

垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术

董军, 赵勇胜*, 赵晓波, 王蕾, 肖艳波, 赵喆(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 以被垃圾渗滤液污染的地下水为研究对象, 分别用零价铁、零价铁和活性炭、零价铁和沸石的混合物作为反应介质, 设计了 3 种地下可渗透反应器 (PRB), 分别为反应器 A、B 和 C, 对 PRB 技术治理污染地下水的可行性和有效性进行实验模拟研究。反应器的设计充分考虑了反应器的渗透能力与周围地层介质渗透能力的关系。实验结果表明: 反应器 A、B、C 对 COD 的去除率分别达到 80%、90%、70% 以上, BOD_5/COD 值由 0.32 分别升高至 0.781、0.728、0.716, 总氮从 50 mg/L 都降到 10 mg/L 以下, NH_4^+ 的去除率达到 78%~91%。反应器 C 中的沸石对重金属和硬度表现出良好的去除效果, 其中 Mn、Zn 离子和硬度的去除率分别达到 90%、80% 和 81%, 说明 PRB 技术治理渗滤液污染的地下水是可行的。

关键词: PRB; 渗滤液; 零价铁; 活性炭; 原位处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0151

PRB Technology in Situ Remediation of Groundwater Polluted by Landfill Leachate

Dong Jun, Zhao Yongsheng, Zhao Xiaobo, Wang Lei, Xiao Yanbo, Zhao Zhe (College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: In this paper three reaction media zero valent iron (ZVI), a mixture of ZVI and activated carbon, a mixture of the ZVI and zeolites were used to design three kinds of permeable reactive barrier (PRB), viz. reactors A, B and C and to study the feasibility and the efficiency of the PRB technology in the remediation of leachate-polluted groundwater. The designs of the reactors took into account the relation of the permeability of the reactor with the permeability of the aquifer. The results indicated that the COD removal ratios of the reactor A, B and C were more than 80%, 90% and 70% respectively and the value of the BOD_5/COD increased from 0.32 up to 0.781, 0.728, 0.716 respectively. Total nitrogen decreased from 50 mg/L to less than 10 mg/L and the removal ratio of the ammonium ranged from 78%~91%. Zeolites of the reactor C manifested effectiveness in the removal of heavy metals and hardness. The removal ratios of Mn ion, Zn ion and hardness were up to 90%, 80%, 81% respectively. These results indicate that PRB technology is an efficient method for the treatment of leachate-contaminated groundwater.

Key words: PRB; leachate; ZVI; activated carbon; in-situ remediation

随着工农业的发展, 土壤和地下水污染已经成为当今世界突出的环境问题之一, 保护地下水资源和治理污染的地下水已刻不容缓。在经济发达的西方国家, 通常采用抽出-处理法 (Pump and Treat)、生物修复等^[1]方法对污染地下水进行治理, 但这些方法具有建造、运行、管理成本高、运行周期长、耗能大等缺点, 因此, 近几年来各国的专家学者都在研究开发更加经济有效的处理方法来代替这些传统的方法, 同时也取得了一些可喜的成果, 其中在含水层中安装可渗透反应器 (permeable reactive barrier, PRB) 是最具有发展潜力的一种方法^[2]。早在

1982 年, 这种方法由美国环保局 (EPA) 提出, 但是一直没有进行深入地研究, 直到 1989 年, 这种方法首先在加拿大滑铁卢大学得到了深入地发展。自此之后, 在实验的基础上, 在加拿大 Borden 等地建立了完整的 PRB 系统。1998 年, 通过对世界各国的 500 个工程的研究证明这种技术的可行性和其广阔的应用前景^[3]。

根据美国环保局 (EPA) 的定义“PRB”是一

基金项目: 国家教委优秀年轻教师基金; 吉林省杰出青年科学研究计划

作者简介: 董军 (1976~), 男, 硕士生, 环境工程专业, 主要从事水、土壤污染控制与治理研究。

收稿日期: 2002-08-18; 修订日期: 2002-10-20

* 通讯联系人 e-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn.

个填充有活性反应材料的被动反应区,当污染地下水通过时污染物能被降解或固定.污染物靠自然水力传输通过预先设计好的介质时,溶解的有机物、金属、核素等污染物被降解、吸附、沉淀或去除.屏障中含有降解挥发性有机物的还原剂,固定金属的络(螯)合剂,微生物生长繁殖所需要的营养物和氧气用以增强生物处理或其它试剂^[4].

我国在这项技术上的研究还处于起步阶段.作为发展中国家,在经济实力并不富裕的情况下,进行地下水污染的治理,PRB技术是可行的办法之一.

1 实验原理、设备及实验方法

1.1 实验原理

(1) 利用零价铁的还原性,它可将难生物降解或不可生物降解的有机物[如卤代烃类象三氯乙烯(TCE)等]还原为可生物降解或易生物降解的简单有机物.

(2) 活性炭的吸附去除作用.

(3) 沸石的吸附和离子交换特性.

1.2 实验目的

通过3个添加不同反应介质的反应器来对各种介质去除污染物的效果进行对比研究,从而总结出各种介质的优缺点.

1.3 实验设备

实验为A、B、C3个有机玻璃反应器,总长度60cm,内径8cm.具体实验装置如图1所示.

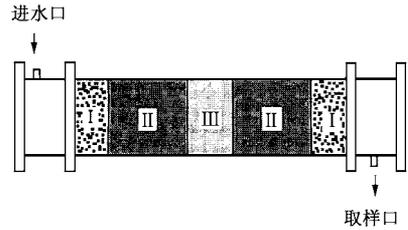


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment

图中I为6cm厚的石英砂层,粒径为0.5~1.0mm,起过滤、缓冲和保护作用;II为模拟含水层,由粒径小于0.25mm的砂组成,厚度为10cm;III为反应器,厚度为8cm,是本实验的主体部分,详见表1.

表1 反应器A、B和C配置

Table 1 Configurations of reactors A, B and C

反应器	组成	粒径/mm	百分含量/%
反应器 A	砂	0.25~0.5	40
	Fe ⁰	<0.25	60
反应器 B	砂	0.25~0.5	34.78
	Fe ⁰	<0.25	43.48
	活性炭	0.5~1.0	21.74
反应器 C	砂	0.25~0.5	40
	Fe ⁰	<0.25	40
	沸石	0.5~13.0	20

1.4 实验样品

实验用原水为垃圾渗滤液,取长春市石碑岭垃圾场新鲜生活垃圾进行浸泡而成,其特性见表2.

表2 垃圾浸泡液特性/mg·L⁻¹

Table 2 Properties of landfill leachate/mg·L⁻¹

项目	COD	BOD ₅	pH	硬度	Mn	Zn	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
浓度	1000.6	320.19	7.65	502.8	60.89	70.35	200.15	48.24	15.3	45.41

1.5 实验方法

在整个实验过程中,水的渗流速度控制在45~85cm/d之间,反应器A、B、C中反应介质(III)的渗透系数为含水层(II)的1.5~2.5倍.在取样口进行系列取样,对COD、BOD、NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺、Zn、Mn、电导率等指标进行监测分析.

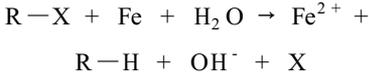
2 实验结果及分析

图2至图10分别是COD、BOD₅/COD、Mn、Zn、NO₃⁻、NH₄⁺、总氮、电导率、硬度和pH的变化曲线.图中横坐标,W/S为累计出水量(W)与柱内反应器介质总质量(S)的比,随实验时间的进行W/S值不断增大.

2.1 反应器介质对有机物的去除

各反应器对 COD 的去除效果如图 2 所示,分析其可能的原因有以下几点:

(1) 各反应器中都含有一定量的 Fe⁰,它对 COD 的去除是通过还原作用将难生物降解或不可生物降解的有机物转化为易生物降解的简单有机物,对其复杂结构起破坏作用.如对卤代烃的反应^[6]:



(其中 R 代表烃基, X 代表卤素)

经过 Fe⁰ 的反应以后,有机污染物可在反应器的其它部位发生生物降解等作用,使 COD 降低.由图 11 可以看出,各柱的 pH 值均在 7.1 ~ 7.7 之间,这为微生物的生长繁殖创造了一个有利条件.另外,Fe⁰ 本身也具有一定的吸附作用,可以降低部分 COD.

(2) 活性炭本身是一种很强的有机物吸附剂,对大分子的芳香溶剂类(如苯,甲苯,硝基苯),分子量不大的腐殖质等有很高的吸附去除率^[7].而对于高分子有机物如胶体,大分子的腐殖质等,虽然由于“空间位阻”,活性炭难以吸附去除,但有 Fe⁰ 的存在,通过其还原作用将这些大分子复杂的有机物转化为易生物降解的简单有机物.这样,在活性炭和 Fe⁰ 的共同作用下使得反应器 B 的去除效果明显好于反应器 A 和 C.对于沸石,它对重金属的吸附作用比较明显,但对有机物的去除没有太大的影响.因此从整体上看,反应器 C 的效果不如反应器 A 和 B 好.

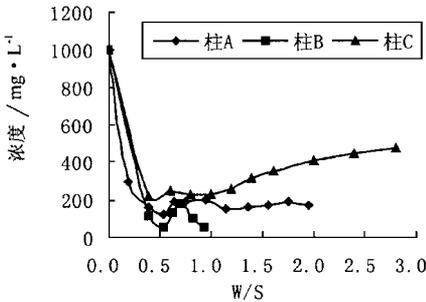


图 2 各柱 COD 变化曲线图

Fig. 2 Graphs of COD of different columns

能的一个重要指标.在实验中浸泡液的 BOD₅/COD 值为 0.32,经过反应器后,A、B、C 各反应器的 BOD₅/COD 值(如图 3)分别平均升高至 0.781、0.728、0.716.而对应反应器 Fe⁰ 的配比分别为 60%、43.48%和 40%,这说明 Fe⁰ 的配比直接影响着难生物降解和不可生物降解有机物向可生物降解有机物的转化.比例越大,转化性能就越好.随着时间的推移,由于部分 Fe⁰ 的失效使得 BOD₅/COD 的值开始下降.

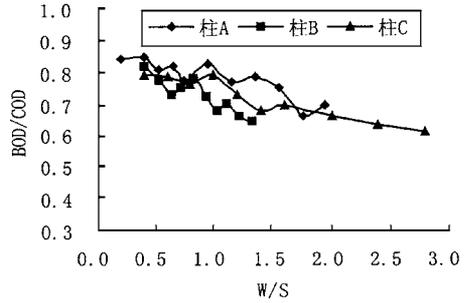


图 3 各柱 BOD/COD 值变化曲线

Fig. 3 Graphs of BOD/COD of different columns

2.2 反应器介质对重金属的去除

从图 4 和图 5 来看,反应器 A 和 B 对重金属的去除效果不是很理想,一开始虽然有较大幅度的减小,但很快就回升了,这主要是因为刚开始时含水层对重金属的吸附拦截作用,当含水层的吸附容量达到饱和时,就开始回升,而且很不稳定,易受实验条件和周围环境的影响,如温度,渗透速度等.因此,在本实验中反应器 A 和 B 中的介质对重金属的去除效果不佳,而反应器 C 则不然,由于有沸石的存在,对重金属的去除效果很好.因为沸石是一族架状构造含水铝硅酸盐,具有内表面积大、多孔穴的特点以及

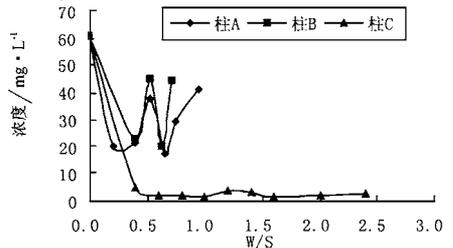


图 4 各柱 Mn 离子变化曲线

Fig. 4 Graphs of Mn ion of different columns

BOD₅/COD 是衡量有机物可生物降解性

很强的吸附能力和离子交换能力.因此,反应器 C 对重金属的去除表现出了很好的效果.

2.3 反应器介质对氮的去除

2.3.1 硝酸根的变化分析

由图 6 可以看出 3 个反应器对 NO₃⁻ 的去除效果都很好,具体作用有:

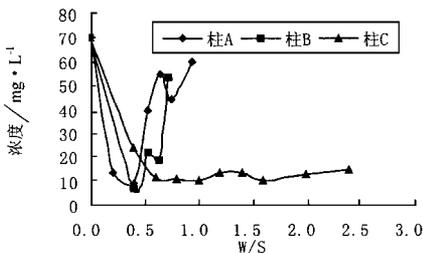


图 5 各柱 Zn 离子变化曲线

Fig.5 Graphs of Zn ion of different columns

(1) 氧化还原作用 由于 Fe⁰ 有很强的还原性,能够提供电子,NO₃⁻ 可能的转化反应式如下^[5]:

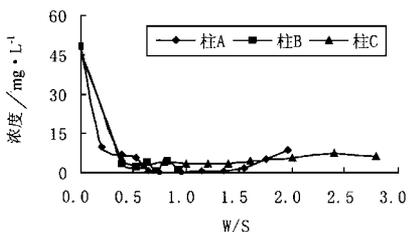
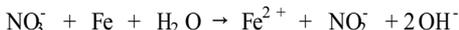
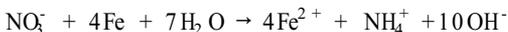
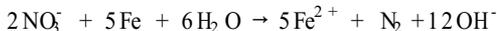
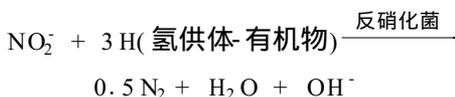


图 6 各柱硝酸根变化曲线

Fig.6 Graphs of nitrate of different columns

(2) 生物反硝化作用 由于反应器内始终处于厌氧还原状态,可以有生物反硝化脱氮作用的存在,用下式表示^[8]:



2.3.2 氨离子变化分析

由图 7 可以看出,3 个反应器对氨离子均有很好的去除效果,可能主要由以下原因引起:

(1) 离子吸附和交换作用 无论是 Fe⁰、活性炭还是沸石都有很好的吸附作用,对铵离子具有一定的吸附去除作用.由图 9 可以看出,反应器 C 的电导率要比反应器 A、B 的大,说明沸石的离子交换能力较强.当 pH=6~7 时,室温条件下对水体中氨氮有很好的去除效果^[9,10].

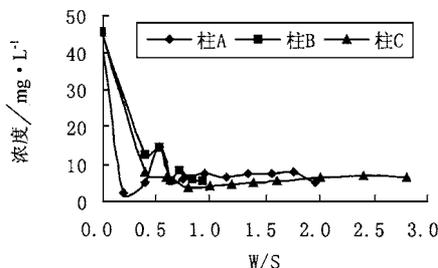
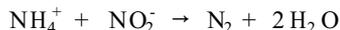


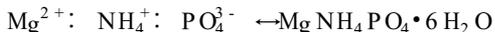
图 7 各柱铵离子变化曲线

Fig.7 Graphs of ammonium ion of different columns

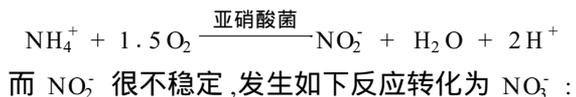
(2) 氨氮厌氧生物氧化 这种作用是微生物在厌氧条件下,以 NH₄⁺ 为电子供体,以 NO₃⁻ 或 NO₂⁻ 为电子受体,将氨氮和硝态氮转变成 N₂,其反应式为^[11]:

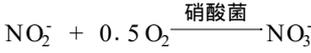


(3) 化学沉淀 水中存在一定量的 Mg²⁺, PO₄³⁻,因此可以生成磷酸铵镁沉淀(磷酸铵镁 MgNH₄PO₄·6H₂O 在 0℃ 时的溶解度仅有 0.023g/100mL),去除一定量的铵离子.其生成反应式为^[12]:



(4) 硝化作用 这一作用不是主要因素,且仅限于开始阶段.在实验一开始,水中含有少量的溶解氧,发生硝化反应,时间相对比较短,可以用下式表示^[8]:





关于总氮的去除取决于 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 的去除,在本实验中 NO_3^- 和 NH_4^+ 都有很好的去除效果,总氮自然去除效果很好(如图 8 所示)。

2.4 反应器介质对硬度的去除

综上所述,整体而言,各反应器对 COD 均有很好的去除效果,3 个反应器的去除率都在 70% 以上,由于各反应器介质的不同,各反应器又有差异,其中反应器 B 平均达到了 90% 以上,反应器 A 达到了 80% 以上。各反应器对重金属(Zn、Mn)和硬度的去除选择性比较强,只有反应器 C 的去除效果比较好,A、B 两反应器的波动比较大,不稳定。

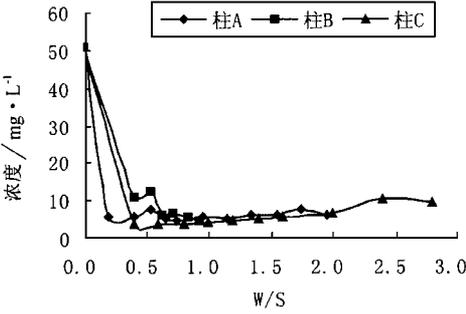


图 8 各柱总氮变化曲线

Fig.8 Graphs of total nitrogen of different columns

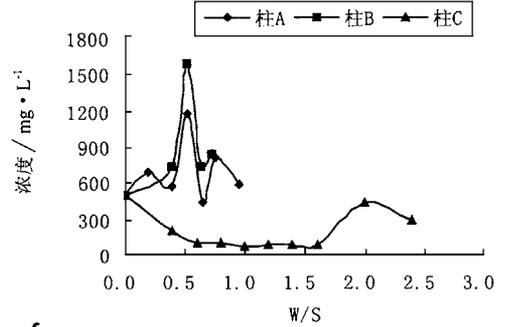


图 10 各柱硬度变化曲线

Fig.10 Graphs of hardness of different columns

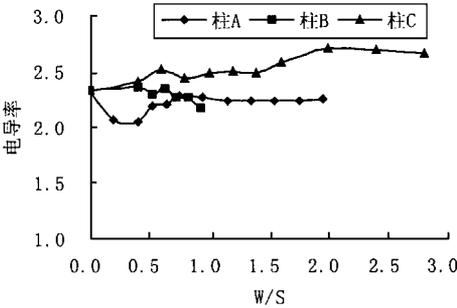


图 9 各柱电导率变化曲线

Fig.9 Graphs of conductivity of different columns

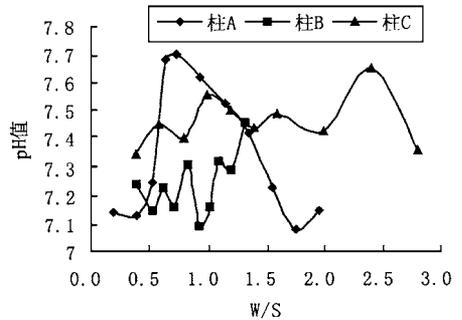


图 11 各柱 pH 变化曲线

Fig.11 Graphs of pH of different columns

如图 10 所示,A、B 2 个反应器的硬度先升高后降低,主要是由于对含水层中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的淋滤作用,使其浓度增大,经过反应器时, Fe^0 和活性炭对硬度均无太大的影响,当含水层中大部分离子被溶于水迁移后,硬度开始降低,而反应器 C 与反应器 A、B 正好相反,是先减小后增大,说明它有较强的降低硬度的能力,因为沸石具有很强的离子吸附交换能力,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子进行了交换,所以它的硬度一直在减小,而当离子交换容量达到饱和时就开始升高。

2.5 反应器介质的选择和存在的问题

从反应器中 3 种不同的介质来看,虽然都有满意的处理效果,但是实验过程中出现的问题也不容忽视。一方面,由于 Fe^0 和活性炭的吸附作用,使得一些有机物滞留在反应器内,容易使微生物繁殖,坏死形成生物堵塞,而在厌氧条件下有机物容易发臭,影响处理效果;另一方面,在厌氧还原环境下,一些 SO_4^{2-} 被还原生成 S_2 , S_2 很容易与各种重金属化合生成溶解度很小的硫化物沉淀,附在 Fe^0 表面,影响反应器

的降解功能,并减小了渗透系数,最终使反应介质完全堵塞,这是需要在实际中解决的问题.

3 结论与建议

(1) PRB 中反应介质的选择要根据地下水污染物的具体性质而定.活性炭的吸附作用对有机物的去除有良好的效果,而沸石的离子交换作用对重金属、三氮、硬度的去除有很好的效果.

(2) Fe^0 通过其氧化还原作用对不可生物降解和难生物降解的有机物向易生物降解的简单有机物的转化有一定的作用,可以增大 BOD_5/COD 的值,增强了有机污染物的可生物降解性.

(3) 反应器的渗透系数也是一个不可忽视的因素,在设计中要注意渗透系数和处理效果之间的优化配置,既要有好的处理效果,又要保证合理的渗透速度.

(4) 采用混合材料作为反应介质时,应做一定的条件试验,确定各组分的最佳配比.既要保证合理的渗透速度,还要保证最佳的处理效果.

参考文献:

- 1 Dennis G Grubb, S M ASCE, Nicholas Sitar. M ASCE. Review of technologies for in-situ cleanup of DNAPLs. *Geoenvironment*, 2000, 1647 ~ 1659.
- 2 D W Blowes, C J Ptacek, J A Cherry, R W Gillham, W D Robertson. Passive remediation of groundwater using in situ treatment curtains. *Geoenvironment*, 2000, 1589 ~ 1605.
- 3 Harald Burmeier. General Overview. NATO/CCMS Pilot Study Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). 1998, 229:1 ~ 2.
- 4 Harald Burmeier. Permeable Treatment Walls — Design, Construction, and Cost. NATO/CCMS Pilot Study Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). 1998, 229:6 ~ 16.
- 5 Franz-Georg Simon, Tamás Meggyes. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. *Land Contamination & Reclamation*, 2000, 8(2):103 ~ 116.
- 6 Oliver Schlicker, Markus Ebert, Margit Fruth, Marcus Weidner, Wolfgang Wust, Address Dahmke. Degradation of TCE with Iron: The Role of Competing Chromate and Nitrate Reduction. *Ground Water*, 2000, 38(5 ~ 6): 403 ~ 409.
- 7 侯延民,李松田,尚桂花,尹春玲.活性炭对水中有机物吸附的选择性. *松辽学刊(自然科学版)*, 2001, 1:37 ~ 39.
- 8 郁飞远,刘光利,季碧良,辛民耀.氨氮废水的生化处理试验. *兰化科技*, 1994, 12(2):148 ~ 153.
- 9 杨胜科,王文科,李翔,郭春林.沸石去除地下水中氨氮的影响因素分析及作用机理探讨. *西安工程学院学报*, 2000, 22(3):69 ~ 72.
- 10 朱克银,曹亮.天然沸石处理氨氮废水及农作物应用研究. *安徽化工*, 2001, 2:32 ~ 35.
- 11 周少奇.氨氮厌氧氧化的微生物反应机理. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2000, 28(11):16 ~ 19.
- 12 赵庆良,李湘中.化学沉淀法去除渗滤液中的氨氮. *环境科学*, 1999, 20(5):90 ~ 92.