气管位置的污染水流至取样口至多需要58min(按流速5m/d 计算). 本试验根据不同流速来选择不同的接触时间.

3.2 试验及结果分析

表1总结了7次动态试验的条件. 表2是具体的动态试验的结果.

由试验1可以看出, 在含水层上部油的去除率明显高于下部, 说明即使是臭氧投加在含水层介质的底部, 臭氧化气随水流动过程中上升, 在含水层上部臭氧浓度高于下部, 从而上部污染物的去除效果好. 和试验1比较, 试验2的臭氧投加量降低, 含水层上部污染物的去除率却升高, 说明由于臭氧投加位置的改变, 使得介质上部水中臭氧浓度提高, 从而提高了上部污染物去除率, 而下部污染物去除率呈下降趋势. 试验3和试验4是在试验2的基础上, 加大臭氧投加量进行的2组试验. 由试验结果可知, 加大臭氧投加量, 去除率提高很快, 当臭氧投加量达到45mg/L 时, 取样点2-1处去除率达到90%.

表1 动态试验条件

试验次序	流速 / m•d ⁻¹	臭氧投加方式	污染物分布方式	臭氧投加量 / mg•L ⁻¹	污染物初始 浓度/ mg•L ⁻¹	接触时间 / min
1	10	介质底部	均匀分布	10	4.5	30
2	10	介质中上部	均匀分布	8	4.9	30
3	10	介质中上部	均匀分布	20	4.0	30
4	10	介质中上部	均匀分布	45	3.0	30
5	10	介质中上部	含水层中上部	40	各点不同	30
6	5	介质中上部	含水层中上部	45	各点不同	60
7	15	介质中上部	含水层中上部	45	各点不同	20

表2 动态试验结果 / mg•L⁻¹

项目	试验次序和取样点																				
	1			2			3			4			5			6			7		
	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3
初始浓度	4.5	4.5	4.5	4.9	4.9	4.9	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	2.60	0.96	0.065	4.0	1.27	0.09	3.80	0.07	0.023
剩余浓度	2.03	2.38	2.88	1.73	2.90	3.60	0.80	1.76	2.08	0.29	0.98	0.97	0.14	0.54	0.050	0.16	0.01	0.07	0.38	0.04	0.018
去除率/ %	55	47	36	65	41	27	80	56	48	90	67	68	95	44	23	96	99	22	90	43	22

试验1—4都是针对污染物均匀分布在含水层深度上的. 试验5—7则是污染物主要分布在含水层中上部. 这种分布方式更接近实际污染物进入地下含水层的方式. 试验5的结果表明, 由于污染物在含水层上部的浓度高, 臭氧主要投加在上部, 致使上部取样点2-1处去除率高达94%. 而下部污染物浓度本来就极低, 虽去除率不高, 但剩余浓度也能达到0.5mg/L 左右.

试验6和7改变了地下水流速, 分别为5m/d 和15m/d. 由结果可知, 在相同臭氧投加量情况下, 水流慢, 去除率高, 说明流速慢, 水和臭氧接触时间长, 水中臭氧浓度高, 臭氧利用率高, 因而去除率高.

4 结论和建议

(1) 臭氧氧化反应对去除含水层中油污染物是有效的, 加入适当臭氧, 可以使含水层表面浮油达到90% 的去除率(污染物浓度1—5mg/L, 臭氧投加量45mg/L).

(2) 臭氧投加在含水层中部, 能有效地去除

含水层上部的高浓度的污染物, 含水层下部污染物浓度也能降到相当低的值.

(3) 对于地下水水流速度比较慢的情况, 由于臭氧与含水层介质的良好接触, 因而可以在保证相同处理效果的情况下, 降低臭氧投加量.

(4) 室内动态模拟试验要能准确地反映现场治理情况是很困难的. 现场情况复杂多变, 需要考虑的因素很多. 在实际治理中, 要考虑井间距离和臭氧尾气等问题^[4,5].

参 考 文 献

1 Vouillamoz R, Steinmann B, Vonguntent-H. Results of an Active 4-Year Groundwater Treatment Project. CHIM IA, 1995, **49**(12): 495- 500

2 Alabdulaziz A I, Chammem A A. Kacst Mobile Drinking-Water Treatment-Plant for Research·Desalination, 1994, **198**(1- 3): 71- 82

3 Acharya P, Ives PJ. Incineration at Bayou Bonfouca Remediation Project. Journal of the Air & Waste Management Association, 1994, **44**(10): 1195- 1203

4 周明耀编. 环境有机污染与致癌物质. 成都: 四川大学出版社, 1992

5 许建华编著. 水的特种处理. 上海: 同济大学出版社, 1993