

PRB Technology in Situ Remediation of Groundwater Polluted by Landfill Leachate

CUI Hai-wei, SUN Ji-chao, ZHANG Yu-xi, WANG Jin-cui, ZHANG Ying, HUANG Guan-xing,
LIU Jing-tao, CHEN Xi, ZHANG Yuan-jing, XIANG Xiao-ping, JING Ji-hong
(The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology Cags, Shijiazhuang 050061, China)
pangzi_cui@163.com

Abstract: In this paper five reaction media zero valent iron (ZVI), activated carbon, zeolites, ceramsite, slag were used to design five kinds of permeable reactive barrier (PRB), viz. reactors A,B,C, D and E and to study the feasibility and the efficiency of the PRB technology in the remediation of leachate-polluted groundwater. The results indicated that the COD removal ratios of the reactor A,B C, D and E were from 82.36~87.29% respectively. The removal ratio of the ammonium ranged from 12.91~29.59%. These results indicate that PRB technology is an efficient method for the treatment of leachate-contaminated groundwater.

Keywords: PRB; leachate; ZVI; activated carbon; in-situ remediation

PRB 技术在垃圾渗滤液污染地下水修复中的试验研究

崔海炜, 孙继朝, 张玉玺, 王金翠, 张英, 黄冠星,
刘景涛, 陈玺, 张媛静, 向小平, 荆继红
(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061)
pangzi_cui@163.com

摘 要: 以被垃圾渗滤液污染的地下水为研究对象, 分别用天然沸石、陶粒、活性炭、炉渣、零价铁作为反应介质, 设计了 5 种地下可渗透反应器 (PRB), 分别为反应器 A、B、C、D 和 E, 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。实验结果表明: 反应器 A~F 对 COD 的去除率为 82.36~87.29%, NH_4^+ 的去除率较低, 为 12.91~29.59%, 说明 PRB 技术治理渗滤液污染的地下水有一定的可行性, 但技术有待继续深入研究。

关键词: PRB; 渗滤液; 零价铁; 活性炭; 原位处理

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。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^[1]。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^[2]。根据美国环保局 (EPA) 的定义 “PRB” 是一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”^[3]。

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。
- (2) 活性炭、炉渣、陶粒的吸附去除作用。
- (3) 沸石的吸附和离子交换特性。
- (4) 生物降解。

1.2 实验目的

通过 5 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、C、D、E 5 个有机玻璃反应器,总长度 40 cm,内径 8cm. 具体实验装置如图 1 所示。图 1 中进水口、中间取样口和出水口处都塞有无纺布,用以防止石英砂和填充材料溢出,中间为采样口,根据反应器介质处理情况在采样口取样。其中, I 为石英砂,粒径 0.5~1.0 mm,厚度 5 cm,主要起过滤、缓冲和保护作用; II 为石英砂,粒径<0.25 mm,厚度 5cm,此部分为模拟含水层; III 为反应介质,厚度 30cm,此部分为 PRB 反应器主要装填零价铁、天然沸石、陶粒、炉渣、活性炭等。

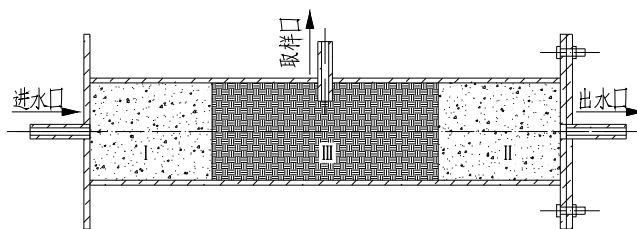


Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment

图 1 实验装置示意图

1.4 实验样品

取石家庄市某垃圾填埋场渗滤液,地下水取自中国地质科学院水文地质环境地质研究所正定大院自备井,稀释 50 倍后用于试验,模拟受垃圾渗滤液污染的地下水。

Table 1 Properties of 50 percent of landfill leachate

表 1 稀释 50 倍的垃圾渗滤液的特征(mg/L)

项目	COD	BOD	NH ₄ ⁺	总氮	总磷	Cl ⁻	总铬	Cd
浓度	45.50	7.04	21.73	36.24	0.58	118.31	0.01	0.08

1.5 实验方法

反应柱填装完毕,填装细节如表 2。连续从柱底缓缓注入清水,使反应柱内的介质材料充分湿润到饱和,排除气泡,同时测出各柱内的饱和孔隙水体积(PV)和渗透系数(K)。反应柱饱和后,将润湿过程的出水口作为实验运行的进水口。为保证可渗透反应墙修复渗滤液污染地下水处理模

拟的真实性,在整个实验过程中,将反应柱水平放置,保持 1.0m 的稳定水头,在 5 个反应器柱内,水的渗流速度为 90~150 cm/d。

装置运行后的每天 8:30~9:30 时取水样监测分析,5 个反应器同步运行,上午水样送化验室分析各反应器输出液 COD、氨氮、色度、氯离子浓度,并监测实验过程中水环境的温度、D₀、pH 和 EC 条件。

Table 2 Configurations of reactors A、B、C、D and E

表 2 反应器 A、B、C、D 和 E 配置

反应器	组成	粒径(mm)	含量(%)
反应器 A	沸石	0.5~1.5	100
反应器 B	陶粒	5.0~6.0	100
反应器 C	活性炭	1.5~2.0	100
反应器 D	炉渣	2.0~4.0	50
	Fe ⁰	0<0.25	50
反应器 E	活性炭	1.5~2.0	50
	Fe ⁰	0<0.25	50

2 试验结果与讨论

2.1 反应器出水 DO 变化规律

图 2 为 5 个反应器出水 DO 随时间的变化曲线。各反应器内 DO 波动较大,但总体呈降低趋势,35d 后逐渐趋于平衡。原因是开始阶段反应介质中有残存的氧气,而且多采用单一介质,所以孔隙度较大,致使各反应器内 O_2 含量不同,固、液两相间不同传质效率导致出水中 DO 呈现较大波动,而且由于设备刚刚启用,中途经常出现故障,不得不停止运行检修设备,致使过多的氧气进入设备,造成反应器出水溶解氧偏高而且波动较大。35d 后,随着残存氧气的逐渐消耗,反应中的 DO 主要来自进水,内部反应和设备运行趋于稳定,DO 总体呈降低趋势。反应器 C 中的 DO 消耗量最大,反应器 A、B、E 次之,反应器 D 最小。DO 的消耗途径存在于反应式 $2Fe^0 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^- + 2Fe^{2+}$ (1) 中,与反应器中 pH 变化曲线基本相符,基本上呈下降趋势,最终后稳定于某一相对稳定的数值区间。

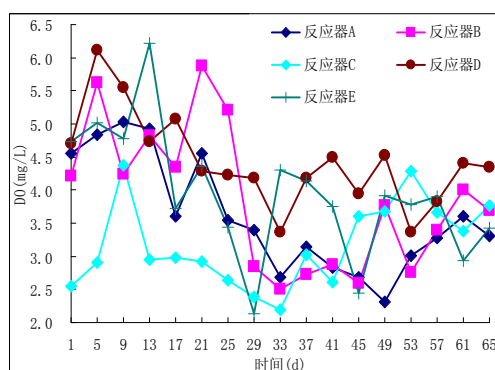


Fig.2 Curves of DO of different columns
图 2 反应器出水 DO 变化曲线图

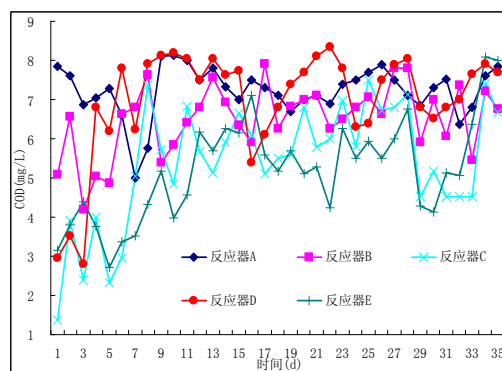


Fig.3 Graphs of COD of different columns
图 3 各柱 COD 变化曲线图

2.2 反应器对 COD 的去除

反应器 A~B 对 COD_{Cr} 的平均去除率为 82.36~88.17%。由图 3 可知,反应器 C、E 效果较好,而且比较稳定;反应器 A、B、D 效果较其他差;所有反应器都有处理率渐渐降低的趋势。各反应器对 COD 的去除效果存在较大的差异,分析其可能原因有以下几种。

(1) Fe^0 的还原作用

各反应器介质都含有一定量的铁粉,它主要是通过铁屑腐蚀电池原理对污染物进行还原反应。当铁屑存在于含电解质的水溶液中时,细小的碳粒充当阴极,铁屑充当阳极,构成了无数个微电池,铁被不断消耗。铁粉可以与部分有机物发生还原反应,还原反应使水中的氯代脂肪烃在常温常压下脱氯,使难于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,如对卤代烃的反应(其中 R 代表烷基, X 代表卤素): $Fe + R-X + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + RH + OH^- + X^-$ (2); 对于无机金属离子,如 Cr^{6+} ,其反应式如下,阳极过程: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, $E^0 = -0.44V$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, $E^0 = -0.77V$ (3); 阴极过程: $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 7H^+ \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 4OH^-$ (4)。

经过 Fe^0 的反应以后,污染物的毒性减少,各柱的 pH 值均在 7.2~7.9 之间,这为微生物的生长繁殖创造了一个有利条件,有机污染物可以在反应器的其它部位发生生物降解等作用,进一步降低出水的 COD。 Fe^0 本身也具有一定的吸附作用,可以降低部分 COD。铁屑腐蚀电池除了提供电子外,所形成的氧化铁水合物具有较强的吸附-絮凝活性,能吸附大量有机分子,降低出水的污染物含量。另一方面,这些反应导致 pH 值升高,从而有利于生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,这对降低铁的次生污染有益。但是,由于吸附和沉淀作用,有可能在零价铁表面生成一层反应保护膜,从而阻止铁粉的进一步反应,铁粉不能被充分利用。同时,表面生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,会影响 PRB 的渗透性,成为实际应用中的一个限制因素。

(2) 反应材料的吸附作用

自然界中很多材料由于其独特的化学组成和多孔结构,使其具有了较大的比表面积和静电吸附作用,从而产生一定的吸附能力。本反应器中填充的反应材料主要有:活性炭炉渣、陶粒、沸石和铁粉,这些材料都是具有一定的吸附性能。

新的研究发现天然沸石对自来水中致色有机物以及水中优先控制污染物苯酚和苯胺的去除效果,发现将沸石与活性炭配合使用,可弥补活性炭对极性较大的有机小分子吸附能力差的缺点,将自来水中致色有机物基本去除,且对苯酚、苯胺的去除效果均较好^[4]。

2. 3 反应器对氨氮的去除

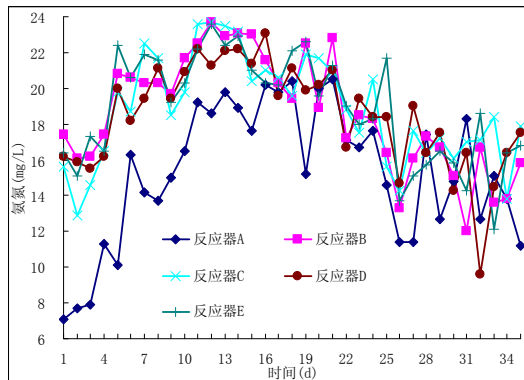


Fig.4 Graphs of NH_4^+ of different columns
图 4 各柱 NH_4^+ 变化曲线图

反应器 A~对 NH_4^+ 的平均去除率为 12.91~29.59%。由图 4 可知,反应能力差距非常大,差距接近 3 倍,反应器 A 效果较好;其他反应器效果较差;所有反应器都有处理率渐渐降低而又升高的趋势。各反应器对 NH_4^+ 的去除效果存在较大的差异,由实验结果可见,对 NH_4^+ 的去除率沸石最高,其他填充材料依次为炉渣、活性炭、陶粒,分析其可能原因有以下几种。

(1) 离子交换作用和吸附作用

无论是 Fe^0 、活性炭、沸石、陶粒、炉渣都对 NH_4^+ 有一定的吸附作用,从图 6 可以看出各个反应器出水的氨氮含量都有所降低。含有沸石的反应器对氨氮的处理效果较好,与其他反应器介质相比,沸石和活性炭都具有很强的吸附性能和离子交换能力,而且对 NH_4^+ 的离子交换作用强于活性炭。沸石吸附机理如下(式中 Z 表示铝硅酸盐的阴离子格架, X 表示交换离子): $\text{X}^+\text{Z}^- + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Z}^- + \text{X}^+$ (5)。其次,由于部分反应器添加铁粉,在前面的铁粉腐蚀电池对 COD 的降低原理也可以判断,各个反应器的 pH 值呈上升趋势。pH 值越高,沸石对 NH_4^+ 的吸附能力越强,不过 pH 过高不利于水处理,可以通过碳酸盐或碳酸氢盐回调,

实验用 5 个反应器的 pH 值保持在 7.4~8.0 之间,没有回调的必要性。

(2) 生物活性炭反硝化作用

反应器 C 对氨氮与总氮的处理效果都很好,就其处理曲线推测,可能原因如下:活性炭能吸附水中的非极性和弱极性的有机物,对有机物的吸附效果良好。由于整个反应器处理后期始终处于厌氧还原状态,很可能有生物硝化除氨氮或者生物硝化脱氮的作用存在。其反应式为: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ (15); $\text{NH}_4^+ + 0.6\text{NO}_3^- \rightarrow 0.8\text{N}_2 + 0.8\text{H}_2\text{O} + 0.4\text{H}^+$ (6); 生物反硝化作用反应式为: $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+$ (氢供体-有机物) 反硝化菌 $0.5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (7); $\text{NO}_3^- + 5\text{H}^+$ (氢供体-有机物) 反硝化菌 $5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (8)。反应器在运行过程中产生一些气泡,应该是反应 7 和 8 产生的 N_2 ,由此显示出生物活性炭反硝化作用的存在。

(3) 化学沉淀作用

渗滤液中存在一定量的 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ,可以和 NH_4^+ 生成磷酸铵镁沉淀,去除一定量的铵离子,其反应式如下: $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ (9)。此反应在碱性条件下更易进行,由于反应器中 pH 值在 7.4~8.0 之间,因此有利用反应的进行,但如果反应器中产生较多的沉淀,会造成反应器的堵塞,在现场应用时要慎重考虑,必要情况下采取措施防止沉淀产生。

3 结论与建议

(1) 通过实验可知,5 种反应材料对垃圾渗滤液污染地下水中 COD 及氨氮都有明显的去除效果,活性炭和零价铁的混合物对 COD 的去除效果最好,去除率可持续接近 90%,其他填充材料对 COD 的去除效果都超过了 80%;沸石对氨氮的去除效果最好,去除率可持续达到 90%以上,其他填充材料对氨氮的去除效果较差,没有超过 20%。

(2) 对地下水环境条件模拟不够全面,没有在全封闭条件下进行,致使 DO 较高,同时实验用水温度在 18~21℃,明显高于地下水的实际温度,这些问题需要在后续研究中改善或解决。

(3) 目前,PRB 技术的反应介质的筛选还多局限于一些常用的水处理材料,特别是经常把地表水处理材料作为地下水处理的参考,这在实际中有很大的出入,有必要根据地下水质及环境条件扩大反应介质的筛选范围,推动 PRB 技术的进一步发展。

(4) 地下水污染的控制与修复是我们面临的新的、极具挑战性的重要课题, 需要进行多学科交叉和联合攻关。

References (参考文献)

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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
- [4] GAO Jun-min, ZHEN Ze-gen, et al. Application of Zeolite in Water Treatment[J]. *Journal of Chongqing Jiaozhu University*, 2001, 23(1): 114-117
高俊敏, 郑泽根等. 沸石在水处理中的应用[J]. *重庆建筑大学学报*, 2001, 23(1): 114~117