

摘要

本次试验采用粗砂、零价铁、富含微生物的土壤和锯末按不同比例搅拌均匀形成的混合物为介质做成可渗透反应墙（Permeable Reactive Barrier，简称 PRB）反应器，以大通垃圾场产生的垃圾渗滤液稀释 5 倍和 40 倍而成的水样为模拟污染地下水，以此为研究对象，利用 2 组正交试验对各反应器的综合处理效果进行对比分析。通过对反应器出水水质的分析得出：地下水中的污染物含量增高时，PRB 出水 pH 值的增幅也会随之增大，但各反应器出水 pH 值相差不大；进水浓度变化时同一反应器 COD_{Cr} 去除率差异很大，进水浓度较低时超过半数的反应器出水 COD_{Cr} 不降反升，但 2 组正交试验中最高 COD_{Cr} 去除率均超过 50%；BOD₅ 的去除与 COD_{Cr} 类似，第 1 组正交试验中 9# 反应器 BOD₅ 去除率高达 93%，第 2 组正交试验中出水 BOD₅ 不降反升的反应器占绝大多数，5# 反应器 BOD₅ 去除率最高，为 56%；2 组正交试验的浊度去除率都处在较高的水平，许多反应器浊度去除率达到了 80%~90%；进水浓度低时反应器的色度去除效果普遍好于进水浓度高时反应器的色度去除效果，4#、5#、10#、16# 反应器在 2 组正交试验中的色度去除率均超过 70%。因此，用 PRB 处理受垃圾渗滤液污染的地下水是可行的。从正交试验结果直观分析可知，进水浓度不同或评价指标不同，得到的最佳因素水平结果是不同的；按照综合评价指标计算，第 1 组正交试验的最佳介质配比和反应时间是：铁粉细度为 100 目、铁粉用量为 20%、锯末用量为 20%、反应时间为 5 天；第 2 组正交试验的最佳介质配比和反应时间是：铁粉细度为 100 目、铁粉用量为 20%、锯末用量为 0%、反应时间为 2 天。根据试验结果分析得出：进水水质、反应器的介质组分与配比以及反应时间是影响 PRB 技术处理污染地下水效果的因素。并就大通垃圾场目前地下水污染现状利用 PRB 技术设计了处理垃圾渗滤液污染地下水的反应防渗墙，为该地区地下水污染防治提供了决策方案。

图 [30] 表 [12] 参 [61]

关键词：PRB；地下水污染；垃圾渗滤液；零价铁；锯末

中图分类号：X523

Abstract

In the test the coarse sand, the zero valent iron (ZVI), the soil with rich microbes, the sawdust are mixed evenly by different volume proportions and put into the permeable reactive barrier (PRB) reactors respectively as the filling stuff, the leachate generated in Datong landfill is diluted 5 times and 40 times to be as the simulated polluted groundwater and the objects of the study, and 2 groups of orthogonal experiments are carried out to analyze the removal effect of these PRB reactors by contrast. Conclusions can be drawn through the analysis of the reactors' outwater quality that the pH values of the outwaters go higher but no more different when the pollutant concentration of the inwater increases, the COD_{Cr} removal rates of the same PRB reactor vary intensively when the inwater pollutant concentration changes, and half of the all reactors' outwater COD_{Cr} values get higher in the lower-inwater-pollutant-concentration orthogonal experiments, but the highest outwater COD_{Cr} removal rates surpass 50% in both of the 2 groups of orthogonal experiments, the BOD₅ removal is similar to the COD_{Cr} removal, in the 1st group of orthogonal experiments the 9th reactor's BOD₅ removal rate is up to 93%, but in the 2nd group of orthogonal experiments most of the outwater BOD₅ values rise up and the highest BOD₅ removal rate is 56% which belongs to the 5th reactor, the turbidity removal rates keep in a higher level and many of them are between 80% and 90% in both of the 2 group of orthogonal experiments, the chroma removal effect with a lower inwater pollutant concentration is generally better than the one with a higher inwater pollutant concentration, the chroma removal rates of 4th, 5th, 10th and 16th reactors are over 70% in both of the 2 group of orthogonal experiments. Therefore, it is feasible to treat the groundwater contaminated by leachates with PRB techniques. According to the intuitionistic analysis about the orthogonal experimental results, it can be found that the calculated optimal factor level changes as the inwater pollutant concentration or the evaluation index varies, with the integrated evaluation index the optimal media proportions are 20% of the 100-eye iron powder and 20% of the sawdust, the best residential time is 5 days in the 1st group of orthogonal experiments, correspondingly 20% of the 100-eye iron powder and no sawdust, 2 days in the 2nd group of orthogonal experiments. It can also be found by analyzing the experimental

results that the inwater quality, materials and proportions of the reactive media in the PRB reactor, the residential time are the factors which have effects on the treatment of the polluted groundwater by PRB techniques. At last, a PRB iss designed to deal with the groundwater pollution by leachates according to the current conditions of the groundwater pollution in Datong landfill, which provided a solution for the groundwater protection and treatment of this area.

Figure [30] table [12] reference [61]

KeyWords: PRB, groundwater pollution, leachate, ZVI, sawdust

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 安徽理工大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 史江伟 日期： 2009 年 6 月 19 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 安徽理工大学 有保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于 安徽理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 安徽理工大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 史江伟 签字日期： 2009 年 6 月 19 日

导师签名： 孙立新 签字日期： 09 年 6 月 19 日

1 绪论

地下水是地球上数量丰富、分布广泛的淡水资源，对于人类生产、生活有重要意义。然而，随着生产的发展和生活水平的提高，产生的固体、气体及液体废物越来越多，从不同途径对地下水环境造成污染。世界卫生组织的调查表明，全世界每年至少有 1500 万人死于水污染引起的疾病^[1]，这对于经济发展，尤其是对人体健康造成了很大威胁。我国是个水资源相对短缺的国家，人均水资源占有量只有世界平均水平的 1/4，然而有超过 40% 的河川和 50% 的地下水受到污染^[2]，因此，研究地下水环境的污染状况，预测其发展趋势，并制定相应的控制措施以及净化污染的地下水，已成为环境保护工作的重要内容之一。

1.1 选题依据及研究意义

地下水污染形式多种多样，任何地面上的污染物都可能通过下渗进入地下水体，其中，垃圾渗滤液对地下水的污染和危害尤为显著。垃圾渗滤液是一种高浓度的复杂有机废水，含有大量的有机物，COD 浓度范围一般在 3000~45000mg/L，此外，垃圾渗滤液还含有大量重金属离子、病原体和其它有害物质^[3-8]，对周边环境的危害性极大。目前，我国大多数城市的生活垃圾处理仍然处于初级阶段，真正实现无害化处理的只占年产量的 2.3%，绝大部分垃圾只能运往城外郊区堆放腐烂^[9]。垃圾堆放直接后果是使大量水质极劣的渗滤液对土壤、水体（特别是地下水）造成严重污染，直接威胁人类健康。淮南市大通垃圾场就是这样一种现状，垃圾渗滤液未经处理直接排入附近水体，地表水的下渗又造成地下水的严重污染，因此，选择一种经济有效的防治措施已是当务之急。

传统的地下水修复技术是抽出处理（Pump and Treat）技术，随后发展起来的是原位修复技术，如原位生物修复、可渗透反应墙以及原位化学反应技术等。目前，PRB 正逐步取代运行成本高昂的抽出处理技术，成为地下水修复技术的发展方向^[10]。与传统的抽出处理法相比，PRB 技术无需泵抽和地面处理系统外，且反应介质消耗很慢，具有长达几年甚至几十年的处理能力，仅需监测，几乎不需要运行费用，能够长期有效运行，不影响生态环境，所以 PRB 是一种很有前途的污染治理技术。

尽管 PRB 技术已经经历了十几年的发展，但是其理论研究和实际应用的范围还很有限。国外这方面的研究主要集中在对工业污染物或单一污染物的治理，已经有很多实际工程投入运行并取得明显的成效，但是对污染组分较复杂的研究较

少，采用的活性介质主要是零价铁，污染物去除率一般在 50%以上；国内的许多学者在总结外来经验的基础上，拓宽了 PRB 技术的处理范围，开始对成分复杂的污染综合治理进行研究，很多学者选择在 PRB 活性介质中加入吸附剂，如活性炭、沸石等，吸附剂对污染物的吸附性能较强，大大提高了污染物的综合去除效果，但是值得注意的是，吸附剂的吸附量是很有限的，它只能在运行初期内提升污染物去除率，对于长期运行的实际工程，吸附剂容易很快达到饱和，PRB 系统处理效果较初期会有不小的下降，如果更换吸附剂的话，势必会增加运行成本。所以，本次试验以大通垃圾场产生的垃圾渗滤液稀释而成的水样为模拟污染地下水和研究对象，以零价铁为主的活性介质组成 PRB 填充材料，不使用吸附剂，探索 PRB 对不同污染程度的地下水的综合处理效果和 PRB 组分含量对处理效果的影响，并找出各组分的最优配比、为 PRB 治理地下水污染提供设计依据。

1.2 国内外研究现状及存在问题

1.2.1 PRB 概念

1982 年，美国环保局首次提出可渗透反应墙的概念。1989 年，该方法在加拿大滑铁卢大学得到了深化：PRB 就是一个填充有活性反应介质材料的被动反应区，当污染的地下水通过时，其中的污染物质和反应介质发生物理、化学和生物等作用而被降解、吸附、沉淀或去除。1998 年美国环保局再次将其定义完善：PRB 是一种为达到一定环境污染治理目标而将特定反应介质安装在地面以下的污染处理系统，它阻断污染带、将其中的污染物转化为环境可接受的形式，但不破坏地下水流动性（见图 1）^[11]。具体地说，PRB 中含有降解各种污染物的氧化还原剂、螯合剂、络合剂、吸附剂、沉淀剂或微生物，当污染物随水流通过预先设置好的 PRB 时，各种污染物可以被还原、吸附、沉淀或生物降解^[12]。

与传统的抽出处理法相比，PRB 技术无需外加动力，运行费用低，是一项值得研究和推广的地下水污染修复技术^[12]，目前在欧美已进行了大量的工程及试验研究，并已开始商业应用^[13]。PRB 技术作为污染地下水的原位修复技术，其主要优点除上述无需泵抽和地面处理系统外，且反应介质消耗很慢，具有长达几年甚至几十年的处理能力，日常仅需长期监测，几乎不需要运行费用，能够长期有效运行，不影响生态环境，所以 PRB 是一种很有前途的地下水污染治理技术^[14]。

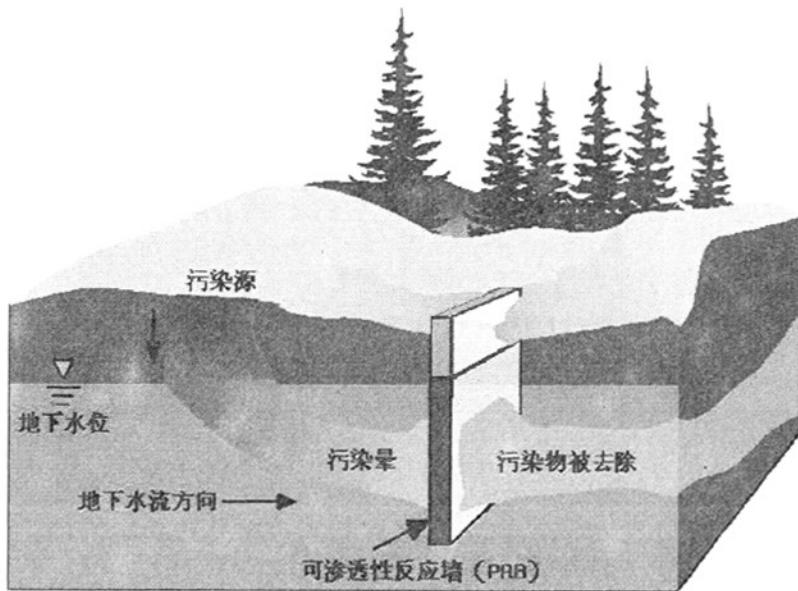


图 1 PRB 系统处理地下水污染示意图

Fig1 schematic diagram of PRB system protecting groundwater from being polluted

1.2.2 国内外研究现状

鉴于地下水污染的严重性，国外学者广泛开展地下水污染控制及 PRB 原位修复技术研究。近 10 多年来地下水污染的原位修复技术有了很大的进展，目前，关于地下水污染控制及 PRB 原位恢复技术可以分为^[15]：1) 化学沉淀反应墙^[16]，介质为沉淀剂（如羟基磷酸盐、 CaCO_3 等），可使水中的微量金属产生沉淀。重金属是地下水重要的污染物之一，对人体危害较大。在过去十几年中，地下水中重金属的去除是研究的热点，以金属铁为反应介质的 PRB 已经广泛应用于去除地下水中的重金属^[17]。2) 吸附反应墙^[16]，介质为吸附剂，如沸石、颗粒活性炭、铁的氢氧化物、黏土矿物等。由于这种系统实际运行是很容易达到饱和状态，处理效果难以长期维持，工程应用中采用的较少。但是这些具有较强吸附能力的介质可以和其它常用材料（如铁粉）混合使用来增强处理效果。3) 生物降解反应墙，介质主要有两种，一种是含释氧化合物（如 MgO_2 、 CaO_2 等固态过氧化物）的混凝土颗粒，向水中释氧作为电子受体，使有机污染物产生好氧降解；另一种是含 NO_3^- 的混凝土颗粒，向水中释放 NO_3^- 作为电子受体，使有机物在反硝化条件下产生厌氧降解。4) 氧化还原反应墙，介质为还原剂，主要集中于零价铁、 Fe(II) 矿物及双金属，此类型的 PRB 系统主要用于处理生物法极难降解的有毒化合物。

目前，国内外关于可渗透反应墙反应介质的研究主要集中在零价铁的研究上，

并且取得了一定的研究成果。

美国科学家 Sweeny^[18]及 Senzaki^[19]发现金属铁可以还原氯代脂肪烃, Gillham^[20]和 O'Hannesin^[21-22]提出将这项技术用于地下水的原位修复, 之后, 用零价铁金属促进还原脱氯就成为一个非常活跃的研究领域^[23]。金属铁还原脱氯技术^[24]为水中有机氯化物的处理提供了一种新的途径, 即采用化学还原法脱除有机氯化物中的氯元素, 使其变为氯离子, 有机氯化物变成母体烃类, 以达到无毒或低毒的目的, 可用铁处理的氯代脂肪烃有六氯乙烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯、多氯联苯、五氯酚、杀虫剂等。最初还原脱氯技术研究主要集中于金属铁对有机氯化物的脱氯效率及各影响因素的考察, 近几年来, 有机氯化物还原脱氯的反应动力学、反应机理、脱氯中间产物及反应路径的研究成为热点, 有些学者对有机氯化物的定量结构-活性关系^[25]也进行了一些研究, 希望能预测金属铁表面有机氯化物的反应性。滑铁卢大学的研究人员利用零价铁颗粒处理氯甲烷、氯乙烯等卤代有机物的污染。他们通过对 14 种物质的研究发现, 除了二氯甲烷外, 其它的都表现出了极快的降解速度, 半衰期比自然的非生物降解低 5~15 个数量级, 六氯乙烷的半衰期最短为 0.013hr。不同学者得到各种污染物的半衰期是不完全相同的, 但按照 1 ml 溶液采用 1m² 金属铁表面积来处理标准, 试验表明 14 种氯代有机物的降解速率均比自然转化快了 4~15 个数量级^[26], 其修复效果是非常明显的。Matheson 与 Tratnyek^[27]通过实验证明四氯化碳(CT)在 100 目铁粉存在下顺序地还原脱氯为氯仿(CF)和二氯甲烷(MC), Denetal^[28]通过加入能与 Fe²⁺形成络合物的试剂, 证明 Fe²⁺参加还原反应的数量很有限, 这说明反应过程中起主要作用的是 Fe⁰的还原脱氯。三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(WE)被金属铁还原降解的产物主要是乙烯、乙烷及少量含氯化合物, 如二氯乙烯(DCE)、氯乙烯(VC)^[29]。Gotpagar et al^[30]认为 TCE 在金属铁表面的还原反应为: TCE 首先在金属铁表面形成 CHClFeCCl₂ 中间体, 由于 Fe-Cl 键的强离子性, 很快被水质子化, 形成 DCE; 同样地, DCE 转化成 VC, 并最终产生乙烯; 而羟基亚铁离子化合物(HOFeCl)则进一步形成 Fe⁰、FeCl₂、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃(依赖于 pH)及 HCl。Roberts et al^[31]在间歇系统研究中发现 DCE(包括顺式 cis- 和反式 trans-)与 Fe⁰的反应产生了中间产物乙炔, 并且由 cis-DCE 产生的氢解产物 VC 是由 trans-DCE 产生量的 7 倍。同时, VC 及 1,1-DCE 分别与 Fe⁰的平行实验却未发现有乙炔。他们推测 trans-DCE 的反应机理为双电子 β 消除。他们的研究结果^[32]显示还原性 β 消除占 PCE 降解的 87%, 占 TCE 的 97%, cis-DCE 的 94% 和 trans-DCE 的 99%。1,1-DCE 产生了乙烯, 与还原性 α 消除路径一致。对于由 WE 和 PCE 还

原消除产生的高反应性氯乙炔、二氯乙炔中间产物，分别有 100% 和 76% 的反应通过氢解进一步降解。他们推测氯代烯烃降解反应是通过双 σ 键连的表面束缚中间体进行的。第一步 PCE 与 Fe^0 以 π 键结合，形成一个表面中间产物，第二步 π 键中间产物形成一个双 σ 键中间产物，它可能按还原消除路径首先形成一个单 σ 键乙烯基表面吸附产物，然后形成二氯乙炔；或者按照氢解路径首先与吸附的氢快速反应，接着氯离子脱除形成氢解产物 TCE。Farrel J^[33]的研究也证实了还原消除为主要的反应路径。

金属铁及其化合物对有机氯化物的脱氯技术在常温常压下进行，所采用的还原剂铁来源广泛、价格低廉；工艺设备简单，安全性好，管理维护方便；能够有效地脱氯降解有机氯化物，基本上不会产生二次污染。但金属铁对某些氯化物反应性较低，脱氯不完全，生成含氯产物，有的毒性较大（如 VC、cis-DCE）；随着时间进行，金属铁表面惰性层或金属氢氧化物的形成，使得铁的活性降低^[34]。为了提高有机氯化物脱氯降解的速率，途径之一是采用比铁还原性更强的金属^[35]，如镁、锌等；另一个途径就是采用双金属催化体系，所谓双金属系统就是指在 Fe^0 颗粒上镀上第二种金属，如镍和钯，称为 Ni/Fe 和 Pd/Fe 双金属系统。科学家们^[36-38]在研究中发现，铁与其它金属混合可以增加了三氯乙烯的还原速率，有学者用 Ni/Fe 和 Cu/Fe 处理三氯乙烷^[39]，也有 Pt/Fe^[40]，Ag/Fe^[41]用于氯代芳烃的报道。而最先将钯用于还原脱氯的是美国 Arizona 大学的 Muftikian^[42]，钯的加入大大促进了还原脱氯的速率。Pd/Fe 降解某些有机氯化物仅需几分钟，而金属铁则需几小时或几天。特别值得注意的是双金属系统中的 Pd/Fe 系统能降解十分难降解的多氯联苯^[43]。

零价铁可与无机离子发生氧化还原反应，将重金属以不溶性化合物或单质的形式从水溶液中析出^[44]。有试验表明，金属铁与无机离子的化学反应可以很快完成，目前试验报道可以被金属铁去除的重金属污染物有：铬、镍、铅、铀、磷、锰、硒、铜、锢、锡、锌等。地下水一些其它的无机阴离子，如硫酸根、硝酸根、磷酸根等可以通过生物降解反应有效去除，如在有机碳存在的条件下，厌氧微生物可以将硝酸根、硫酸根还原，并通过形成硫化物来沉淀金属离子。在加拿大一个工业地点，由于存储硫化物精矿，导致了地下水广泛的重金属污染。在污染羽状体流向上安装了小规模的灰泥硫酸盐还原 PRB，使用硫酸盐还原细菌，以促进以可溶性金属硫化物形式存在的重金属沉淀出来。运行 21 个月后，Cu、Cd、Co、Ni、Zn 的质量浓度分别从 $3630 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $131 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2410 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到 $10.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $33.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $136 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[45]。

零价铁还原反应易使地下水的 pH 值升高，在厌氧环境引起 Fe(OH)_2 和 FeCO_3 沉淀，在富氧环境下形成 Fe(OH)_3 沉淀，对降解铁的次生污染有好处，但是由于吸附和沉淀作用，有可能在金属的表面形成一层保护膜，阻止金属铁表面和有机污染物之间的电子转移。因此在反应墙中，经常为了增多金属表面积而减小颗粒直径，研究表明，这一方法是非常有效的。最近报道了一种新的制备纳米级金属颗粒的方法^[46]。纳米级的金属颗粒直径在 1~100nm 之间，表面镀有质量占 1% 的钯，纳米级双金属在处理氯代有机污染物方面的优势在于：（1）比表面积大纳米级金属的比表面积大约为 $35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，是商用铁颗粒的几十倍甚至上百倍。（2）由于表面有钯，表面反应性很强，氯代乙烯的反应速率比商用铁高两个数量级。

我国在 PRB 技术上还处于跟踪研究阶段，未进入工程实践应用，目前主要也是对 PRB 技术的可行性做了初步的研究。冯继勤^[47]做了用零价铁固定床还原转化偶合微生物降解氯代硝基苯类化合物的研究，分析了零价铁固定床还原转化 4-C1NB 动力学与长效性、零价铁预处理对氯代硝基苯类化合物生物降解性的影响，以及零价铁固定床-微生物偶合系统降解氯代硝基苯类化合物的性能。刘虹^[48]运用 PRB 技术，同时结合微生物修复技术，分别设计化学、生物反应墙，模拟修复受农药厂阿特拉津废水污染的地下水，阿特拉津的去除率都达到 99% 以上。化学、生物反应墙联合使用，在实验的前 80 天内，阿特拉津出水浓度一直在国家要求的排放标准以内，又过 60 天后，阿特拉津的浓度达到未检出水平，为阿特拉津重污染地区地下水原位修复提供了解决方案。

1.2.3 存在问题

PRB 技术在修复地下水的多种污染中得到了研究和实际应用，但目前该技术仍然面临一些缺陷和问题，影响着该技术的进一步发展和实际应用的推广^[49]。因此，这些问题的研究和改进将成为 PRB 技术的重点研发方向。首先，该技术在去除污染物的机理方面尚有一些未能明晰的方面，如地下水中的 pH、Eh、DO 等因素的变化对 PRB 的影响还不完全明确，系统对硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐等无机离子的去除机理还有待进一步研究，双金属系统反应速率的增加及其反应机理还不十分清楚，因此在机理研究方面还有待进一步加强。其次，该技术在环境的实际应用中存在一些不良表现，如：反应过程中沉淀的产生引起介质的阻塞、反应材料的失活、催化剂的钝化等引起系统反应有效性下降；在还原脱氯的过程中可能产生不易还原的毒性更大的氯代有机物；双金属系统可能会造成镍、钯等次生污染。这些缺陷限制了该技术的进一步发展，需继续加强改善活性材料性质的研究，

实现低腐蚀速度的同时具有高的反应速率；同时需研究反应过程中有毒有害物质产生的抑制及控制。在 PRB 的设计安装方面，该技术受地下水水流和开沟槽的深度限制，目前一般用于有地下水水流的饱和污染层的修复。在 PRB 的安装中还存在许多问题，包括在使用板桩、喷注和垂直水力压裂等技术时，对土壤的压实影响、泥浆墙的材料进入反应材料中、生物泥浆墙中使用的生物泥浆降解缓慢，都会影响可渗透反应墙的水力性能。因此，有必要进一步研发设计和安装的新技术，以拓宽该技术的实际使用范围，以及降低建设费用。另外，实际的地下水污染通常是由多种组分共同造成的复合型污染；而目前研究对地下水复杂的行为了解不够，研究对象也比较单一，对多组分、多相污染物共同作用的研究较少。因此，还需进一步研究可同时高效去除多种并存污染组分的技术改进。

1.3 研究内容

1. 分析大通垃圾场渗滤液中有害成分含量及各有害成分在地下水中的含量，初步判断当地地下水污染状况及采用 PRB 技术进行处理的可行性。
2. 针对垃圾渗滤液毒性高、难降解有机物含量高的特点，对 PRB 活性介质进行选材，将各种材料按照不同体积比混合均匀，制成实验所需的 PRB 填料，装入反应器中并编号，通过正交试验讨论不同进水条件下 PRB 介质的最优配比。
3. 监测不同反应器进出水的 pH、 BOD_5 、COD、 BOD_5/COD 、浊度和色度，分析进水条件和 PRB 介质成分及其配比对 PRB 系统综合处理效果的影响。
4. 总结实验成果，简要分析 PRB 系统理论研究和工程应用的可行性，针对大通垃圾场污染现状做一个简单的设计方案，并对后续实验研究提出改进意见。

1.4 技术路线

本次试验在参考大量国内外关于 PRB 技术处理地下水污染的文献的基础上，结合大通垃圾场污染现状和 PRB 技术特点，初步分析 PRB 技术防治垃圾渗滤液污染地下水的可行性；根据垃圾渗滤液中污染组分的性质和常用 PRB 活性介质的优缺点，筛选出适合处理垃圾渗滤液中污染物的几种介质，将其按照一定比例混合均匀配制成 PRB 填充材料装入反应器中，将采集的垃圾渗滤液经过稀释配成待处理水样以模拟受污染地下水，运用正交试验方法设计并运行 PRB 反应器，观察各反应器处理结果；通过对反应器出水水质的分析和正交试验结果直观法分析，判断进水污染物浓度不同的条件下，处理效果最优的 PRB 介质配比和反应时间，分析各因素对 PRB 处理效果的影响，确定该方法防治垃圾渗滤液污染地下水的可行

性, 针对大通垃圾场污染现状和水文地质特征进行 PRB 方案设计。图 2 为本次试验技术路线图。

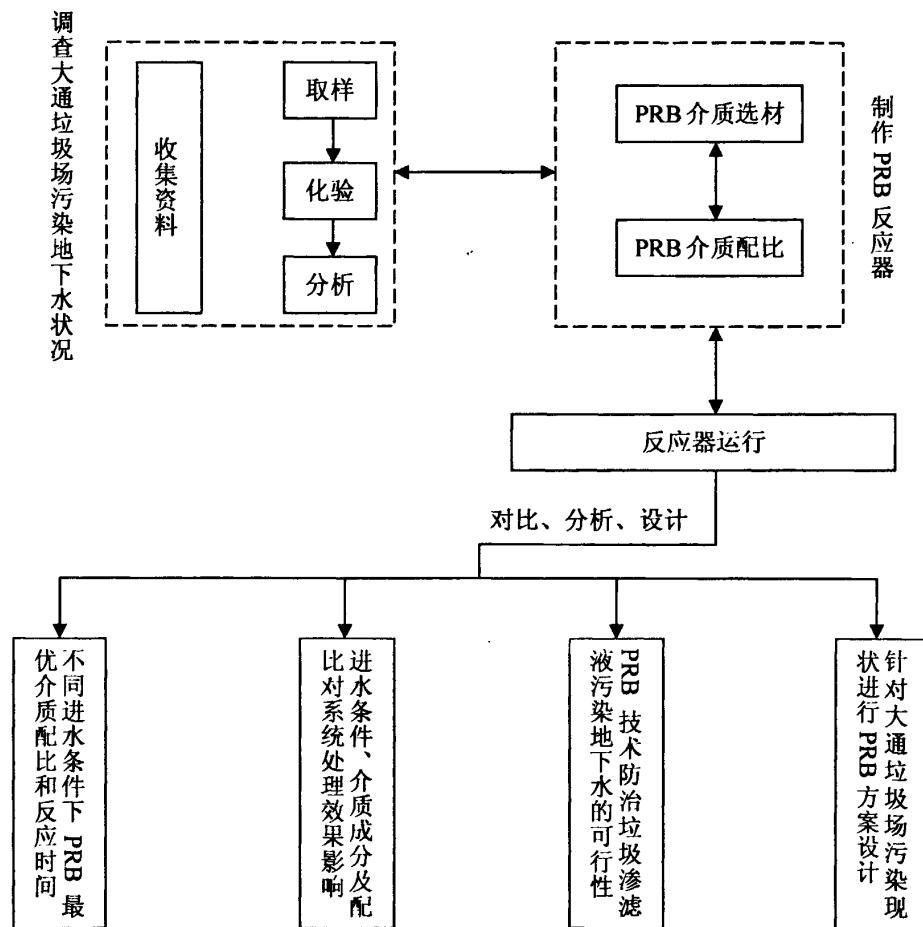


图 2 技术路线图

Fig2 diagram of research route

2 采样区概况

2.1 采样区自然地理概况

试验采样区为大通垃圾场，它位于安徽省淮南市大通区九龙岗镇。淮南市地处安徽省中部，华东腹地，淮河的中游，市区范围包括东经 $116^{\circ}39'34''\sim117^{\circ}11'59''$ ，北纬 $32^{\circ}32'45''\sim32^{\circ}55'52''$ ，东西长48 Km，南北宽42.5 Km，市区面积 1091.44 Km^2 ，淮南是一个以煤炭、电力、化工、燃气为主要产业的典型的工矿业城市。大通区位于淮南市东部，淮河南岸，舜耕山北麓，东与定远、凤阳、怀远交界，南与长丰毗邻，西与田家庵区接壤，北与潘集区隔淮河相望，总面积约 202 Km^2 。

大通区地势南高北低，区内有丘陵、河流、低山、湖泊、河湾，分为丘陵和平原两大地貌，丘陵和河谷平原占地50%以上。北边上窑群山海拔+200 m以上的山有9座，最高峰是朱家大山，海拔+221 m。南边有舜耕山脉，西与田家庵区赵家大山搭界。区内山丘绵延40余里，共有39座山，主要有王山2个、骑山和小平山，向东山势渐尽。区内有高塘湖、淮河、31条山泉、5条山洞。

淮南市地处亚热带和暖温带的过渡地带，属暖温带湿润性季风气候。其特征是：热量丰富，日照充足，气候温和，雨量适中，四季分明，季风显著，夏季多雨，冬季干旱，无霜期长（平均230天）。年际降水量变化大，季节分布不均匀，易形成旱涝灾害，年平均降水量为939.3 mm，年平均蒸发量为1612.8 mm；气温不稳定，年平均气温 15.3°C ，7月气温最高，平均 28°C ，1月气温最低，平均 1.2°C 。

根据地质构造展布特征、地层赋存及其岩性特征，淮南市地下水可分为三类，见表1。根据淮南市区目前开发地下水的具体情况和地层分布的特点，这里所谈的

表1 淮南市地下水类型及含水层划分

Table1 types of groundwater and Division of aquifers in Huainan

地下水类型		水力性质	含水层位	含水层主要岩性
I 碳酸盐岩类裂隙岩溶水	裸露形	潜水、承压水	E、O、C	灰岩、白云质灰岩
	掩盖形	承压水	E、O、C	灰岩、白云质灰岩
II 碎屑岩类裂隙水		承压水	P、T、E	砂岩
III 松散岩类孔隙水	浅层含水层	潜水、承压水	Q ₃ 、Q ₄	粉砂岩、砂、亚砂土
	中深层含水层	承压水	Q ₁ 、Q ₂	细、中、粗砂
	深层含水层	承压水	N	砂、砾

浅层含水层是指埋深在30~40 m以内的含水层，为第四系沉积物。该含水层的分

布，与现代河流方向大体一致，但在淮河以南靠近山区的山前斜地，砂层缺失，水位埋深一般为 1~3 m，地下水类型属潜水~承压水，本次试验研究的被污染对象就是这个埋深范围内的浅层地下水。

2.2 大通垃圾填埋场现状

2.2.1 大通垃圾填埋场的形成

淮南是一座煤电化重工业城市，是安徽省重要的能源资源基地之一。煤分布区占全市面积一半左右，煤矿开采可追溯到 20 世纪 30 年代，至今有六十多年的历史。煤矿开采一方面产生了巨大的经济效益，为我国能源提供了基础保证，但同时也产生了严重的环境问题，其中一个方面表现在：煤炭的开采，引起地面变形、塌陷，使大量宝贵的耕地沉陷，地表建筑物搬迁，水域面积变大等。

大通和九龙岗地区地下蕴藏丰富煤炭，宣统二年（1910 年）始建的大通煤矿开采区南靠舜耕山，北距淮河 5 Km，矿脉东西向，东西长 5 Km，南北 3 Km，属二叠纪煤系，煤质含硫、灰分低，挥发性高，1979 年采竭报废。九龙岗矿区在 17 世纪就有土窑开采，1930 年建矿，煤层属二叠系山西组与盒子组，均被第四系松散沉积物所覆盖。煤系地层受舜耕山逆断层挤压，产生歪斜褶曲，造成地层倒转，储量 3195 万 t，1982 年采竭报废。由于多年的开采导致该地区形成长条形的采空塌陷，塌陷深度为 1~8m。位于大通至九龙岗之间的塌陷地段成为垃圾废弃物的天然堆放场地，久而久之堆积成体积庞大的垃圾堆，然后就地建立了大通垃圾填埋场，生活垃圾主要来源于淮南市田家庵区和大通区。大通垃圾填埋场的位置如图 3 所示：

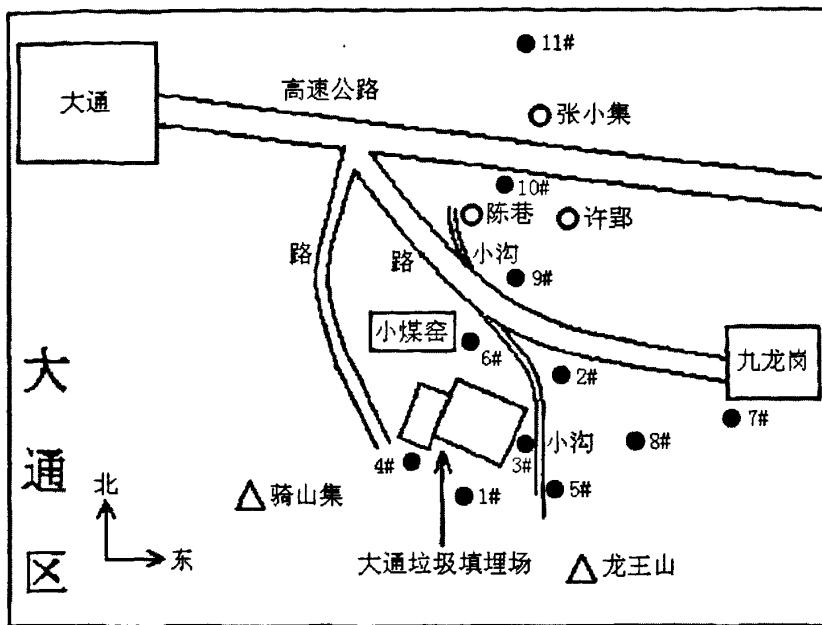


图 3 大通垃圾填埋场位置及垃圾渗滤液污染调查取样点布置示意图

Fig3 schematic map of Datong landfill and sampling points for investigating pollution by leachates

2.2.2 大通垃圾填埋场污染调查

大通垃圾场位于淮南市大通区九龙岗镇，原先是一个采煤塌陷坑，垃圾堆放后垃圾填埋场的现状如图 4~图 7 所示。垃圾场南面是山，北边有陈巷、许郢、张小集等居民居住地。紧邻垃圾场有一条小水沟流向居民居住区陈巷村，旁边有一个大通小煤窑 3 号井仍在运行中，并且直接向附近水沟排放矿井废水。垃圾场占地面积原先为 55 亩，后来又征用土地 110 亩，目前共 165 亩。大通垃圾场始用于 1985 年，至今 21 年。在没有任何防范措施下，全市每天产生的垃圾直接倾倒在塌陷坑内，用推土机推平压实，最高日产垃圾量可达约 100 东方卡车。大通垃圾场分两大块，一块是堆积早年垃圾 (>10 年) 的新堆场，堆高高出地面 10 多米，现已封场，一些地方爬上了藤类植物，有一条宽约 2m 的排水沟环绕在周围。垃圾场另一块为堆放近年垃圾 (<10 年) 的新堆场，高出地面约 5 米，散发恶臭。整个垃圾场蚊蝇滋生，每当下雨天污水四溢，环境卫生条件极为恶劣。新堆场设有垃圾渗滤液排放口，但是产生的渗滤液并未经过处理就直接排入堆场旁的小河，造成了地表水体的严重污染。



图4 大通垃圾场旧堆场现状 1

Fig4 scene 1 of the old Datong landfill

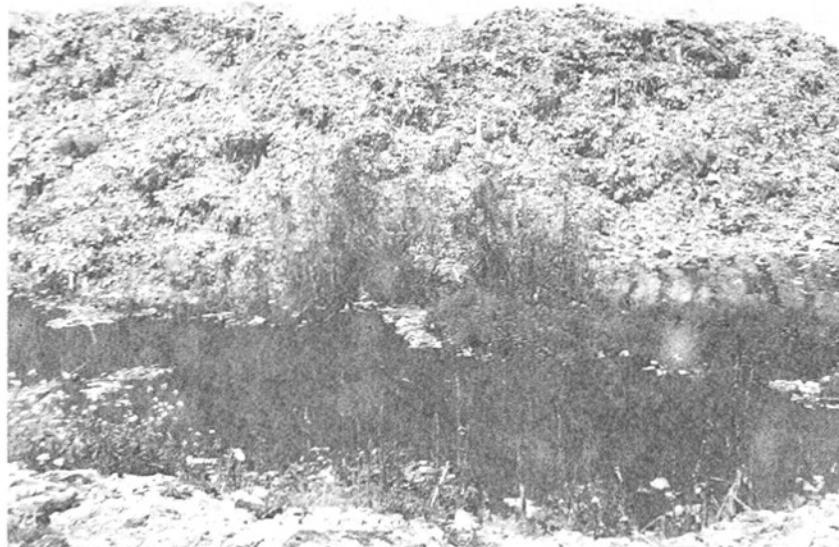


图5 大通垃圾场旧堆场现状 2

Fig5 scene 2 of the old Datong landfill



图 6 大通垃圾场新堆场顶部现状

Fig6 top scene of the new Datong landfill



图 7 大通垃圾场新、旧堆场中间现状

Fig7 middle scene of the old landfill and the new one

大通垃圾场下部为第四系松散沉积物，垃圾填埋场覆盖区下的潜水水位埋深一般为3~5 m，现在已经受到了严重的污染。根据垃圾场附近村居民反应，每逢下雨天家中的井水发黑变浑浊，根本不能饮用，另外陈巷村居民得肝炎的人比较多。现在垃圾场附近大量居民停止饮用浅层地下水。由此可见，重点研究垃圾渗滤液对浅层地下水的污染为当务之急。

为了对垃圾渗滤液、垃圾场附近被污染的浅层地下水、地表水及矿井水等水体的水化学特征进行分析，殷晓曦^[50]在填埋场及附近进行取样，采集的水样包括垃圾渗滤液、地表水、浅层地下水和矿井水等。采样点位置见图3。为了研究渗滤液与被污染水体在水化学特征上的区别与联系，设计了如下的水样采集方案：在大通垃圾填埋场垃圾堆下部采集垃圾渗滤液，见图中#3、#4采样点；在垃圾场的南面与东北面采集被渗滤液污染的地表凹处积水，见图中的1#、#2采样点；由于紧邻垃圾填埋场的东边有一条小沟绕场而过，故设5#采样点采集小沟里的地表水；北面有一小煤窑仍在开采使用中，距离垃圾填埋场只有50m，此处设#6采样点采集矿井水，另外在填埋场的东部约1公里处的九龙岗二公司设#7采样点也取矿井水；垃圾填埋场往东有一采煤塌陷坑形成的水塘，#8采样点采集塌陷塘内的地表水；大通垃圾填埋场所在地区地势南高北低，南面为丘陵，向北地势平坦，沿此地形变化趋势，在距离垃圾场不同距离处分别设置#9、10#、11#采样点，采集附近居民区的浅层地下水进行检验。具体的采样化验结果见表2。

根据埋藏条件，大通垃圾填埋场附近的水体可以划分为地表水、浅层松散层地下水与深部矿井水三种类型，由现场实际调查和采样化验结果可知，它们不同程度地受到垃圾渗滤液污染。从检测的指标来看，三种类型的水体 CO_3^{2-} 浓度检测不出，几乎为0。这与 CO_3^{2-} 本身极不稳定的化学性质有关。 CO_3^{2-} 一旦在水循环中与 CO_2 气体混合，很容易生成 HCO_3^- 溶于地下水中。这一点与渗滤液有很大区别，渗滤液中有过量的 CO_3^{2-} ，但外界供给的 CO_2 气体毕竟是有限的。所以，在检测的 CO_3^{2-} 指标中其值较大。从测试的各指标来看，三种类型水体的总硬度、溶解氧与总磷在空间上的变化不明显。三种类型的水体 pH 值、电导率这两个水化学综合指标平均值都小于渗滤液，它们的均值大小顺序为：渗滤液>地表水>浅层地下水>矿井水。反映了渗滤液中的化学成分在三种被污染水体中的扩散运移方式是客观存在的，并且距离垃圾填埋场愈近，这种运移方式愈明显。pH 值与电导率在各类水体中的变化趋势同样适用于常规离子 Cl^- ， Cl^- 在地下水中属于特别稳定的化学成分，它在被污染的水体中含量的高低能间接说明渗滤液的运移路径及污染晕的空间展布。其它常规离子在水质运移过程物理化学过程更为复杂，所以在各水体中

浓度分布规律不明显，这与它们复杂的水文地球化学作用有关。地表水、浅层地下水、矿井水 BOD_5 值不同于渗滤液，在三种水体中的含量相差较大，特别是在浅层地下水中， BOD_5 值平均值很小，说明地表水进入浅层地下水后，微生物降解水中有机物过程已经接近结束，所需要消耗的氧量很少。 COD_{Cr} 平均值在这三种水体中空间变化过程与 pH 值、电导率与 Cl^- 相似，表现为渗滤液>地表水>浅层地下水>矿井水，这与渗滤液有机物在各水体中的扩散过程以及运移路径有关。

为了对大通垃圾场对周围水环境的污染现状有个初步了解，在实验开始之前，对当地水环境进行一次取样调查是很有必要的，因此，作者在 2008 年 7 月到现场对大通垃圾场周围的地下水和地表水进行了采样，采样点分布见图 8，其中

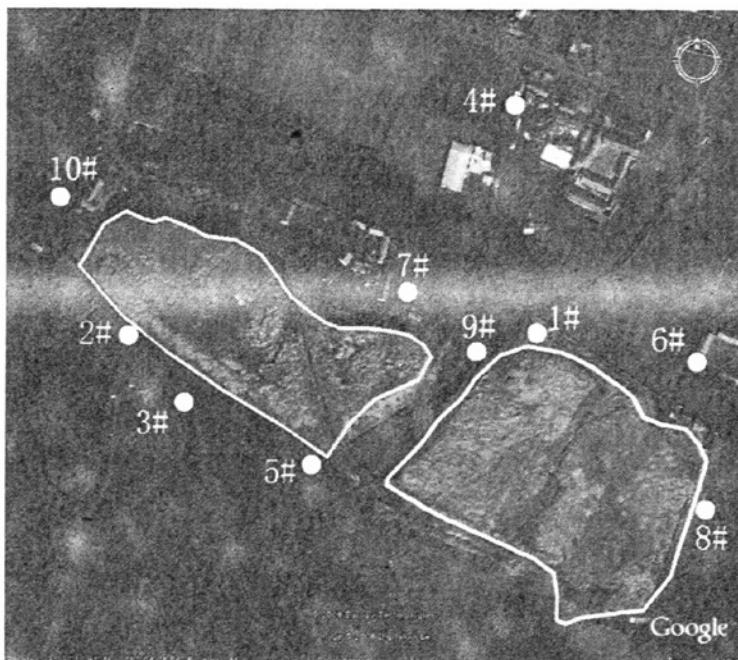


图 8 大通垃圾场周围水环境污染现状调查采样点分布示意图

Fig8 schematic map of sampling spots for water pollution investigation in Datong landfill

1#采样点为新堆场垃圾渗滤液排放口，2#、3#、5#、8#、9#、10#采样点用于采集垃圾场周围地表水，4#、6#、7#采样点用于采集垃圾场周围地下水。采样化验结果和相关水环境质量标准、污水排放标准水质参数值见表 3。从该结果来看，大通垃圾场周围水环境已经受到了严重污染：垃圾渗滤液是一种污染性极高的污染物， COD_{Cr} 可以高达几万 $mg\cdot L^{-1}$ ，而且从其较低的 BOD_5/COD_{Cr} 值可知其不易被生物降解，所以如果垃圾渗滤液未经处理直接排放，它必将成为污染垃圾场周围水环境的主要污染来源；垃圾渗滤液首先进入地表水体，造成地表水各水质参数不同程

表 2 采样化验结果
Table 2 test results of samples

测试指标	渗滤液				地表水				浅层地下水				矿泉水	
	3#	4#	1#	2#	5#	8#	9#	10#	11#	12#	13#	14#	7#	
颜色	暗褐色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色
嗅觉	恶臭	恶臭	恶臭	恶臭	无味	无味	无味	无味	无味	无味	无味	无味	无味	无味
pH 值	8.26	8.3	7.58	7.68	7.66	7.9	7.28	7.0	7.2	6.88	6.98			
电导率/ $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	4200	5800	1950	1900	1850	800	1400	1500	1350	1500	1250			
总硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	890.05	785.47	1214.13	390.03	1164.12	390.06	1006.80	1218.97	1463.17	1044.13	618.07			
溶解氧/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.3	0.2	0.3	3.6	0.6	6.9	1.9	1.1	0.9	4.8	6.4			
总磷/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.7123	1.6812	0.7162	0.2858	0.4525	0.0143	0.2451	0.3653	0.4512	0.0578	0.0662			
$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.568	5.697	1.636	3.044	0.783	1.845	1.625	2.456	2.256	1.604	1.766			
$\text{BOD}_5/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	950.5	856.3	83.65	49.8	63.5	59.1	2.31	1.77	2.16	33.5	39.62			
$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3631.2	3002.5	146.96	90.76	111.67	99.59	98.56	78.54	58.35	57.38	71.48			
$\text{CO}_3^{2-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	720.62	330.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
$\text{HCO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4930.42	2959.47	591.89	543.08	579.69	122.04	335.61	402.74	518.67	561.38	689.53			
$\text{Cl}^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2658.75	2171.31	170.16	269.42	134.71	63.81	60.27	116.99	120.53	107.25	42.54			
$\text{SO}_4^{2-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	79.25	278.57	241.36	205.34	239.56	199.93	167.51	252.17	331.42	223.35	190.93			
$\text{Ca}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	85.117	66.13	334.27	101.81	312.62	76.15	278.96	246.89	315.03	267.73	161.12			
$\text{Mg}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	164.70	150.81	92.38	33.06	93.35	48.62	75.54	146.55	164.59	91.41	52.51			

度地超标，其中 COD_{Cr} 和 TN 超标较为严重；对于地下水而言，垃圾渗滤液和被污染的地表水都有可能渗入其中而导致污染的发生，从地下水 COD_{Cr} 接近地表水 COD_{Cr} 和 TN 发生富集的现象可知，垃圾渗滤液确实已经某些渠道渗入到了地下环境。因此，探求一种经济实用的地下水污染防治技术已是势在必行。

表 3 大通垃圾场不同采样点水质检测结果

Table3 water quality test results of different collecting sample spots in Datong landfill

采样点及水样名称或标准名称		pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	TN mg·L ⁻¹	TP mg·L ⁻¹
地表水	1#新堆场北渗滤液排放口	8.1	1950	360	610	10
	污水综合排放标准（三级标准） GB 8978-1996	6~9	500	300	/	0.3
	2#旧堆场南环场水沟	7.5	91	9.7	4.6	0.4
	3#旧堆场南水塘	7.5	110	10.2	5.5	1.3
	5#旧堆场南小水沟	7.4	120	12.7	5.8	0.1
	8#新堆场东边水塘	7.5	126	6.1	7.5	0
	9#新、旧堆场中间小河	7.7	108	5.1	11.4	0.2
	10#旧堆场西小水塘	7.4	110	1.3	6	0.1
	地表水环境质量标准（V类） GB 3838-2002	6~9	40	10	2	0.4
	4#陈巷浅层地下水	7.9	136	0	61.3	0.1
地下水	6#新堆场北约 50m 浅层地下水	7.7	3	0	61.2	0.1
	7#小煤矿井水	7.6	123	0	61.2	0
地下水质量标准（V类） GB/T 14848-93		<5.5 或 >9	/	/	30.6 (三氮)	/

3 PRB 反应器的设计和运行

3.1 PRB 防治垃圾渗滤液污染地下水可行性初步分析

虽然 PRB 技术还不是特别成熟、PRB 去除地下水中的污染物的机理还不是十分明了，或者说现在的 PRB 技术还停留在定性阶段，但 PRB 技术的基本原理和根本目的是确定无疑的，那就是找出合适的反应介质用来去除特定的污染物，而且已经有很多科研人员在这个领域进行了不懈的追求，取得了显著的成绩。

She-Jiang Liu 等^[51]采用 2 段式 PRB 处理系统去除水中的甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)，第一段采用 CaO_2 、 KH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、砂和一些微生物生长所需的微量元素按一定比例配制的混合物为介质，依靠 CaO_2 长期不断向水中释放氧气；第二段以膨化珍珠岩为介质，由于水中氧气充足该段维持在好氧状态，利用好氧微生物对 MTBE 进行降解。连续 800h 的试验结果表明，当出水 pH 值在 8 左右时系统可以达到最佳处理效果，MTBE 去处率约为 50%，如果反应停留时间足够长，MTBE 及反应过程中产生的副产物叔丁醇(tert-butyl alcohol, TBA) 可以被完全去除。

Claudio Della Rocca 等^[52]以棉花纤维和零价铁 (ZVI) 的混合物为介质，组成异养/自养反硝化处理 (HAD) PRB 系统。实验在 2 组平行的连续推流式反应器中分别装入 150g 零价铁和 300g 零价铁，进水硝酸盐浓度、磷酸盐浓度分别为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，观察其不同效果，进而讨论该系统在可渗透反应墙 (PRB) 方面的实用性。实验发现，异养/自养反硝化处理 (HAD) 与仅以棉花纤维为载体的异养反硝化处理 (CSD) 相比有较高的硝酸盐体积浓度去除率 (VNR)，且 VNR 随装置中零价铁 (ZVI) 含量的增加而增高；通过调节水与零价铁 (ZVI) 的接触时间，可以把由于零价铁 (ZVI) 的还原反应产生的铵化物控制在可接受的程度；由于零价铁 (ZVI) 被氧化生成的铁离子会生成绿色铁锈化合物 (GR) 而沉淀，所以水中的铁离子浓度 $<0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，可忽略不计。将纤维为主、零价铁 (ZVI) 为辅的载体装入反应槽中做现场试验发现，异养/自养反硝化处理 (HAD) 适合作为一个 PRB 系统。此外，该方法不仅可以去除硝酸盐，同时还能去除像氯化乙烯等污染物。

吸附剂如沸石、颗粒活性炭、铁的氢氧化物、粘土矿物等也可作为 PRB 活性介质。但是由于这种系统实际运行是很容易达到饱和状态，处理效果难以长期维持，工程应用中采用的较少，所以这些具有较强吸附能力的介质常用于和其它材

料（如铁粉）混合使用来增强处理效果。张桂华^[53]的实验结论表明：混合材料比单一介质的效果好，由于吸附及离子交换作用，对氨氮以及重金属有很好的去除作用。

宗芳等^[54]采用两种混合介质 A（陶粒与活性炭的混合物）和 B（沸石与活性炭的混合物），对 PRB 修复被渗滤液污染的地下水的可行性进行了研究。结果表明，混合介质 A 和 B 对 COD_{Cr} 的平均去除率分别达到了 71.8% 和 63.4%；对 NH₄⁺ 的平均去除率分别为 13.5% 和 58.7%；对重金属的去除，反应介质 B 则优于 A。因此，反应介质的选择要根据污染物的性质而定，混合介质很适合处理具有复杂污染物成分的渗滤液，弥补了单一的介质只能去除某种污染物的不足，可以考虑将沸石和陶粒组成混合介质，通过确定两者的比例，来去除渗滤液中成分复杂的污染物。

董军等^[55]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 种可渗透反应器 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；BOD₅/COD 值由 0.32 分别升高至 0.781、0.728、0.716，总氮从 50mg/L 都降到 10mg/L 以下，NH₄⁺ 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。

从这些科研实验中可以发现 PRB 中的活性介质对去除地下水中的污染物起着至关重要的作用，只有活性介质选择得当才能获得较好的去除效果；当然，污染物的初始浓度也是比较关键的影响因素之一，如果采用较高的初始浓度，反应时间就得适当延长，以使污染物能够在 PRB 中和活性介质充分地接触。从许多研究的实验材料选择上不难看出，很大一部分科研人员选择了零价铁作为处理地下水中的主要活性介质，这是因为零价铁不仅来源广泛，而且有很好的还原性能，对于氧化性较高的污染物有很好的去除能力，这也是我们把它作为主要活性介质去除垃圾渗滤液中难生物降解污染物的原因，可以说，零价铁为本次实验效果提供强有力的保证。此外，为了进一步提高污染物的去除率，在 PRB 中再加入一些辅助材料，提高 PRB 防治垃圾渗滤液污染地下水的可行性。

3.2 PRB 反应器的设计

3.2.1 PRB 反应器设计原理

利用零价铁的还原性将难生物降解的有机物还原为易生物降解的简单有机物，再由微生物将易降解的简单有机物消化吸收；将高价态的有害离子还原为低价态并沉淀或吸附在 PRB 介质的孔隙中，达到净化地下水的目的。将调配好的活性介质装入 PRB 反映器中，进水口接入待处理水样开始运行，待反应器运行一定时间后在出水口取样化验，分析 PRB 反应器的去除效果。

3.2.2 试验方法——正交试验

在科学的研究、生产运行、产品开发等实践中，考察的因素往往很多，而且每个因素的水平数也很多，此时如果对这些因素的每个水平可能构成的一切组合条件均逐一进行试验，即进行全面试验，试验次数就相当多。例如考察 4 个因素，每个因素有 3 个水平，则进行全面试验共需进行 $3^4=81$ 次试验。又例如考察 7 个因素，每个因素有 2 个水平，则进行全面试验共需进行 $2^7=128$ ，可见全面试验试验次数多，所需费用高，所耗时间长。

对多因素试验，人们一直在试图解决以下两个矛盾：（1）全面试验次数多与实际可行的试验次数少之间的矛盾；（2）实际所做的少数试验与全面掌握内在规律之间的矛盾。也就是说，人们一直在寻找一种多因素试验设计方法，这种方法必须具有以下特点：（1）试验次数少；（2）所安排的试验点具有代表性；（3）所得到的试验结论可靠合理。

正交试验设计，就是利用事先制好的特殊表格——正交表来科学地安排试验，并进行试验数据分拆的一种方法。20世纪 40 年代，正交试验设计法首先应用于农业中，20世纪 50 年代推广到工业领域，取得了显著的效果。我国从 20 世纪 60 年代开始应用这一方法，20 世纪 70 年代得到推广。用正交试验设计法安排试验，具有省时省力的优点。假设现要进行的试验需考察 A、B、C 三个因素，每个因素取三个水平，则全面试验共需进行 $3^3=27$ 次试验，假设不考虑因素之间的交互作用，可采用 3 因素 3 水平正交表安排试验，只需进行 9 次试验。

3.2.3 PRB 介质选材

PRB 处理污染地下水使用的反应介质材料，最常见的是零价铁，其它还有活

性碳、沸石、石灰石、离子交换树脂、铁的氧化物和氢氧化物、磷酸盐、释氧剂以及有机材料（城市堆肥、木屑、棉纤维）等。零价铁主要用于地下水中难生物降解的金属、氯代有机物等的去除。矿物材料作为反应材料，如沸石、石灰石、磷灰石等，具有资源丰富、价格低廉、污染少等优点，利用其表面吸附作用、孔道过滤作用、离子交换作用和金属矿物微溶性的化学活性，都可以有效去除地下水中的污染物。释氧剂和有机材料作为反应介质可以为微生物提供必要的生长条件，将系统维持在好氧或厌氧状态，对 BOD、氮及磷有一定的去除作用。很多研究还将不同反应材料混合或串联在一起以获得更好的处理效果。

活性材料的选择是可渗透性反应墙修复效果是否良好的关键。这些具有较低渗透性的化学活性物质，需要根据所要处理的污染物的种类进行选择，不同的污染物所选用的活性物质有所不同。当然，这些活性物质与其处理的污染物之间的反应也是可预知的，即不会产生毒性更强、危害更大的副产物。活性物质的筛选、用量、污染物浓度、水流速度以及是否均匀分布是该技术的关键要素。为了确保系统的有效，反应材料须满足以下几个条件：

1. 当污染地下水流经反应墙时，污染组分与反映材料之间应有一定的物理、化学或生物反应性，从而确保污染物流经反应墙时能被有效去除；
2. 对污染物吸附降解能力强，活性保持时间长；
3. 在水力和矿化作用下保持稳定；
4. 变形小；
5. 抗腐蚀性能好；
6. 粒度均匀，易于施工安装；
7. 反应材料应经济实惠，以确保处理系统能长期有效地发挥功用；
8. 反应材料不应产生二次污染。

对反映材料的总体要求可概括为有效、经济和安全。

有试验^[56]表明，零价铁可以加速垃圾渗滤液中的难生物降解有机物的还原或分解，而且可以有效去除重金属，此外，垃圾渗滤液与零价铁接触得越充分，处理效果就越好，因此，本次试验选用 100 目和 200 目 2 种粒径的粉末冶金用还原铁粉（标准号：GB/T 4136-1994）作为零价铁的来源加以比较，这种工业级铁粉来源广泛，经济适用。

针对垃圾渗滤液毒性高、难降解有机物含量高的特点，选取大通垃圾场下常年被覆盖的土壤作为微生物的来源，这些土壤因能长期与垃圾渗滤液接触而富含很多被驯化了的微生物，它们能够抵抗垃圾渗滤液的毒害且能够降解其中的有害

物质。为了维持微生物的活性，本次试验选择在 PRB 中加入香樟树锯末，给微生物提供充足的营养。

为了保持透水性，PRB 中还需加入粗砂，增加其孔隙率。此外，砂子还可以为微生物及 PRB 中的各种反应提供附着体。

3.2.4 PRB 介质材料配比选择

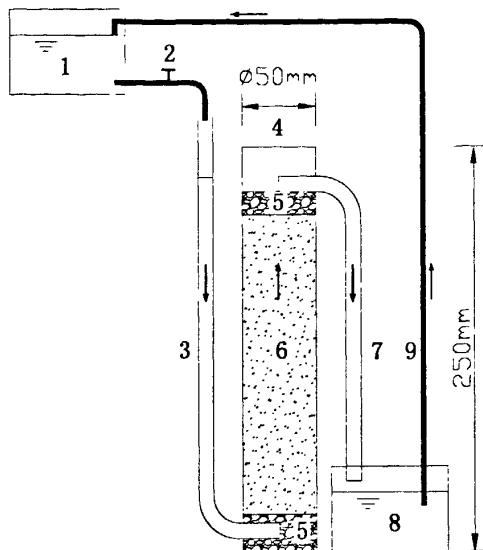
根据 PRB 介质的成分和 PRB 装置运行的时间长短不同，本次试验的影响因素确定为：A——铁粉细度、B——铁粉用量（体积分数）、C——锯末用量（体积分数）和 D——反应时间。为了找出较合理的配比，需要对各影响因素变换水平值，然后根据实验结果判断影响因素取何水平值时可以使处理效果最好。

为了提高工作效率，本次试验采用正交试验。在选择正交试验表之前，首先需要判断对处理效果影响较大的 2 个因素——铁粉用量和锯末用量是否存在交互作用，分别为这 2 个因素设定 2 个水平（B1、B2 和 C1、C2），实验方案设计如表 4 所示。按照方案给出的材料配比取适量混合均匀，并装填入反应器（UPVC 材料、内径 50mm、高 250mm、有效容积 400mL，见图 9）中，处理结果见表 4。根据处理结果可绘制交互作用判断图 10、图 11，从图中可看出，虽然 COD_{Cr}、BOD₅ 的去除效果并不好，而且加入锯末甚至使反应器出水 COD_{Cr}、BOD₅ 较进水不降反升，但是 2 个因素在各自水平范围内不存在明显的交互作用。至此，本次试验可选择如表 5 所示的 4 因素 4 水平的正交试验表，其中铁粉细度本来只有 2 个水平，为了满足正交表的使用要求，须为该因素建立 2 个与原有 2 个水平相同的虚拟水平。表 5 末尾特增加 1 个空白试验（即反应器中只有砂子，没有其它活性介质），为各反应器处理效果提供对比参照。

表 4 交互作用判断实验设计方案及处理结果

Table4 design scheme of the interaction judgment tests and treating results

反应器 编号	交互作用判断实验设计					处理结果	
	进水浓度 (mg/L)	铁粉 细度	铁粉用量(B) (v/v, %)	锯末用量(C) (v/v, %)	砂子用量 (v/v, %)	反应时间 (天)	出水 COD _{Cr} (mg/L)
1		10 (B1)	0 (C1)	90			329
2	COD _{Cr} : 100	40 (B2)	0 (C1)	60			295
3	417、 BOD ₅ : 56	日	10 (B1)	20 (C2)	70	1	512
4		40 (B2)	20 (C2)	40			504
							69



1 进水箱 2 流量控制阀 3 进水管 4 UPVC反
应器 5 粗砂过滤层 6 PRB活性介质（有效容
积400mL） 7 出水管 8 出水箱 9 循环回流管

图 9 反应器示意图

Fig9 schematic diagram of the reactor

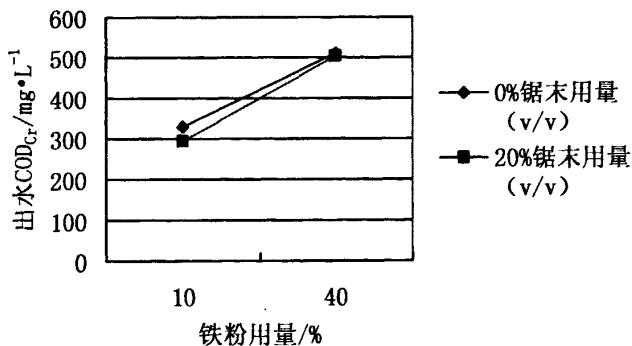


图 10 出水 COD_{Cr} 值交互作用判断图

Fig10 diagram of interaction judgment by outwater COD_{Cr}

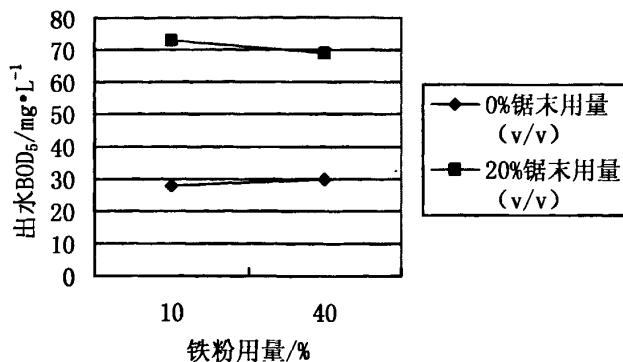
图 11 出水 BOD₅ 值交互作用判断图Fig11 diagram of interaction judgment by outwater BOD₅

表 5 四因素四水平正交试验表

Table5 orthogonal experiment table of 4 factors and 4 levels

试验号	因素水平 (编号)				
	铁粉细度(A) 目	铁粉用量(B) v/v, %	锯末用量(C) v/v, %	反应时间(D) 天	空列
1	100 目(A1)	5(B1)	0(C1)	0.5(D1)	1
2	100 目(A1)	10(B2)	5(C2)	1(D2)	2
3	100 目(A1)	20(B3)	10(C3)	2(D3)	3
4	100 目(A1)	40(B4)	20(C4)	5(D4)	4
5	200 目(A2)	5(B1)	5(C2)	2(D3)	4
6	200 目(A2)	10(B2)	0(C1)	5(D4)	3
7	200 目(A2)	20(B3)	20(C4)	0.5(D1)	2
8	200 目(A2)	40(B4)	10(C3)	1(D2)	1
9	100 目(A3)	5(B1)	10(C3)	5(D4)	2
10	100 目(A3)	10(B2)	20(C4)	2(D3)	1
11	100 目(A3)	20(B3)	0(C1)	1(D2)	4
12	100 目(A3)	40(B4)	5(C2)	0.5(D1)	3
13	200 目(A4)	5(B1)	20(C4)	1(D2)	3
14	200 目(A4)	10(B2)	10(C3)	0.5(D1)	4
15	200 目(A4)	20(B3)	5(C2)	5(D4)	1
16	200 目(A4)	40(B4)	0(C1)	2(D3)	2
空白		0	0	5	

3.3 反应器运行

取自大通垃圾场新堆场排放口渗滤液的水质特性见表 6。当垃圾渗滤液进入地下水后，会被地下水稀释，本次试验采用 2 种不同的稀释倍数（5 倍和 40 倍）用蒸馏水对垃圾渗滤液进行稀释，配置成 2 种不同浓度的待处理液即反应器进水，观察各反应器对不同浓度的进水的处理效果，待处理液水质特性见表 7、表 8。

反应器运行时间采用进、出水循环的方法来控制，即不断将出水注入进水管中，直至到达反应时间终点。反应器进水采用滴加的方式，滴速为约 1 滴/秒或 $0.05\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ，如果进水滴速过大，就会在反应器中形成特殊通道，进水就不能和 PRB 中的活性介质充分接触而导致处理效果降低。

表 6 大通垃圾场渗滤液水质特性

Table 6 water quality of leachate from Datong landfill

pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 PCU
7.0	2250	196	923	1637

表 7 稀释 5 倍后的垃圾渗滤液水质特性

Table 7 water quality of leachate diluted 5 times

pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 PCU
8.3	427	28.6	291	326

表 8 稀释 40 倍后的垃圾渗滤液水质特性

Table 8 water quality of leachate diluted 40 times

pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 PCU
7.0	63	3.94	23	66

3.4 正交试验运行结果

把稀释 5 倍后的垃圾渗滤液作为进水的正交试验称为第 1 组正交试验，把稀释 40 倍后的垃圾渗滤液作为进水的正交试验称为第 2 组正交试验，2 组正交试验

运行结果见表 9。

表 9 正交试验运行结果

Table 9 results of the orthogonal experiments

试验号	第 1 组正交试验出水水质特性					第 2 组正交试验出水水质特性				
	pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 PCU	pH	COD _{Cr} mg·L ⁻¹	BOD ₅ mg·L ⁻¹	浊度 NTU	色度 PCU
1	8.8	298	20.7	68	207	8.0	46	4.3	5	5
2	9.6	281	17.7	29	124	7.7	102	33.2	9	26
3	9.4	237	15.7	49	129	7.8	115	8.6	8	24
4	9.4	232	14.2	29	78	7.9	64	2.5	3	13
5	9.0	265	20.2	29	95	7.9	68	1.7	3	14
6	9.0	263	7.3	33	85	7.8	94	7.2	6	22
7	9.0	292	20.7	73	202	7.8	123	30.6	10	29
8	9.9	339	25.3	49	189	7.5	277	171	18	55
9	9.0	208	2.1	32	97	7.8	120	26.5	10	28
10	9.2	242	15.8	32	100	7.8	33	12.4	6	19
11	9.3	276	6.9	59	175	8.0	28	3.4	1	7
12	9.5	486	21.7	92	239	7.9	82	16.9	5	20
13	8.8	269	10.7	44	167	7.7	240	48.0	16	51
14	9.2	378	15.9	100	244	7.7	217	29.8	15	45
15	9.3	180	6.5	27	62	7.8	128	27.5	10	31
16	9.8	241	15.7	28	86	7.8	54	8.7	3	6
空白	8.8	265	26.5	115	266	8.0	42	2.8	10	30

3.5 本章小结

对于正交试验来说，影响因素之间的交互作用是否存在决定着正交试验的复杂程度和正交试验表的选择。理论上讲，任何 2 个因素之间都存在或大或小的交互作用，这说明因素之间的关系是很微妙的，不同的因素变换水平值会导致实验结果的变化，当各因素之间的交互作用很弱或不存在时，说明因素之间的关系很简单或者可以被简化，当各因素水平值向同一个方向变化时，实验结果只向同一个方向变化而不会显得没有规律；当个因素之间存在明显的交互作用时，说明因素之间的关系比较复杂，当个因素水平值朝同一个方向变化时，试验结果会向不同的方向变化，显得杂乱无章。在判断试验之前，我们不能断定零价铁的还原性和微生物的降解作用到底哪个在反应过程中作用更大，或 2 者是否相互抑制，我

们只能根据前人的经验判断出 2 者都有可能起主要作用。交互作用判断试验结果显示铁粉用量和锯末用量 2 个主要因素在各自水平范围内存在弱交互作用，将其忽略后正交试验就可以大大简化，但是试验结果就会存在一定的偏差。其实，任何 2 个因素之间都应该作交互判断试验，这样可以把正交试验设计得更准确。但当某些因素之间的关系比较明确或已经验证的话，可以省去交互判断试验，提高实验效率。

此外，试验过程中反应器暴露出堵塞的问题，严重干扰试验的进度和结果的准确度，但不是所有的反应器都存在该问题，分析原因有二：一是粗砂的粒径太小，造成装填后的孔隙率太低，而垃圾渗滤液中杂质含量比较高，运行一段时间后就容易把反应器中的孔隙堵住造成水流不畅；二是铁粉太细，而且比重大，装填时容易沉入反应器底部造成底部孔隙率太小而堵塞。我们在试验过程发现装有 200 目铁粉的反应器确实比装有 100 目铁粉的反应器容易堵塞，造成这种现象的主要原因是混匀 3 种活性介质时使用的是搅拌，前面已经提过，铁粉太细而且比重大，搅拌或装填时容易聚集到一起，这样就使反应器局部孔隙率大大降低，整体渗透性能也随之下降。要解决堵塞问题，首先要解决介质混合均匀的问题，在装填活性介质时，我们可以在反应器底部先撒上很薄一层粗砂，然后再撒上很薄一层铁粉，然后是锯末，依次循环，这样铁粉就不会大量聚集在一块了，均匀混合的问题也就解决了，反应器的渗透性分布也会更均匀。如果这样还是出现堵塞的话，就得更换粒径更大的粗砂了。

我们还发现反应器的处理效果不太稳定，具体地说，在反应停留时间内，同一反应器前几次循环处理效果还不错，出水浊度和色度都在下降，但接下来的几次循环后出水浊度和色度反而会增加；或者这种显现在反应停留时间内交替出现，给人的感觉是处理效果时好时坏、不稳定。造成这种现象发生的原因还不明确，可能与堵塞有关，也可能和反应介质混合不均匀有关。

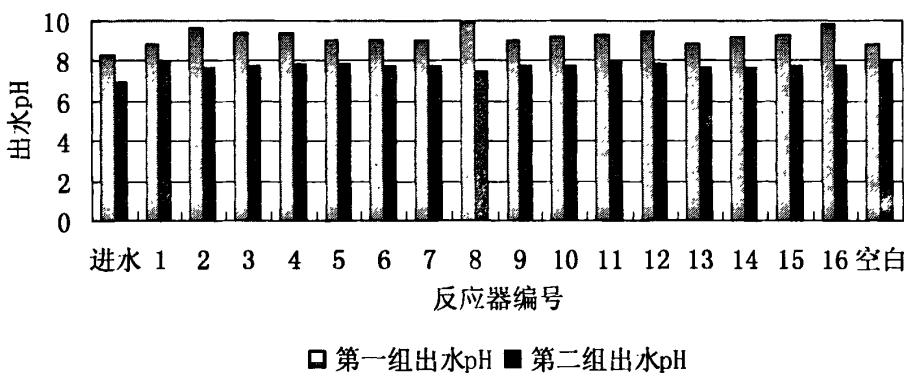
4 反应器处理效果及各因素最佳水平

本章将根据前面正交试验结果分析试验设计的反应器处理垃圾渗滤液污染地下水的效果，比较反应器对不同浓度的进水中的污染物的去除率，并运用正交试验结果直观分析方法探求活性介质的最佳配比和最佳停留时间。

4.1 反应器处理效果对比分析

4.1.1 出水 pH 分析

由正交试验结果可以看出各反应器出水 pH 较进水均升高，第 1 组正交试验出水 pH 值基本上都在 8 以内，符合原位处理技术和地下水环境质量标准的要求，但第 2 组正交试验出水 pH 值较进水升幅大，出水 pH 值超过 9 的反应器占总数的 59%
见



图

12），最高值达到 9.8。这个现象说明 PRB 反应器处理垃圾渗滤液污染地下水时必然会造成 pH 值的升高，但是当地下水中污染物的含量增高时，PRB 出水 pH 值的增幅也会随之增大。地下水 pH 值超过 9 时会使地下水中的各种微量元素含量发生变化，使用范围就会大大降低，这就要求我们在做 PRB 试验时必须考虑进水浓度。如果进水浓度过高造成出水 pH 值超过了 9，还需要考虑对出水做碱中和处理；如果进水浓度选择合理就可以省去碱中和这一步，减少不必要的浪费。

单从 pH 值考虑，各反应器处理效果相差不大。

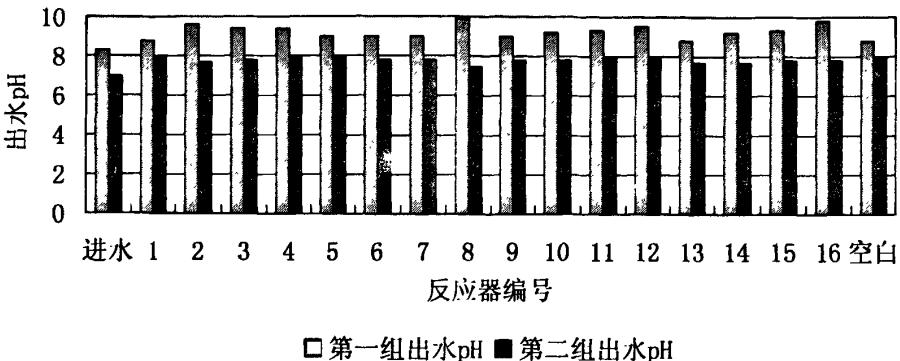


图 12 2 组正交试验出水 pH 对比图

Fig12 outwater pH contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

4.1.2 CODCr 去除效果分析

2 组正交试验 CODCr 去除率对比图如图 13 所示。从总体上来看，同一反应器 CODCr 去除率差异很大，进水浓度再次成为影响各反应器处理效果的重要因素。第 1 组正交试验进水浓度较高，除 12# 反应器外，其余反应器 CODCr 去除率均为正，即 12 号反应器出水 CODCr 异常升高，其余反应器出水 CODCr 都有所下降，但 CODCr 去除率普遍不高，多集中在 30%~50% 之间，15# 反应器 CODCr 去除率最高，为 58%。第 2 组正交试验进水浓度较低，反应器 CODCr 去除率出现了很大的差异，出水 CODCr 不降反升的反应器数量超过半数，且增幅巨大，8# 反应器出水 CODCr 增幅最大，接近 3.5 倍，13# 出水 CODCr 增幅近 3 倍，14# 反应器出水 CODCr 增幅近 2.5 倍；CODCr 去除率较高的反应器为 10# 和 11#，相应的 CODCr 去除率分别为 48% 和 56%。

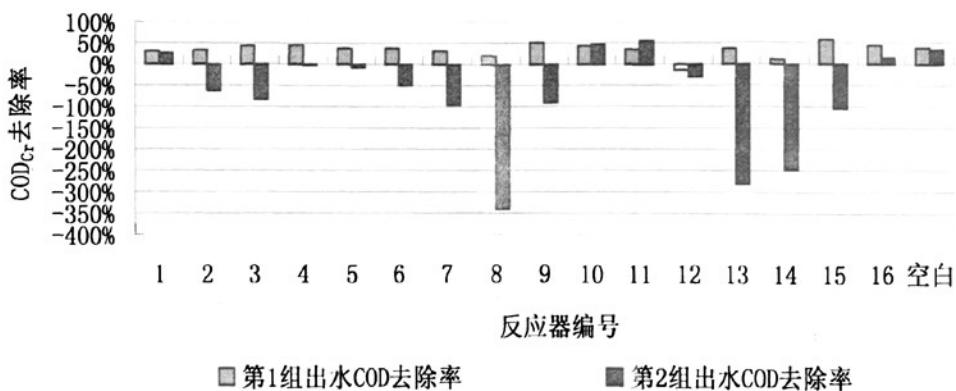


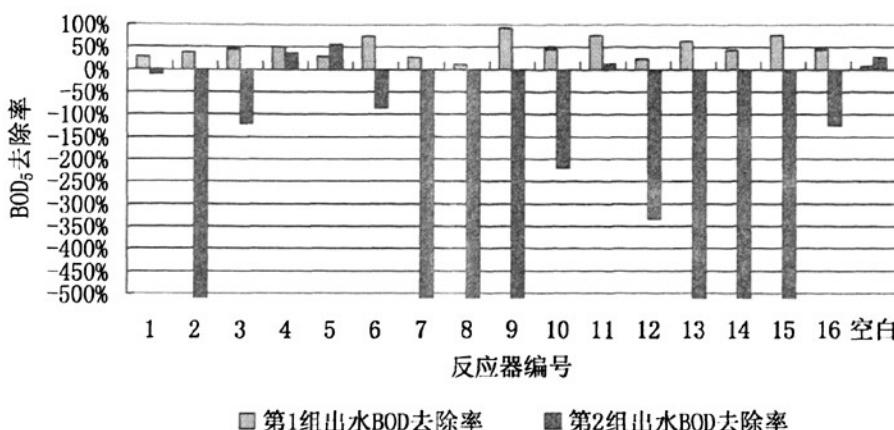
图 13-2 组正交试验 CODCr 去除率对比图

Fig13 COD_{Cr} removal efficiency contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

从 COD_{Cr} 去除率考虑，反应器处理效果相差较大。其中 2#、3#、6#、7#、8#、9#、13#、15# 反应器在进水浓度不同时 COD_{Cr} 去除效果完全相反，当进水为高浓度垃圾渗滤液时，反应器出水 COD_{Cr} 均呈下降趋势，但当进水更换为低浓度垃圾渗滤液时，反应器出水 COD_{Cr} 均不降反升。同时，我们也应该注意到，10# 和 11# 的表现还是令人满意的，对不同浓度的进水都有较好的去除效果，而且与空白反应器的去除效果相比也有所提高。所以，针对不同的进水浓度，我们需要用正交试验来判断怎样的介质配比才能获得更好的处理效果，如果进水浓度是变化的，我们就得选择对进水浓度变化适应能力强的介质配比。

4.1.3 BOD₅ 去除效果分析

2 组正交试验 BOD₅ 去除率对比图如图 14 所示。当进水 BOD₅ 由 28.6 mg·L⁻¹

图 14 2 组正交试验 BOD₅ 去除率对比图Fig14 BOD₅ removal efficiency contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

更换为 $3.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，同一反应器 BOD_5 去除率差异巨大，呈现出一种截然相反的状态，又一次体现出进水浓度成为影响各反应器处理效果的重要因素。第 1 组正交试验进水浓度较高，各反应器 BOD_5 去除率均为正，9#反应器 BOD_5 去除率高达 93%，6#、11#、15#反应器 BOD_5 去除率也不错，均达到了 70%以上。第 2 组正交试验进水 BOD_5 较低，仅为 $3.9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，单就这个水质指标来说，它已经是比较好的水质了，不需要在进行人为处理，但是正因为还存在超标的其它污染物，所以该地下水仍然需要通过反应器进行净化；如果反应器在 BOD_5 去除率上表现良好的话，说明反应器设计得很成功，相反地，反应器就需要改进了；不幸的是，这次试验中反应器 BOD_5 去除率大部分为负，也就是说，出水 BOD_5 不降反升的反应器占绝大多数，且增幅巨大，8#反应器出水 BOD_5 增幅最大，接近 43 倍，13#出水 BOD_5 增幅近 12 倍，14#反应器出水 BOD_5 增幅近 7 倍，与这 3 个反应器在低浓度进水时 COD_{Cr} 去除率有相似表现，2#、7#、9#、15#出水 BOD_5 增幅也较大，分别增高 7.5 倍、6.8 倍、5.8 倍、6 倍； BOD_5 去除效果较好的反应器为 4#、5#、11#， BOD_5 去除率分别为 36%、56% 和 12%。

单从 BOD_5 去除率考虑，反应器处理效果相差较大。除 4#、5#、11#外，其它反应器在进水浓度不同时 BOD_5 去除效果完全相反，当进水为高浓度垃圾渗滤液时，反应器出水 BOD_5 均呈下降趋势，而且去除率均较高，但当进水更换为低浓度垃圾渗滤液时，反应器出水 BOD_5 均不降反升。同时，我们也应该注意到，4#和 5#的表现还是令人满意的，对不同浓度的进水都有较好的去除效果，而且与空白

反应器的去除效果相比也有所提高。所以，针对不同的进水浓度和处理对象，我们需要用正交试验来判断怎样的介质配比才能获得更好的处理效果，如果进水浓度是变化的，我们就得选择对进水浓度变化适应能力强的介质配比。

4.1.4 出水 BOD_5/COD_{Cr} 分析

BOD_5/COD_{Cr} 在一定程度上可以反映污水的可生化降解的可行性，该值越高说明污染物中可以被微生物降解的有机物含量越高，采用生化降解技术的处理效果就越好。图 15 给出了 2 组正交试验进水及各反应器出水的 BOD_5/COD_{Cr} 。可以看

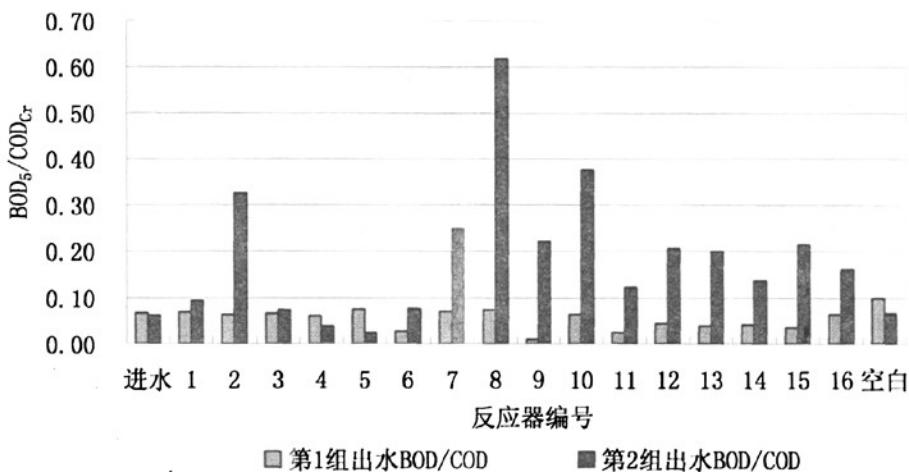


图 15 2 组正交试验出水 BOD_5/COD_{Cr} 对比图

Fig15 outwater BOD_5/COD_{Cr} contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

出，2 组正交试验的进水 BOD_5/COD_{Cr} 都很低，分别为 0.07 和 0.06，这说明 2 种进水中可生物降解的有机污染物含量都很低，我们作出水 BOD_5/COD_{Cr} 分析的目的就是为了观察经过反应器处理后受污染地下水的可生化性是否有所改善。对于第 1 组正交试验来说，各反应器出水 BOD_5/COD_{Cr} 值基本上没有改变，改善效果甚至还不如空白反应器；第 2 组正交试验出水 BOD_5/COD_{Cr} 值乍一看还不错，似乎部分反应器还真地把 BOD_5/COD_{Cr} 值提高了不少，例如 2#、8#、10# 反应器的出水 BOD_5/COD_{Cr} 值分别为 0.33、0.62、0.38，与进水相比，虽然出水 BOD_5/COD_{Cr} 的比值升高了，但同时 BOD_5 、 COD_{Cr} 的值也分别升高了，即反应器不但没有把水中的有机物去除，反而将一些易生物降解的有机物溶入水中，造成了反应器改善了污染地下水可生化降解性的假象。

如上所述, BOD_5/COD_{Cr} 对于本次试验意义不大, 我们试验的目的是提高反应器去除污染物的能力, 只要污染物去除率高, 出水污染物含量可以降低到地下水环境容许的范围内, 那么反应器的设计就是成功的。

4.1.5 浊度去除效果分析

浊度反应水中悬浮物的多少, 垃圾渗滤液之所以呈黑褐色, 那是因为垃圾渗滤液中含有大量的悬浮物, 浊度很高, 对于被垃圾渗滤液污染的地下水来说, 必然会有大量胶体状污染物存在, 这些污染物可能是某些有机物质, 也有可能是无机离子的络合物, 总之都是必须从水中去除的污染物。2组正交试验浊度去除率对比图如图 16 表示。总体看来, 2组正交试验的浊度去除率都处在较高的水平, 且

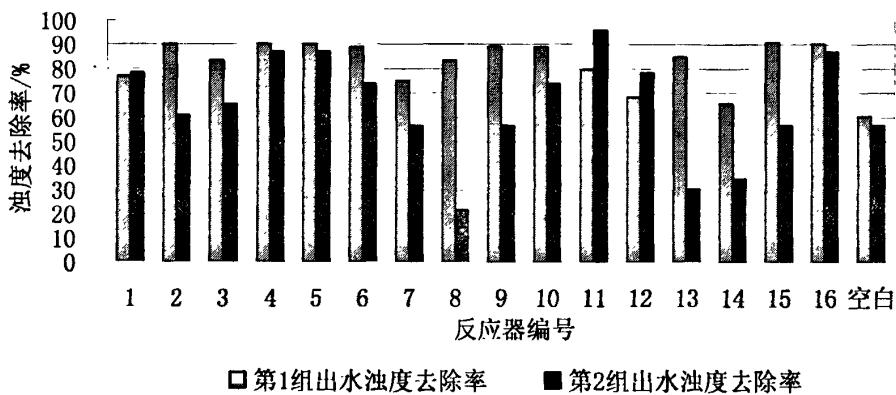


图 16 2 组正交试验浊度去除率对比图

Fig16 turbidity removal efficiency contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

大部分好于空白反应器。第 1 组正交试验中反应器浊度去除率均在 65% 以上, 75% 的反应器浊度去除率高于 80%, 2#、4#、5#、6#、9#、10#、15#、16# 反应器浊度去除率达到了 90%。第 2 组正交试验中反应器浊度去除率出现了参差不齐的现象, 8#、13#、14# 反应器的浊度去除率低于空白反应器, 7#、9#、15# 反应器的浊度去除率接近于空白反应器, 50% 的反应器的浊度去除率高于 70%, 25% 的反应器的浊度去除率高于 80%, 11# 反应器的浊度去除率最高, 为 96%。

单从浊度去除率考虑, 大部分反应器都有较好的处理效果, 而且对进水浓度的变化适应能力强, 尤其是 4#、5#、16# 反应器, 2 次正交试验的浊度去除率均接近 90%。从空白反应器约 60% 的浊度去除率可知, 反应器中粗砂的过滤和吸附对浊度去除起主要作用, 活性介质可以将浊度去除率提升约 30%。

4.1.6 色度去除效果分析

色度反应水中有色污染物含量的多少，被垃圾渗滤液污染的地下水一般带有或深或浅的黄颜色，颜色的深浅代表水中污染物浓度的高低，本次试验所测的色度为表观色度，所以测量值在某种程度上还会受到水的浊度的影响。与浊度相似，色度在一定程度上反应的是有色有机物质和无机物质浓度的总和，因而色度去除率标示了反应器去除有色污染物的综合能力，2组正交试验色度去除率对比如图17所示。第1组正交试验反应器的色度去除率均好于空白反应器，15#反应器的色

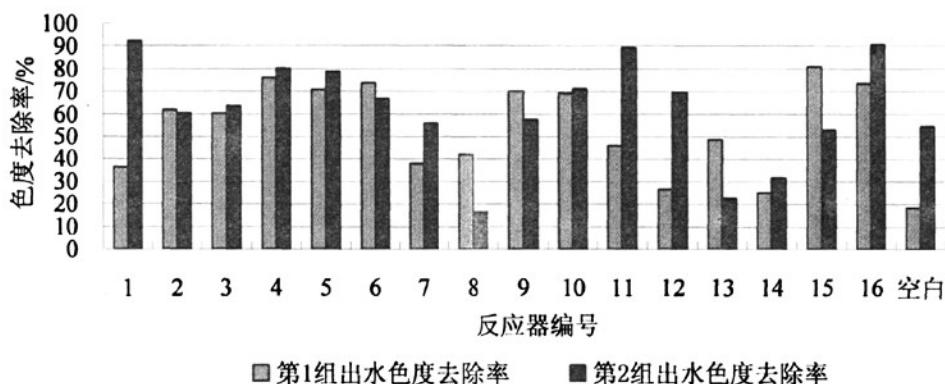


图 17 2 组正交试验色度去除率对比图

Fig17 chroma removal efficiency contrast diagram of the 2 group of orthogonal experiments

度去除率最高，为 81%；4#、5#、6#、9#、16#反应器色度去除率大于 70%，50% 的反应器色度去除率大于 60%，50% 的反应器色度去除率低于 50%。第 2 组正交试验大部分反应器的色度去除率好于空白反应器，8#、13#、14#、15#反应器的色度去除率低于空白反应器，空白反应器的色度去除率达到了 55%；1#、15#反应器的色度去除率超过了 90%，占总数 25% 的反应器色度去除率在 80% 以上，37.5% 的反应器色度去除率在 70% 以上，62.5% 的反应器色度去除率在 60% 以上。

单从色度去除率来考虑，进水浓度低时反应器的色度去除效果普遍好于进水浓度高时反应器的色度去除效果，尤其是 1#、11#、16#反应器，第 2 组正交试验的色度去除率较第 1 组正交试验的色度去除率有 15%~50% 提升；4#、5#、10#、16#反应器在 2 组正交试验中的色度去除率均超过 70%，对不同进水浓度均有较高的去除率，而且较空白反应器色度去除率有不小的提升，说明反应器中的活性介质对色度有很不错的去除作用。

4.2 正交试验结果直观分析判断各因素最佳水平

4.2.1 直观分析方法

正交试验结果的直观分析与正交试验结果的方差分析相比，具有计算量小、计算简单、分析速度快、一目了然等优点，但分析结果的精确性与严密性相对于方差分析来说稍差。直观分析主要可以解决以下两个问题：1) 求最佳水平组合。该问题归结为找到各因素分别取何水平时，所得到的试验结果会更好。判断某因素的最佳水平采用的是求试验指标 y_i (i 为反应器序号) 各水平平均值中的最值，如果试验指标越小代表处理效果越好，试验指标各水平平均值中哪个最小哪个就是代表的就是最佳水平；反之，如果试验指标越大代表处理效果越好，试验指标各水平平均值中哪个最大哪个就是代表的就是最佳水平。2) 求影响因素的主次顺序。该问题归结为将所有影响因素按其影响的大小进行排队，采用的是极差分析法。某个因素的极差 R 定义为该因素的试验指标最大水平平均值 K_{\max} 与最小水平平均值 K_{\min} 之差的绝对值。显然，极差大表明该因素影响大，是主要因素；极差小说明该因素的影响小，为次要因素^[57]。本次正交试验直观分析计算表如表 10 所示。

表 10.4 因素 4 水平正交试验结果直观分析计算表

Table 10 calculating table for intuitionistic analysis on results of 4 factors and 4 levels orthogonal experiments

试验号	因素水平(编号)				评价指标 yi
	铁粉细度(A) 目	铁粉用量(B) v/v, %	锯末用量(C) v/v, %	反应时间(D) 天	
1	100(A1)	5(B1)	0(C1)	0.5(D1)	1 y_1
2	100(A1)	10(B2)	5(C2)	1(D2)	2 y_2
3	100(A1)	20(B3)	10(C3)	2(D3)	3 y_3
4	100(A1)	40(B4)	20(C4)	5(D4)	4 y_4
5	200(A2)	5(B1)	5(C2)	2(D3)	4 y_5
6	200(A2)	10(B2)	0(C1)	5(D4)	3 y_6
7	200(A2)	20(B3)	20(C4)	0.5(D1)	2 y_7
8	200(A2)	40(B4)	10(C3)	1(D2)	1 y_8
9	100(A3)	5(B1)	10(C3)	5(D4)	2 y_9
10	100(A3)	10(B2)	20(C4)	2(D3)	1 y_{10}
11	100(A3)	20(B3)	0(C1)	1(D2)	4 y_{11}
12	100(A3)	40(B4)	5(C2)	0.5(D1)	3 y_{12}
13	200(A4)	5(B1)	20(C4)	1(D2)	3 y_{13}
14	200(A4)	10(B2)	10(C3)	0.5(D1)	4 y_{14}
15	200(A4)	20(B3)	5(C2)	5(D4)	1 y_{15}
16	200(A4)	40(B4)	0(C1)	2(D3)	2 y_{16}

直观分析计算

T ₁	$T_{11}=y_1+y_2+y_3+y_4$	$T_{21}=y_1+y_5+y_9+y_{13}$	$T_{31}=y_1+y_6+y_{11}+y_{16}$	$T_{41}=y_1+y_7+y_{12}+y_{14}$
T ₂	$T_{12}=y_5+y_6+y_7+y_8$	$T_{22}=y_2+y_6+y_{10}+y_{14}$	$T_{32}=y_2+y_5+y_{12}+y_{15}$	$T_{42}=y_2+y_8+y_{11}+y_{13}$
T ₃	$T_{13}=y_9+y_{10}+y_{11}+y_{12}$	$T_{23}=y_3+y_7+y_{11}+y_{15}$	$T_{33}=y_3+y_8+y_9+y_{14}$	$T_{43}=y_3+y_5+y_{10}+y_{16}$
T ₄	$T_{14}=y_{13}+y_{14}+y_{15}+y_{16}$	$T_{24}=y_4+y_8+y_{12}+y_{16}$	$T_{34}=y_4+y_7+y_{10}+y_{13}$	$T_{44}=y_4+y_6+y_9+y_{15}$
K ₁	$K_{11}=T_{11}/4$	$K_{21}=T_{21}/4$	$K_{31}=T_{31}/4$	$K_{41}=T_{41}/4$
K ₂	$K_{12}=T_{12}/4$	$K_{22}=T_{22}/4$	$K_{32}=T_{32}/4$	$K_{42}=T_{42}/4$
K ₃	$K_{13}=T_{13}/4$	$K_{23}=T_{23}/4$	$K_{33}=T_{33}/4$	$K_{43}=T_{43}/4$
K ₄	$K_{14}=T_{14}/4$	$K_{24}=T_{24}/4$	$K_{34}=T_{34}/4$	$K_{44}=T_{44}/4$
最佳 水平	$K_{11}, K_{12}, K_{13},$ K_{14} 中的最小值 代表的水平	$K_{21}, K_{22}, K_{23},$ K_{24} 中的最小值 代表的水平	$K_{31}, K_{32}, K_{33},$ K_{34} 中的最小值 代表的水平	$K_{41}, K_{42}, K_{43},$ K_{44} 中的最小值 代表的水平
极差 R	R _A	R _B	R _C	R _D

4.2.2 评价指标的选取

对于本次正交试验来说，经过反应器各出水水质参数的对比分析，将出水 pH、 COD_{Cr} 、 BOD_5 、浊度和色度分别作为反应器处理效果的评价指标计算各影响因素的最佳水平和对因素的影响程度大小进行排序。

按照上述 5 个评价指标对正交试验结果进行直观分析，必然会产生 5 种分析结果，这 5 种结果可能会有所不同，因而会对活性介质的最佳配比的选择产生干扰。在科学研究与生产实际中，经常会碰到一些多指标的试验问题。多指标正交试验结果分析相对来说复杂一些，但本质上并无明显的区别，关键在于如何将多指标化成单指标进行直观分析。常用的方法有：1) 指标单个分析综合处理法。多指标试验结果直观分析时，对每一个试验结果单个进行分析，得到每个指标的影响因素的主次顺序和最佳水平组合，然后根据相关的专业知识、试验的目的和试图解决的实际问题综合分析，这种方法称为指标单个分析综合处理法。指标单个分析综合处理法的难点在于综合处理时涉及的专业知识面较广，需考虑的问题也较多。因此，综合处理时比较麻烦，有时较难得到指标兼顾的好条件。2) 指标叠加综合评分法。所谓指标叠加法，是指将多指标按照相应权重进行叠加，将多指标化为一个综合指标，然后进行正交试验直观分析。在确定指标叠加权重时，应根据相关的专业知识判断指标的重要程度。

对于本实验来说，5 个评价指标均为值越小，表明处理结果越好，这个条件非常有利于采用指标叠加综合评分法。由于 5 个评价指标都是较为笼统的水质参数，故将其叠加权重均设为 1，得到的综合评价指标计算公式为

$$\text{综合评价指标} = \text{出水 pH} + \text{出水 } \text{COD}_{\text{Cr}} + \text{出水 } \text{BOD}_5 + \text{出水 浊度} + \text{出水 色度} \quad 4-1$$

4.2.3 分析结果

2 组正交试验结果直观分析见表 11、表 12，表中给出了根据不同评价指标计算出的活性材料的配比及各因素对实验结果的影响大小排序。

表 11 第 1 组正交试验结果直观分析

Table11 intuitionistic analysis on the 1st group of orthogonal experiments results

评价指标	各因素最佳水平 (编号)				各因素影响大小排序
	铁粉细度(A) 目	铁粉用量(B) v/v, %	锯末用量(C) v/v, %	反应时间(D) 天	
pH	200(A2)	5(B1)	20(C4)	0.5(D1)	B > C > D > A
COD _{Cr}	100(A1)	20(B3)	20(C4)	5(D4)	D > B > C > A
BOD ₅	100(A3)	20(B3)	0(C1)	5(D4)	D > B ≈ A > C
浊度	100(A1)	5(B1)	5(C2)	2(D3)	D > C > A > B
色度	100(A1)	10(B2)	5(C2)	5(D4)	D > C > A > B
综合	100(A1)	20(B3)	20(C4)	5(D4)	D > B > C > A

表 12 第 2 组正交试验结果直观分析

Table12 intuitionistic analysis on the 2nd group of orthogonal experiments results

评价指标	各因素最佳水平				各因素影响大小排序
	铁粉细度(A) 目	铁粉用量(B) v/v, %	锯末用量(C) v/v, %	反应时间(D) 天	
pH	200(A2)	10(B2)	10(C3)	1(D2)	C > D = A > B
COD _{Cr}	100(A3)	20(B3)	0(C1)	2(D3)	C > D > B > A
BOD ₅	100(A1)	20(B3)	0(C1)	2(D3)	D > C > A > B
浊度	100(A3)	20(B3)	0(C1)	2(D3)	D > C > A > B
色度	100(A1)	20(B3)	0(C1)	2(D3)	D > C > A > B
综合	100(A3)	20(B3)	0(C1)	2(D3)	C > D > A > B

从 2 组正交试验结果直观分析可看出, 进水浓度不同或评价指标不同, 得到的最佳因素水平结果是不同的。

对于出水 pH 值来说, 2 组正交试验结果直观分析均显示较短的反应时间可以使反应器出水 pH 值不会升高太多, 这主要是因为 PRB 反应器内的活性介质与水中的污染物发生反应时会产生碱性物质而造成出水 pH 值的升高, 反应时间越长, 生成的碱性物质就越多, 反应器出水的 pH 值也就会越高。但我们应该注意到较短的反应时间必然会牺牲反应器的污染物去除率, 所以, 用出水 pH 值作评价指标计算出的活性介质配比只能用来参考。

对于出水 COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度来说，2 组正交试验最佳活性材料配比均选择了 100 目的还原铁粉，而且用量也多选择比较适中的范围 20%而不是最大水平值 40%，这说明并不是铁粉越细、用量越大，反应器去除污染物的效果就越好。铁粉过细或用量过大将导致反应器的堵塞，反而会阻碍污染物与铁粉的接触，但从理论上讲，如果反应器的堵塞问题可以解决的话，铁粉粒径越小、用量选择适当可以使铁粉具有较大的比表面积，即可以增大铁粉与水中污染物接触的机会，反应器的处理效果会更好。

从第 1 组正交试验结果直观分析可以看出，除出水 pH 值外，根据其它评价指标计算得出的最佳因素水平均倾向于选择较长的反应时间以使去除反应进行得更彻底，取得较好的处理效果。对于高浓度进水的第 1 组正交试验，我们选用的最长反应时间是 5 天，从理论上讲，如果延长反应时间，反应器的去除效果还可能得到进一步提高。

从第 2 组正交试验结果直观分析来看，除出水 pH 值外，根据其它评价指标计算得出的最佳因素水平一致把反应时间确定为 2 天而不是最长反应时间 5 天，这主要是因为第 2 组正交试验进水浓度较低，所以可以被降解去除的污染物的反应在 2 天后已经接近完毕，如果反应时间过长，吸附或沉淀在反应器中的污染物可能会重新解析到水中，降低反应器的去除效果。由此看来，对于污染物浓度较低的进水，并不是反应时间越长，处理效果越好，合理的反应时间不仅可以使 PRB 达到最佳处理效果，而且使 PRB 的厚度有了设计依据，避免浪费建设材料。

第 2 组正交试验结果直观分析还显示最佳介质配比中锯末使用量为 0%，即不加锯末可以使反应器达到最佳处理效果，这是因为进水中各种污染物的浓度比较低，锯末本身是一种易被降解的有机物来源，加入锯末后反而易造成其分解成小分子污染物随水流出反应器，降低反应器的处理效果。

由于按照不同的评价指标可以得到不同的最佳介质配比和反应时间，在设计 PRB 时，我们要么依据某一个评价指标选择相应的最佳介质配比和反应时间，其余的作为参考，要么就得照顾到多个评价指标，按照综合评价指标选择最佳介质配比和反应时间。对于本次试验来说，出水 pH、COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度分别代表不同类型的污染物，要使设计的反应器在这 5 个方面均取得不错的处理效果，需要按照综合评价指标来确定最佳介质配比和反应时间。第 1 组正交试验按照综合评价指标计算得到的最佳介质配比和反应时间是：铁粉细度为 100 目、铁粉用量为 20%、锯末用量为 20%、反应时间为 5 天，这个结果与按照出水 COD_{Cr} 计算的最佳因素水平是一致的，说明按照此最佳水平设计的 PRB 反应器可以达到最

佳的 COD_{Cr} 去除效果；第 2 组正交试验按照综合评价指标计算得到的最佳介质配比和反应时间是：铁粉细度为 100 目、铁粉用量为 20%、锯末用量为 0%、反应时间为 2 天，这个结果与按照出水 COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度计算的最佳因素水平均一致，说明按照此配比设计的 PRB 反应器在 COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度去除方面均可达到最佳效果；2 正交试验不同的最佳因素水平结果表示当进水污染物浓度不同时最佳介质配比和运行时间是不同的，需要设计不同的反应器才能得到最佳的处理效果。

4.3 本章小结

通过对 2 组正交试验反应器出水水质分析得出：地下水巾污染物的含量增高时，PRB 出水 pH 值的增幅也会随之增大，但各反应器出水 pH 值相差不大；进水浓度变化时同一反应器 COD_{Cr} 去除率差异很大，第 2 组正交试验进水浓度较低，反应器出水 COD_{Cr} 不降反升的反应器数量超过半数，但 2 组正交试验中去除效果最好的反应器 COD_{Cr} 去除率均超过 50%；BOD₅ 的去除与 COD_{Cr} 类似，进水浓度变化时同一反应器 BOD₅ 去除率差异更大，第 1 组正交试验中 9#反应器 BOD₅ 去除率高达 93%，第 2 组正交试验中出水 BOD₅ 不降反升的反应器占绝大多数，8#反应器出水 BOD₅ 增幅最大，接近 43 倍，5#反应器 BOD₅ 去除率最高，为 56%；BOD₅/COD_{Cr} 对于本次试验意义不大，因为 2 组正交试验的进水 BOD₅/COD_{Cr} 都很低，经过处理后出水 BOD₅/COD_{Cr} 也基本上没有改善；2 组正交试验的浊度去除率都处在较高的水平，且大部分好于空白反应器，许多反应器浊度去除率达到了 80%~90%；进水浓度低时反应器的色度去除效果普遍好于进水浓度高时反应器的色度去除效果，4#、5#、10#、16#反应器在 2 组正交试验中的色度去除率均超过 70%，对不同进水浓度均有较高的去除率。

从 2 组正交试验结果直观分析可看出：进水浓度不同或评价指标不同，得到的最佳因素水平结果是不同的；出水 pH 值作为评价指标计算出的最佳因素水平只能用来参考；出水 COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度作为评价指标计算出的 2 组正交试验最佳活性材料配比均选择了 100 目的还原铁粉，而且用量也多选择比较适中的范围 20%，这说明铁粉过细或用量过大都会导致反应器的堵塞，反而会阻碍污染物与铁粉的接触，降低反应器的处理效果；从第 1 组正交试验结果直观分析可以看出，当进水污染物浓度较高时，计算得出的最佳因素水平均倾向于选择较长的反应时间以使去除反应进行得更彻底，取得较好的处理效果；从第 2 组正交试验结果直观分析来看，对于浓度较低的进水，并不是反应时间越长，处理效果越好，

合理的反应时间不仅可以使 PRB 达到最佳处理效果，而且使 PRB 的厚度有了设计依据，避免浪费建设材料；第 2 组正交试验结果直观分析还显示，锯末本身是一种易被降解的有机物来源，加入锯末后反而易造成其分解成小分子污染物随水流出反应器，降低反应器的处理效果；对于本次试验来说，出水 pH、COD_{Cr}、BOD₅、浊度和色度分别代表不同类型的污染物，设计的反应器应在这 5 个方面均取得不错的处理效果，需要按照综合评价指标来确定各因素最佳水平值。

5 影响 PRB 处理效果的因素

由前面的试验结果可知, PRB 技术处理污染地下水的影响因素是多方面的, 因此根据试验情况, 分析 PRB 技术处理污染地下水的影响因素具有重要的现实意义。下面主要从进水水质、反应器的介质组分和配比、反应时间探讨 PRB 技术处理污染地下水的影响因素。

5.1 进水水质对 PRB 处理效果的影响

5.1.1 pH

由正交试验出水 pH 分析可知, 污水经过 PRB 反应器后 pH 值会升高, 那是因为水中的污染物与反映其中的活性介质发生反应生成了碱性物质, 导致了水中碱度的升高, 任何一个化学反应都是反应物浓度与产物浓度的平衡过程, 如果进水 pH 比较高, 势必会抑制反应物向产物转化, 即抑制水中某些污染物的降解, 降低反应器的污染物去除效果; 但是, 进水 pH 过低可能会导致出水碱度较低, 不足以使有害的重金属离子沉淀下来。所以, PRB 系统中的 pH 需要控制在合理的范围内才能各种污染物都能获得较好的去除效果, 而要实现这个目的, 往往要控制好进水中的污染物浓度。

5.1.2 污染物成分及浓度

地下水中的各种离子组成本来就比较复杂, 若被污染, 尤其是被垃圾渗滤液污染后, 水中的污染物组成就更加复杂了。如果需要去除的污染物性质比较相似或者种类比较单一, PRB 设计的针对性就比较强, 也就容易找到去除效果较好的方法; 如果需要去除的污染物组成比较繁杂, 设计出来的 PRB 在不同类型的污染物去除效果上就容易顾此失彼, 要使各类污染物都获得较好的去除无疑会大大增加实验的难度。比如, 地下水中的 DO 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等一些具有氧化性的物质对 Fe^0 都有一定的腐蚀作用, 降低 PRB 的使用寿命; 地下水中的离子和可以在 PRB 介质中发生反应的其他物质, 如 Ca 、 Fe 、 Mg 、 Mn 、 Al 、 Ba 、 Cl 、 F 等, 可以生成多种沉淀, 如 CaCO_3 、 FeCO_3 等, 生成的沉淀将包裹在活性介质的表面, 降低其活性和有效性, 还可能堵塞 PRB 中的空隙从而降低其渗透性。

由正交试验出水 COD_{Cr} 、 BOD_5 、浊度和色度去除率分析可知, 进水污染物浓度较高时易获得较高的去除率, 但反应器出水中污染物的含量仍然较高, 而且出

水 pH 也比较高，还需要进一步处理，使处理成本增大；进水污染物浓度过低则会导致 PRB 的去除率处在较低的水平，不能发挥其最大功效，也是不经济的。

所以，在工程应用中必须加强对现场地下水水质的监测，然后根据水中的污染物成分和浓度制定相应的措施，使 PRB 系统能够发挥其最大能效的同时，获得较好的污染物去除效果。

5.2 介质组分及配比对 PRB 处理效果的影响

5.2.1 还原铁粉

在 PRB 技术的研究中， Fe^0 是重要的反应介质的研究对象之一，各个反应器都含有一定比例的铁粉，其重要作用就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，污染物中氧化性较强的离子或化合物可被铁还原成毒性较小的还原态。

本次试验设计的反应器中的铁粉是工业用还原铁粉，其中还有铸铁以及铁的部分氧化物和杂质等，铸铁是由纯铁和碳化铁及一些杂质组成的合金，碳化铁和杂质以极小的颗粒分散在铸铁中，当铸铁浸入电解质溶液中时，构成无数个腐蚀微电池，在微电池中，纯铁为阳极，碳化铁为阴极，有电流在微电池内流动。当铁与碳化铁或其它杂质之间形成一个原电池时，将在其周围产生一个电场，这对废水中的物质产生双方面的影响：对废水中存在的稳定的胶体，在电场作用下会脱稳产生电泳作用而被富集；而废水中的带电粒子在电场作用下会发生定向迁移，促使一些带电的污染物聚集到两电极上沉积下来，从而去除这些带电荷的污染物。

5.2.1.1 铁粉细度

从理论上来讲，铁粉粒径越小，相同体积量的比表面积越大，同浓度进水中的污染物质与之接触的机会就越多，反应器的处理效果应该越好，但实际使用中分别装有 100 目铁粉和 200 目铁粉的反应器污染物去除效果相差不大，第 2 组正交试验中装有 200 目铁粉的反应器的出水水质甚至比装有 100 目铁粉的反应器还要差，见图 18、图 19。原因可能是 2 种铁粉粒径相差不大，对反应器的处理效果影响不明显；也可能是铁粉颗粒太细，造成了反应器的堵塞，污染物随水从特殊通道流出反应器而没有与活性介质充分接触反应，处理效果不稳定；还可能是锯末被降解成小分子有机物并溶入水中，同样会造成反应器出水水质的不稳定。

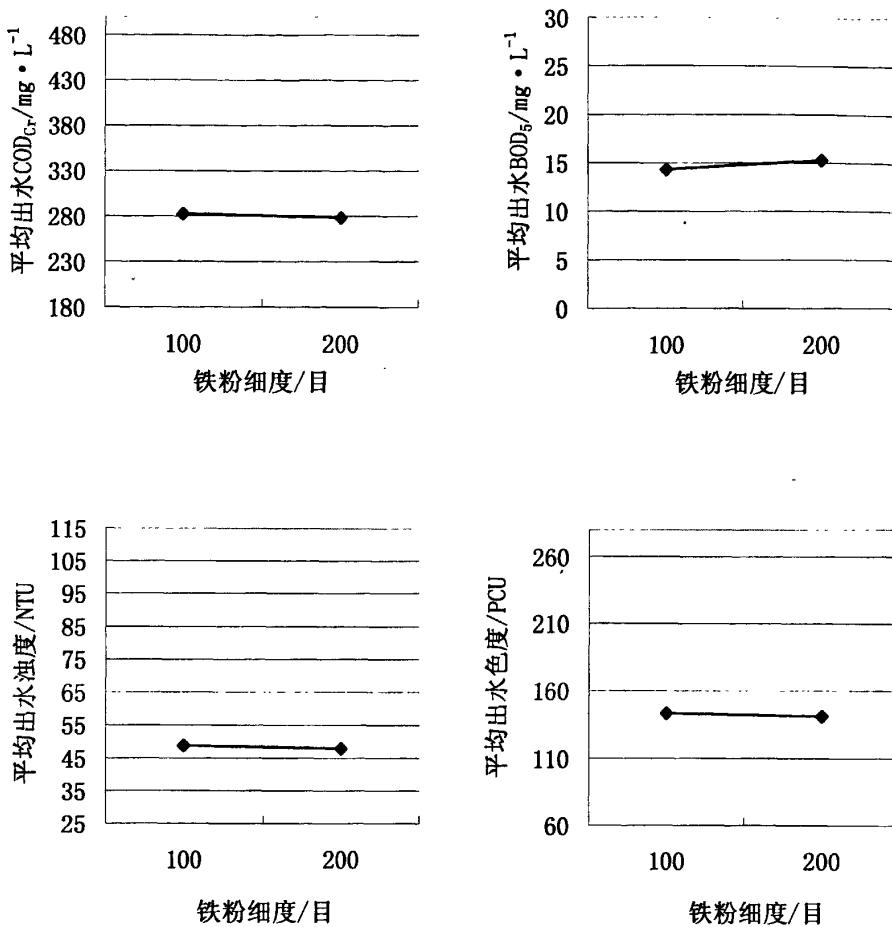


图 18 第 1 组正交试验反应器出水水质与铁粉细度关系图

Fig 18 diagram of relations between outwater qualities and particle size of the iron powder
in the 1st orthogonal experiments

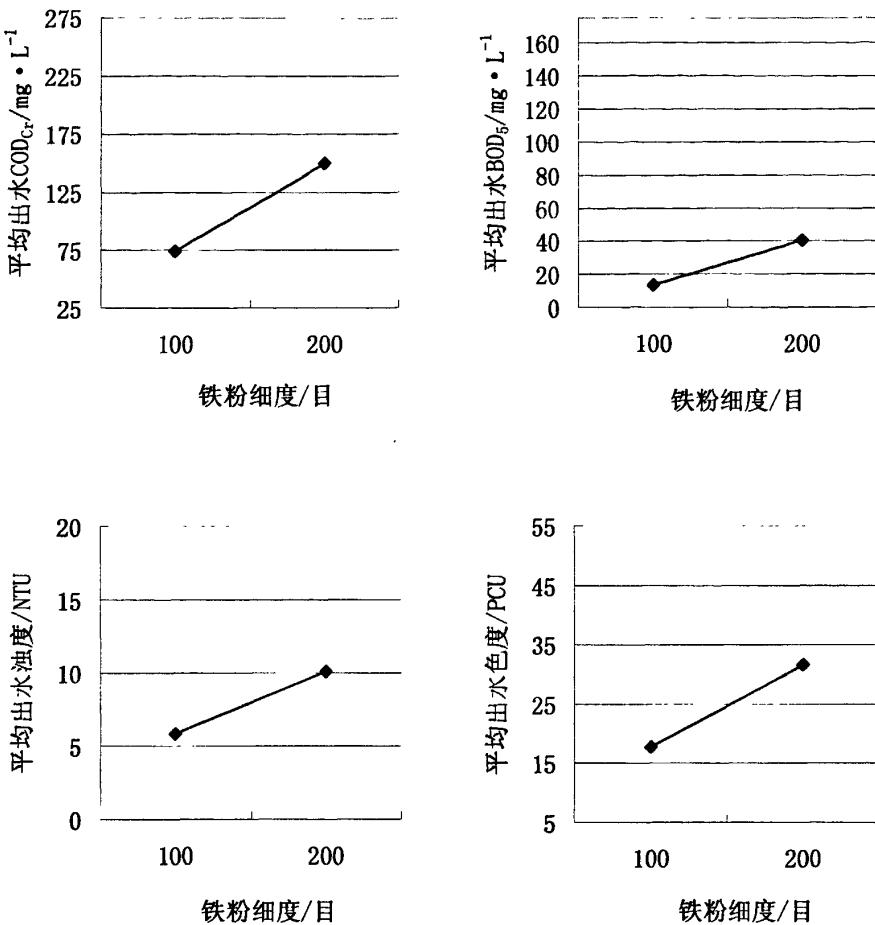


图 19 第 2 组正交试验反应器出水水质与铁粉细度关系图

Fig19 diagram of relations between outwater qualities and particle size of the iron powder in the 2nd orthogonal experiments

5.2.1.2 铁粉用量

对于一定污染物浓度进水，适量的铁粉不仅可以提供足够大的表面积与污染物接触反应，使反应器的去除效果保持在较高的水平，而且可以使反应器维持较长的运行时间。过量的铁粉容易造成反应器堵塞，对反应器的去除效果提升也不大，而且建设成本较高。图 20、图 21 分别显示了铁粉用量对 2 组正交试验反

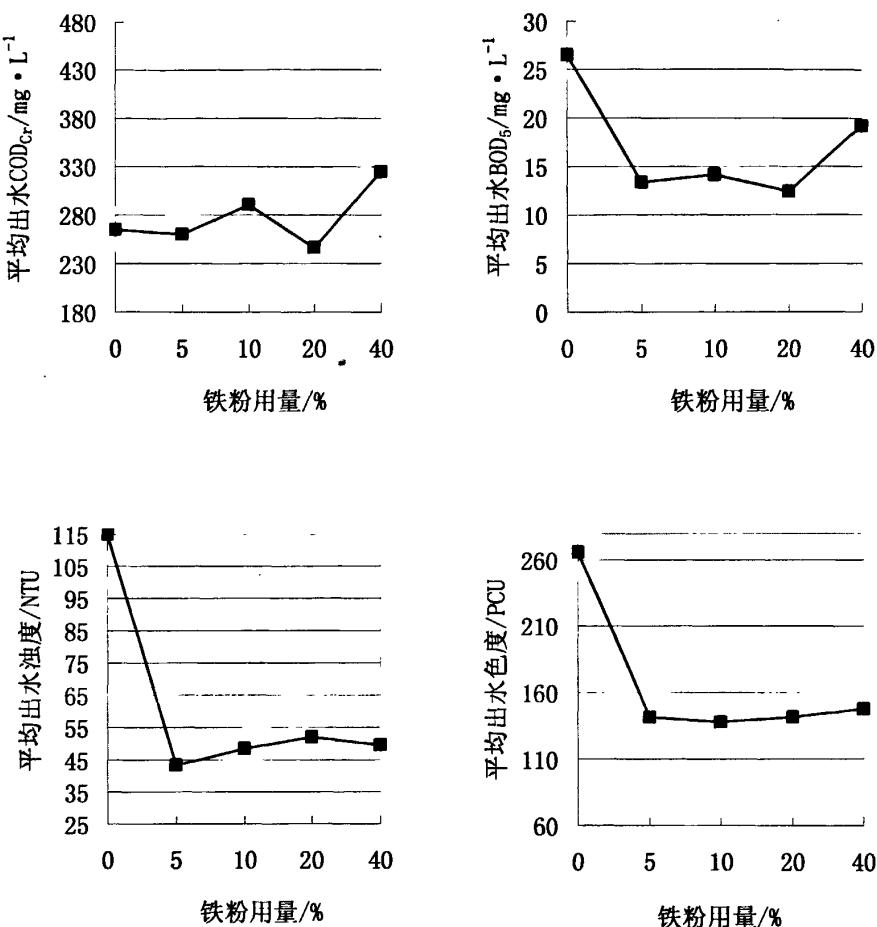


图 20 第 1 组正交试验反应器出水水质与铁粉用量关系图

Fig20 diagram of relations between outwater qualities and quantity of the iron powder in the 1st orthogonal experiments

应器出水水质影响，对于进水浓度较高的第 1 组正交试验来说，铁粉的加入和用量的增加对反应器出水 COD_{Cr} 的影响不大，对于出水 BOD₅、浊度和色度来讲，加入 5% 用量的铁粉大大改善了出水水质，但是铁粉用量再增加时改善效果并不明显，当铁粉用量增加到 40% 时，出水水质反而有恶化的趋势；第 2 组正交试验进水浓度较低，加上锯末容易降解溶出有机物而造成反应器出水水质的不稳定，铁粉用量的增加对降低出水浊度和色度有一定作用，但是作用不明显，而出水 COD_{Cr} 和 BOD₅ 随铁粉用量的增加有升高的倾向。

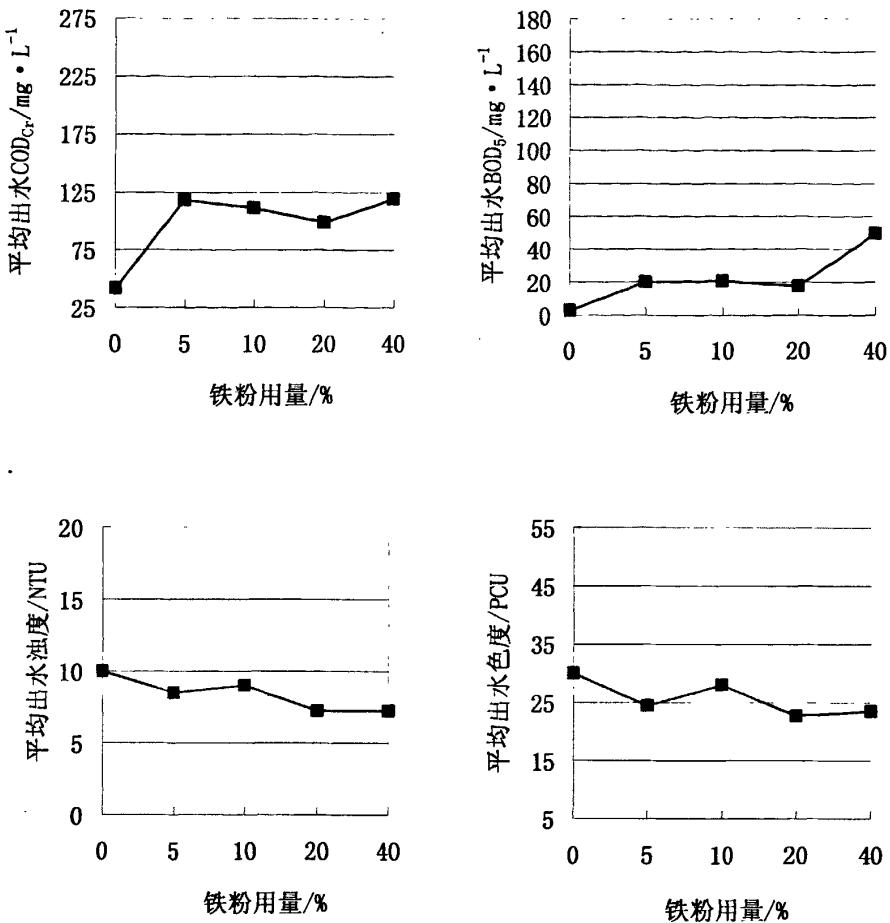


图 21 第 2 组正交试验反应器出水水质与铁粉用量关系图

Fig21 diagram of relations between outwater qualities and quantity of the iron powder in the 2nd orthogonal experiments

5.2.2 锯末用量

从大通垃圾场渗滤液较低的 BOD₅/COD_{Cr} 可知，被污染的地下水中的 BOD₅/COD_{Cr} 也很低，而且 BOD₅ 一般只有几十 mg·L⁻¹，这样的环境不利于地下微生物的降解活动。锯末是天然有机物来源，不仅易降解、污染小，而且来源广泛、价格低廉，在 PRB 中加入适量锯末可以增强微生物的活性，微生物在进性各种生命运动中可以吸附或吸收多种有机物和无机物，使 PRB 的污染去除效果得以提高。本次试验中锯末用量与各反应器出水水质关系如图 22、图 23 所示，随着反应器中

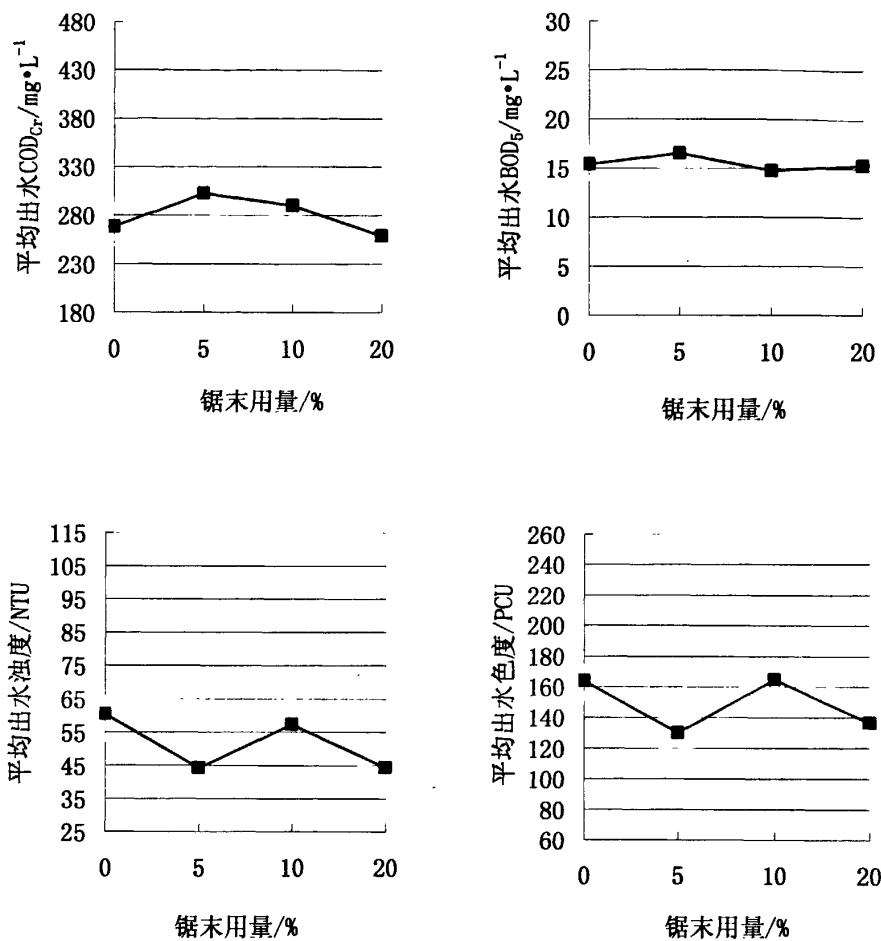


图 22 第 1 组正交试验反应器出水水质与锯末用量关系图

Fig22 diagram of relations between outwater qualities and quantity of the sawdust
in the 1st orthogonal experiments

锯末含量的增加，第 1 组正交试验出水水质改善效果不明显，但总体上呈现出改善的趋势；当锯末含量从 0 增加到 10%时，第 2 组正交试验中各反应器出水水质显示出恶化的趋势，当锯末继续增加到 20%后，又显示改善的趋势，但总体上还是呈现恶化趋势，这主要是因为进水污染物浓度比较低，锯末溶出的有机物总量大于被降解的有机物总量，当锯末含量增加时这种现象也逐渐加剧，锯末含量增加到一定程度时微生物的降解作用开始增强，反应器出水水质得到一定程度的改善。

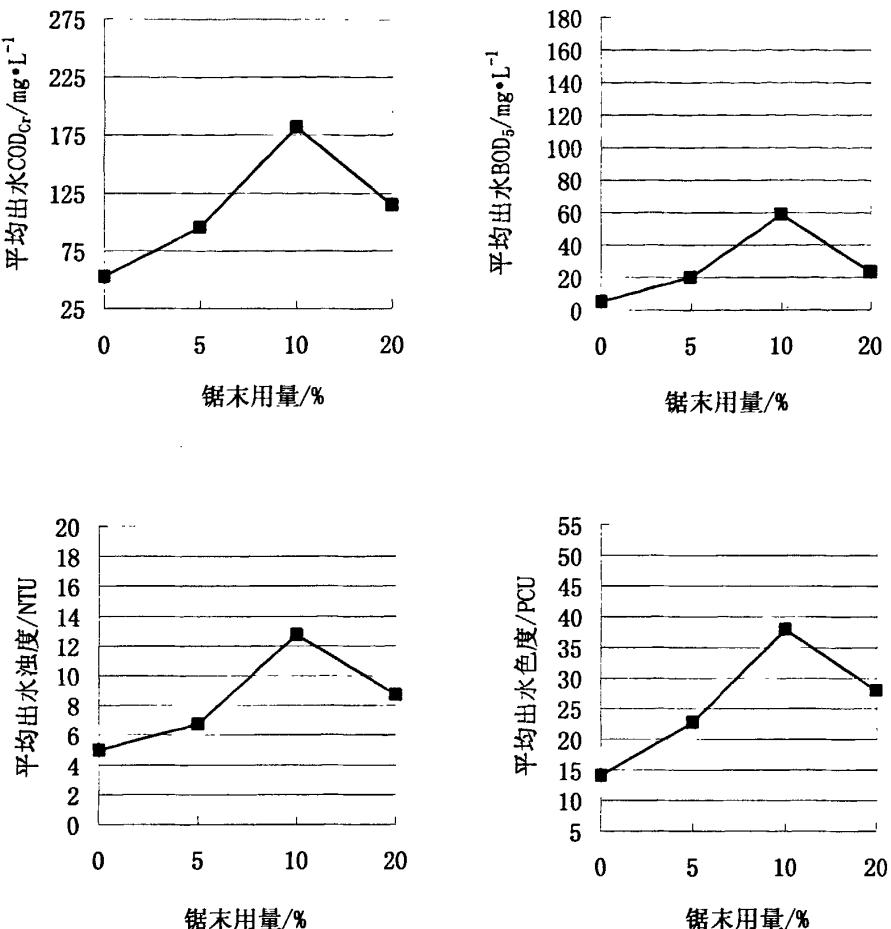


图 23 第 2 组正交试验反应器出水水质与锯末用量关系图

Fig23 diagram of relations between outwater qualities and quantity of the sawdust
in the 2nd orthogonal experiments

5.3 反应时间对 PRB 处理效果的影响

反应时间在一定程度上决定了水中的污染物与 PRB 介质接触机会的多少，所以从理论上讲反应时间应该是决定反应器处理效果的最关键的因素之一。污染物一开始随水流进入 PRB 中与活性介质接触反应，这时污染物浓度较高，反应的速度和污染物的降解去除速度是最快的，但随着时间的进行，水中的污染物浓度逐渐下降，反应速度也逐渐减慢，当反应速度降低到一定程度后，污染物的去除效果提高得很慢了，最后即使延长反应时间也无法提高反应器的处理效果，而且延

长反应时间需要加大 PRB 的厚度，PRB 的经济性就开始下降了，因此，反应时间的确定需要根据 PRB 的去除效果和经济性综合考虑。图 24、图 25 所示的反应时间与反应器出水水质关系就说明了这一点，第 1 组正交试验进水污染物浓度较高，所以随着反应时间的加长，反应器的出水水质改善效率较高；第 2 组正交试验进水污染物浓度比较低，反应器的去除效果处在较低的水平，反应时间加长的过程中，反应器出水水质出现不稳定的状况。在实际工程中，反应时间的设计要考虑地下水的渗流速度和污染物的半衰期这两个因素，在现场应用中 PRB 厚度一般为计算值的 1.5 倍^[58]，使 PRB 经济高效地运作。

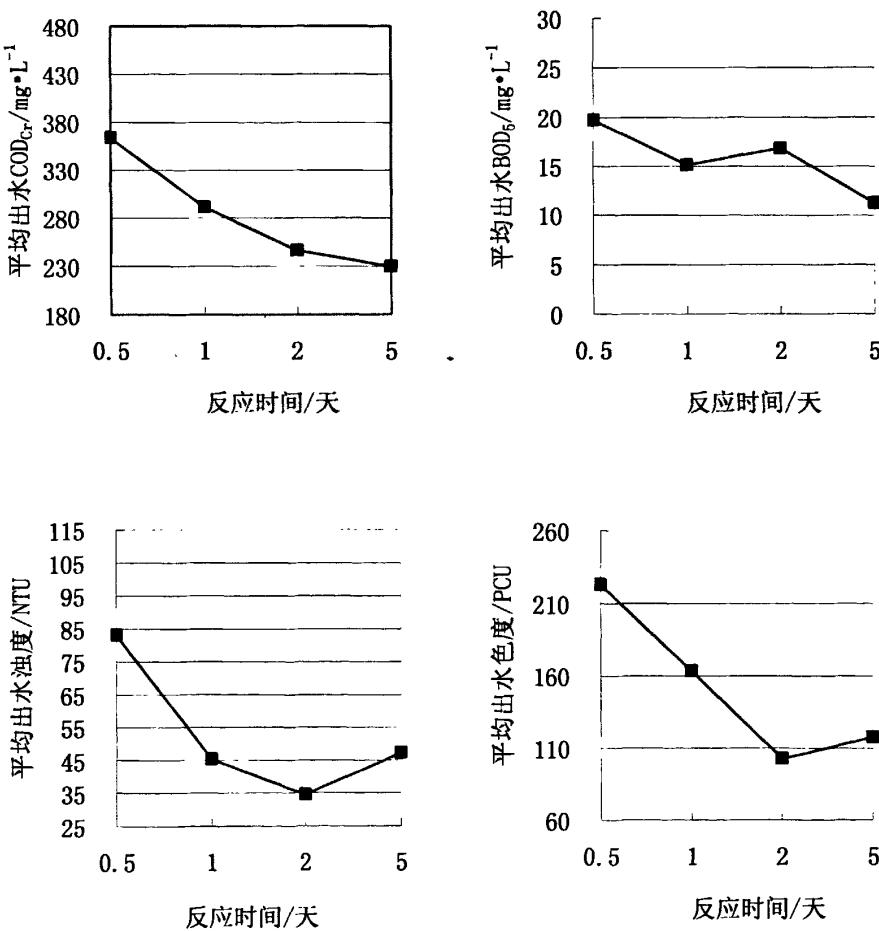


图 24 第 1 组正交试验反应器出水水质与反应时间关系图

Fig24 diagram of relations between outwater qualities and resident time
in the 1st orthogonal experiments

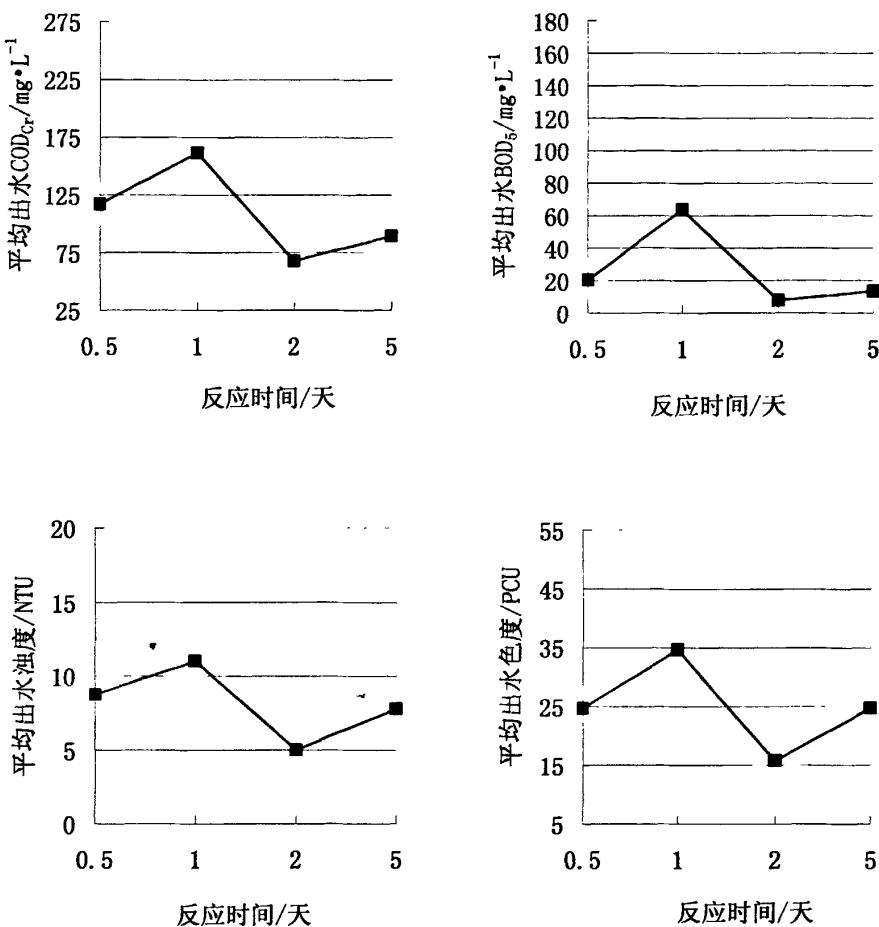


图 25 第 2 组正交试验反应器出水质与锯末用量关系图

Fig25 diagram of relations between outwater qualities and resident time
in the 2nd orthogonal experiments

5.4 粗砂对 PRB 处理效果的影响

本次试验中,作为 PRB 主要介质之一的粗砂对 PRB 处理效果的影响也是不可忽略的,从空白反应器的污染物去除率可以看出,粗砂对提高 PRB 的去除效果贡献也比较大。首先,粗砂经济、来源广泛,湿水后抗压强度较大,是一种优良的 PRB 骨架原料;其次,粗砂渗透系数较大,实际运行时不会阻碍地下水的流动;第三,粗砂表面有很多微小的孔隙,可以吸附水中的污染物;第四,粗砂粗糙的表面还是微生物进行生命活动的绝佳场所。

5.5 本章小结

本章根据试验结果分析了进水水质、反应器的介质组分和配比、反应时间和粗砂对 PRB 技术处理污染地下水的影响。

进水 pH 比较高时会抑制水中某些污染物的降解，降低反应器的污染物去除效果；进水 pH 过低可能会导致出水碱度较低，不足以使有害的重金属离子沉淀下来。所以，PRB 系统中的 pH 需要控制在合理的范围内才能各种污染物都能获得较好的去除效果，而要实现这个目的，往往要控制好进水中的污染物浓度。

被垃圾渗滤液污染的地下水中的污染物组成较复杂，设计出来的 PRB 在不同类型的污染物去除效果上容易顾此失彼，要使各类污染物都获得较好的去除无疑会大大增加实验的难度。进水污染物浓度较高时易获得较高的去除率，但反应器出水中污染物的含量仍然较高，而且出水 pH 也比较高，需要进一步处理；进水污染物浓度过低则会导致 PRB 的去除率处在较低的水平，不能发挥其最大功效。所以，在工程应用中必须加强对现场地下水水质的监测，然后根据水中的污染物成分和浓度制定经济高效的 PRB。

Fe⁰的重要作用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，将污染物中氧化性较强的离子或化合物还原成毒性较小的还原态。铁粉粒径越小，相同体积量的比表面积越大，同浓度进水中的污染物质与之接触的机会就越多，反应器的处理效果应该越好，但是铁粉颗粒太细，会造成反应器的堵塞，污染物随水从特殊通道流出反应器而没有与活性介质充分接触反应，处理效果不稳定。适量的铁粉可以提供足够大的表面积与污染物接触反应，使反应器的去除效果保持在较高的水平，过量的铁粉容易造成反应器堵塞，对反应器的去除效果提升也不大。

适量锯末可以增强微生物的活性，微生物在进行各种生命运动中可以吸附或吸收多种有机物和无机物，使 PRB 的污染去除效果得以提高。但是锯末易降解溶出有机物，使出水水质不稳定。

反应时间是决定反应器处理效果的最关键的的因素之一，合理的反应时间可以使 PRB 高效经济地运作。

从空白反应器的污染物去除率可以看出，粗砂对提高 PRB 的去除效果贡献也比较大。

6 PRB 防治大通垃圾场地下水污染方案设计

由第 2 章大通垃圾场周围水环境调查取样分析可知, 大通垃圾场下游及周边地下水已经受到了垃圾渗滤液的严重污染, 地下水的利用范围受到了很大的限制, 如不采取适当的防治措施, 渗滤液的污染范围还会进一步扩大, 治理难度也将会越来越大。由本次试验结果可知, 用 Fe^0 、锯末和粗砂按一定比例均匀混合制成的 PRB 对防治垃圾渗滤液污染地下水是一种有效和可行的途径, 本章结合大通垃圾场地下水污染现状和水文地质条件, 设计一个 PRB 对地下水污染进行防治。

6.1 设计依据和方法

一般情况下, 在 PRB 方案设计之前, 需要测定现场水文地质条件参数如地下水流向及流速、土壤渗透系数, 污染物特征如污染物种类和浓度、污染羽的大小, 然后在试验室进行批试验, 测试所选的活性反应介质对待处理污染物的去除效果和去除反应动力学参数, 然后根据这些参数计算确定 PRB 的结构、安装位置和尺寸。

煤矿塌陷区作为垃圾填埋场堆放垃圾后, 产生的垃圾渗滤液经过包气带进入浅层地下水, 顺着浅层地下水水流方向迁移, 图 26 为大通垃圾场渗滤液向浅层地下水入渗的示意图。

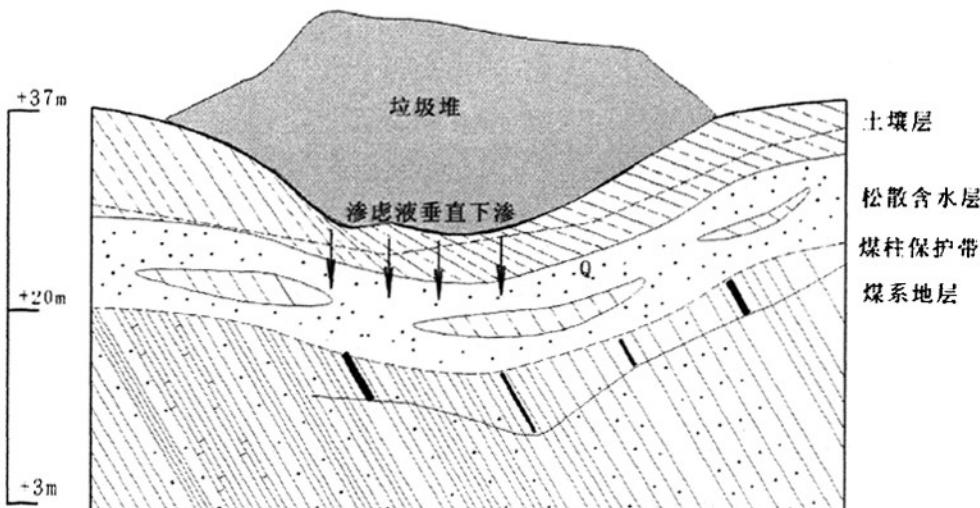


图 26 大通垃圾场渗滤液垂向下渗示意图

Fig26 schematic diagram of vertical penetration about leachate in Datong landfill

6.1.1 PRB 系统结构的选择

近年来，美国、加拿大和欧洲一些国家已经研发出了多种建造 PRB 的方法，图 27 为 PRB 系统的基本结构剖面示意图。从污染源释放出来的污染物质在向下游渗流过程中随地下水水流扩散迁移形成一个地下污染羽，它在经过可渗透性反应墙时，其中的污染物质被物理、化学及生物过程所截留去除。通常意义上所说的可渗透性反应墙实际上包括 2 种类型：连续反应墙和漏斗-通道系统。连续反应墙又叫做原位反应墙，就是在污染区的下游修建一个连续的反应墙，该墙能够控制整个污染羽（如图 28 所示）。为了成功地处理一个污染羽，原位反应墙必须足够大以确保整个污染羽都能通过反应墙。如果污染羽很宽，那么所需要的反应墙尺寸就很大，从而使原位反应墙技术变得不适用。为了解决此问题，采用低渗透性的截水墙来引导地下水水流，从而可以采用较小的原位反应墙来处理较大的污染羽（如图 29 所示），这种原位反应墙加引导墙的组合被形象的称为漏斗-通道系统（funnel & gate system）。加拿大滑铁卢大学已于 1992 年在世界上许多国家申请了这种可渗透性反应墙的专利^[59]。

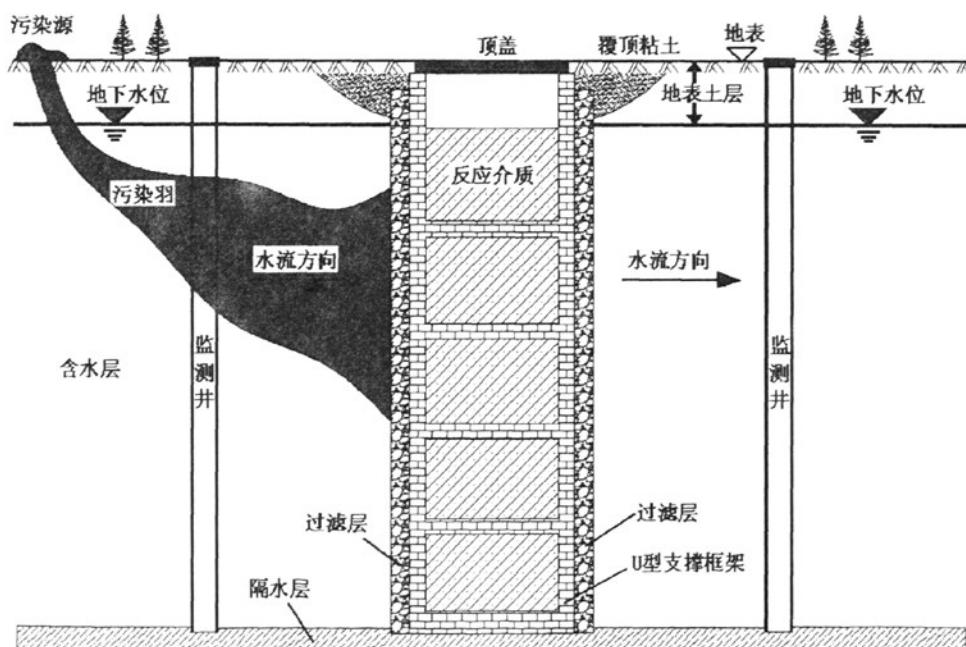


图 27 PRB 系统的基本结构剖面示意图

Fig27 vertical sectional schematic diagram of PRB system's general constitution

2 种结构各有利弊，连续反应墙不破坏原有的地下水水流状态，但是当污染羽尺

寸较大时，PRB 的长度就很大，建设成本高；漏斗-通道式反应墙可以大大降低建设成本，但是它会破坏原有地下水水流状态。为了突出 PRB 不破坏原有生态环境的特点，本次方案拟采用连续反应墙。

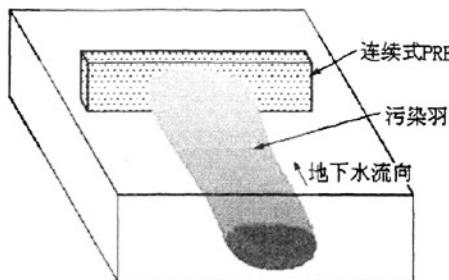


图 28 连续式 PRB 示意图

Fig28 schematic diagram of continuous PRB

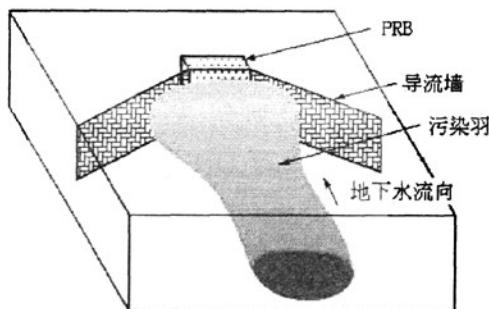


图 29 漏斗-通道式 PRB 示意图

Fig29 schematic diagram of funnel & gate PRB

6.1.2 PRB 安装位置

假设大通垃圾场周围地下水流向为自西向东，那么 PRB 应该放置在垃圾场东侧，具体位置还需要根据地下水污染物的扩散情况决定，大通垃圾场已有十多年的服务时间，垃圾渗滤液中的污染物也已经随地下水扩散到了下游较远的地方，假设污染羽扩散到了下游约 1000m 的地方，那么 PRB 就应该设置在垃圾场下游 1000m 处，以防止污染范围继续扩散，而且这个位置没有居住区，便于征地和施工，PRB 安装位置见图 30。

6.1.3 PRB 高度

假设大通垃圾场周围地面标高在 $+30\sim+45m$ 之间，平均浅层地下水标高约为 $+30m$ ，平均浅水层底板标高约为 $+20m$ ，那么PRB的高度应为 $30-20=10m$ 。实际上，PRB的设计高度应该由安装位置实测浅层地下水水位和底板标高来确定，防止污染物随水从PRB顶部或底部穿过。

6.1.4 PRB 宽度

PRB的宽度主要由污染羽的尺寸来决定，但考虑到地下水流向的不稳定和污染羽尺寸进一步扩大的可能，PRB的实际宽度应该适当加大一点，防止污染物随水流从PRB的两侧漏过去。假设大通垃圾场渗滤液在地下水中形成的污染羽末端宽度为 $200m$ ，PRB两侧各向外延伸 $20m$ ，那么PRB设计宽度为 $200+20\times 2=240m$ 。

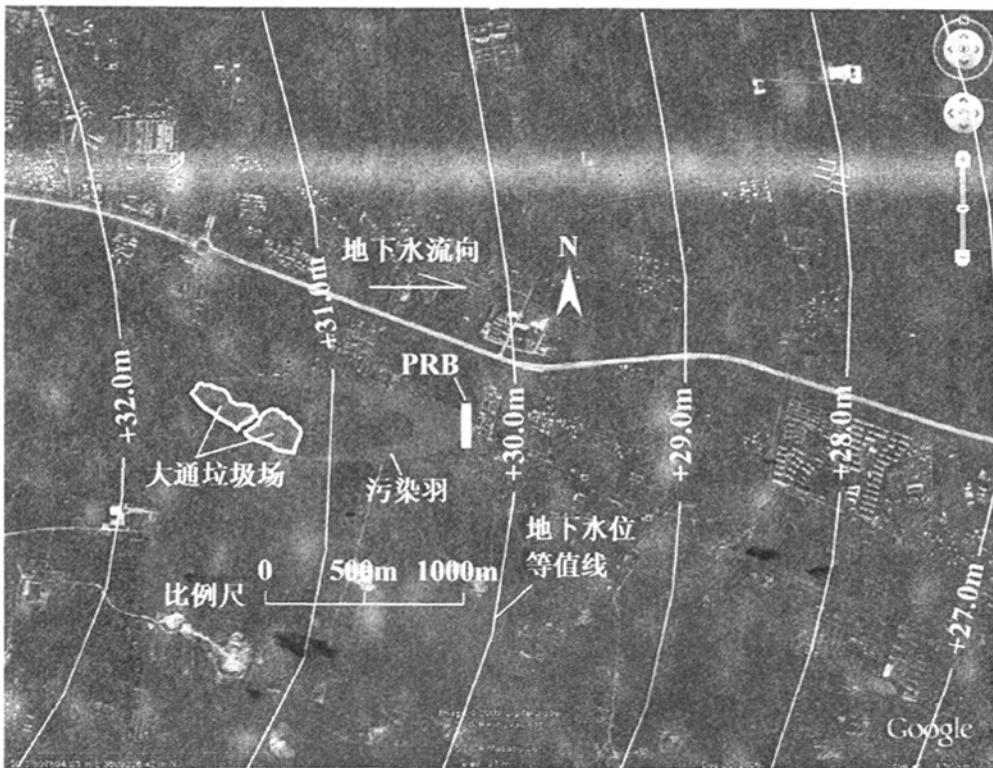


图 30 PRB 安装位置示意图

Fig30 schematic diagram of PRB's installing position

6.1.5 PRB 活性介质配比

由于 PRB 的安装位置选择的是污染羽的末端，此处地下水中污染物的浓度值较小，可以采用低浓度进水正交试验测得的最佳活性介质配比，即铁粉细度为 100 目、铁粉用量为 20%、粗砂用量 80%。需要注意的是，设计的 PRB 渗透系数应大于现场实测的潜水层渗透系数平均值，防止地下水流动受阻后携带污染物从边界绕过 PRB。通常，潜水层渗透系数为 $5\sim10\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ ，设计的 PRB 介质渗透系数为 $30\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ ，所以即使 PRB 孔隙率随运行时间逐渐降低，也不会发生 PRB 过水不畅的现象。

6.1.6 PRB 厚度

PRB 的厚度主要由地下水水流速和去除污染物所需的反应时间来确定。按照低浓度进水正交试验所得最佳反应时间为 2 天，假设地下水水流速为 $0.5\text{m}/\text{d}$ ，那么 PRB 设计厚度为 $0.5\times2=1\text{m}$ 。

6.1.7 监测井的布置

为了监控 PRB 处理地下水中污染物的效果，需要在 PRB 的前、中、后设置监测井。考虑到 PRB 的设计长度一般较大，需要沿 PRB 的长度方向每隔一定的距离设置监测井；对于较厚的 PRB 来讲，为了能对 PRB 内部反应有更清楚的认识，可以沿其厚度方向设置多口监测井；如果还需要对不同深度污染物的去除情况进行监测，可在同一个平面位置放置多口深度不同的监测井。目前，监测井常采用 PVC 材料管道做井筒，在一端填上过滤筛网，随 PRB 填料安装时埋入地下。对于本次设计的 PRB，可在其长度方向上每隔 40m 设置 6 组监测井，每组监测井进入 PRB 的深度不同，分别为 0m、2m、4m、6m、8m 和 10m，并且每组监测井由沿 PRB 厚度方向等间距设置的 4 个监测井组成，井筒选择 DN25 的 PVC 管道。

6.2 PRB 设计注意事项

水文地质学研究是 PRB 技术得以实施的关键。具体的说，就是要根据地下水的走向，把具有较低渗透性的活性物质组成的可渗透性反应墙安置在污染地下水下游地带的含水层内。这就要求污染地下水下游地带的土壤具有相对良好的水力传导性，在该渗透能力较好的土体下埋有弱透水性的岩体。尤其重要的是，要根据水文地质学知识捕捉地下水中污染物的走向，使其顺利通过反应墙体并进入

污染物处理区。可渗透性反应墙修复效果受到多种因素的影响，如污染物类型，地下水水流速及其它水文地质条件等。设计前应考虑以下几个方面：

1. 可渗透性反应墙的渗透系数应大于蓄水层的渗透系数，一般为 5~10 倍^[60]，保证反应墙的安装不会影响现场的水文地质条件；
2. 根据污染物类型，选择合适的活性材料和墙体厚度，保证修复效果；
3. 安装相应的量测设施（如监测井）对反应墙内发生的反映情况进行监控，以便随时了解污染物去除情况；
4. 能够保持反应墙的长期安全运行和不对当地生态环境造成不良影响。

PRB 设计涉及的问题很多，针对上述几个须考虑的方面，以下主要阐述几个设计中需要注意的重要问题：

1. 处理区域特征的调查

如果把 PRB 置于地下对污染地下水进行原位修复，区域特征调查是十分必要的，它是 PRB 涉及的基础。区域特征调查主要的内容有：地质结构、含水层类型、水化学参数、污染物的种类和浓度、污染羽的范围及形状等。含水层的类型关系到 PRB 的结构形式。如果是比较深的承压水，采用灌注处理带式 PRB 是最合适的；如果是浅层潜水，PRB 的形式可以有很多。含水层的水力学参数如流向、水力梯度和渗透系数，它们与反应墙的走向、反应介质的渗透系数及处理污染物的有效性密切相关。污染物种类涉及到活性介质的选取，如果是卤代烃类污染物，介质采用零价铁、双金属或天然 Fe (II) 矿物是有效的；如果是单环芳烃类污染物则应采用释氧介质。污染物浓度高低与水在反应墙内的停留时间有关。污染羽的大小和形状则关系到可渗透性反应墙的结构设计。

2. 反应系统处理能力的研究

要确定反应系统的处理能力，必须进行实验室或现场实验。实验的目的是了解反应过程中生成的产物、污染物的半衰期和反应速率、反应动力学方程、等温吸附方程及分配系数、影响反应的因素（如 DO、pH、Eh、温度以及可能竞争吸附位的阴阳离子浓度）等。

3. 反应系统停留时间的确定

反应系统的停留时间 t 是设计中一个十分重要的参数。t 设计得是否合理，既涉及到系统出水是否达到处理目标，也涉及到系统的经济合理性。零价金属反应系统中的反应符合准一级反应动力学方程，停留时间 t 用下列方程计算^[61]：

$$t = (\ln C_0 - \ln C) / K_{OBS} \quad 6-1$$

$$t = [t_{1/2} (\ln C_0 - \ln C)] / \ln 2 \quad 6-2$$

上式中, C_0 —进水浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

C —出水浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

K_{OBS} —反应速率常数, h^{-1}

$t_{1/2}$ —半衰期, h

上述参数可通过实验取得, 然后可用方程式计算出停留时间 t , 但是, 在计算 t 时, 应注意以下 2 点:

- 1) 如污染地下水中等多种组分, 则应以最大的停留时间作为设计值;
- 2) 如果地下水中 A 组分的降解转化为 B 组分并使 B 组分浓度增加, 则计算式 B 组分的进水浓度应是其初始浓度加上 A 组分降解转化为 B 组分的浓度之和。

总的来讲, 目前有关可渗透性反应墙防治污染地下水的研究主要集中在以下几个方面: (1) 存在于介质及含水层中的各种过程, 如水力学过程、地球化学过程等; (2) 合适的墙体反应材料; (3) 系统的设计与施工; (4) 长期处理的有效性; (5) 多种污染物混合情况下的处理; (6) 系统施工与检测的标准。尽管有关 PRB 还存在着许多问题需要进一步研究, 但是如果用 PRB 方法取代传统的泵提一抽出处理法, 经济上的节省潜能是显著的, 一般在 30%以上。

7 结论及建议

7.1 结论

1. 通过对大通垃圾场对周围水环境的污染取样调查得出，大通垃圾场周围水环境已经受到了严重污染：垃圾渗滤液是一种污染性极高的污染物，是污染垃圾场周围水环境的主要污染来源；垃圾渗滤液首先进入地表水体，造成地表水各水质参数不同程度地超标，其中 COD_{Cr} 和 TN 超标较为严重；对于地下水而言，垃圾渗滤液和被污染的地表水都已渗入其中而导致不同程度的污染，从地下水 COD_{Cr} 接近地表水 COD_{Cr} 和 TN 发生富集的现象可知，垃圾渗滤液确实已经某些渠道渗入到了地下环境。

2. 试验的原理是利用零价铁的还原性将难生物降解的有机物还原为易生物降解的简单有机物，再由微生物将易降解的简单有机物消化吸收；将高价态的有害离子还原为低价态并沉淀或吸附在 PRB 介质的孔隙中，达到净化地下水的目的。所以，试验中影响铁粉和微生物的作用的铁粉用量和锯末用量 2 个因素是影响 PRB 去除效果的主要因素。交互作用判断试验结果这 2 个因素在各自水平范围内存在弱交互作用，将其忽略后正交试验就可以大大简化。

3. 通过对 2 组正交试验反应器出水水质分析得出：地下水中的污染物的含量增高时，PRB 出水 pH 值的增幅也会随之增大，但各反应器出水 pH 值相差不大；进水浓度变化时同一反应器 COD_{Cr} 去除率差异很大，2 组正交试验中去除效果最好的反应器 COD_{Cr} 去除率均超过 50%； BOD_5 的去除与 COD_{Cr} 类似，进水浓度变化时同一反应器 BOD_5 去除率差异更大，第 1 组正交试验中最高 BOD_5 去除率达 93%，第 2 组正交试验中出水 BOD_5 不降反升的反应器占绝大多数，最高 BOD_5 去除率为 56%； BOD_5/COD_{Cr} 对于本次试验意义不大，2 组正交试验的进水 BOD_5/COD_{Cr} 都很低，经过处理后出水 BOD_5/COD_{Cr} 也基本上没有改善；2 组正交试验的浊度去除率都处在较高的水平，且大部分好于空白反应器，许多反应器浊度去除率达到了 80%~90%；进水浓度低时反应器的色度去除效果普遍好于进水浓度高时反应器的色度去除效果，4#、5#、10#、16#反应器在 2 组正交试验中的色度去除率均超过 70%。

4. 从 2 组正交试验结果直观分析可看出：进水浓度不同或评价指标不同，得到的最佳因素水平结果是不同的；对于本次试验来说，出水 pH、 COD_{Cr} 、 BOD_5 、

浊度和色度分别代表不同类型的污染物，设计的反应器应在这 5 个方面均取得不错的处理效果，需要按照综合评价指标来确定各因素最佳水平值。

5. PRB 系统中的 pH 需要控制在合理的范围内才能各种污染物都能获得较好的去除效果，要实现这个目的，需要控制好进水污染物浓度。进水污染物浓度较高时易获得较高的去除率，但反应器出水中污染物的含量仍然较高，而且出水 pH 也比较高；进水污染物浓度过低则会导致 PRB 的去除率处在较低的水平，不能发挥其最大功效。所以，在工程应用中必须加强对现场地下水水质的监测，然后根据水中的污染物成分和浓度制定经济高效的 PRB。

6. Fe^0 的重要作用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，将污染物中氧化性较强的离子或化合物还原成毒性较小的还原态。适量的铁粉可以提供足够大的表面积与污染物接触反应，使反应器的去除效果保持在较高的水平，过量的铁粉容易造成反应器堵塞，对反应器的去除效果提升也不大。

7. 适量锯末可以增强微生物的活性，微生物在进行各种生命运动中可以吸附或吸收多种有机物和无机物，使 PRB 的污染去除效果得以提高。但是锯末易降解溶出有机物，使出水水质不稳定。

8. 反应时间是决定反应器处理效果的最关键的因素之一，也是 PRB 厚度设计中的重要参数之一，合理的反应时间可以使 PRB 高效经济地运作。

9. 粗砂经济、来源广泛，是一种优良的 PRB 骨架原料。从空白反应器的污染物去除率可以看出，粗砂对提高 PRB 的去除效果贡献也比较大。

综上所述，如果 PRB 设计合理的话，污染物的去除率在 50%~90% 之间，这说明运用 PRB 技术防治垃圾渗滤液污染地下水是可行的。

7.2 存在问题及建议

1. 试验过程中反应器暴露出堵塞的问题，严重干扰试验的进度和结果的准确度，但不是所有的反应器都存在该问题，分析原因有二：一是粗砂的粒径太小，造成装填后的孔隙率太低，而垃圾渗滤液中杂质含量比较高，运行一段时间后就容易把反应器中的孔隙堵住造成水流不畅；二是铁粉太细，而且比重大，装填时容易沉入反应器底部造成底部孔隙率太小而堵塞。要解决堵塞问题，首先要解决介质混合均匀的问题，在装填活性介质时，我们可以在反应器底部先撒上很薄一层粗砂，然后再撒上很薄一层铁粉，然后是锯末，依次循环，这样铁粉就不会大

量聚集在一块了，均匀混合的问题也就解决了，反应器的渗透性分布也会更均匀。如果这样还是出现堵塞的话，就得更换粒径更大的粗砂了。

2. 通过试验还发现反应器的处理效果不太稳定，在反应停留时间内，同一反应器前几次循环处理效果还不错，出水浊度和色度都在下降，但接下来的几次循环后出水浊度和色度反而会增加；或者这种显现在反应停留时间内交替出现，给人的感觉是处理效果时好时坏、不稳定。造成这种现象发生的原因还不明确，可能与堵塞有关，也可能和反应介质混合不均匀有关。

3. PRB 去除地下水中的污染物的针对性较强，即对某一类污染物的去除效果较好而对其它污染物的去除效果较差。地下水污染往往是由多种污染物造成的，介质组成简单的 PRB 只能照顾到一部分污染物，综合处理效果较差，所以，PRB 的发展趋势必然是多元化、多级化，从而可以使能够适应复杂的地下环境。由于时间的关系，本次试验未对垃圾渗滤液的组分详细检测，也未验证 PRB 对各组分的去除效果，垃圾渗滤液含有大量有害的物质，尤其是重金属和难降解有机物，后续试验可以将这部分工作逐渐开展起来，有利于我们对 PRB 更细微地认识和分析。

参考文献

- [1] 张永波, 时红, 王玉和. 地下水环境保护与污染控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003
- [2] 胡黎明. 地下水污染修复的活性渗滤墙技术[J]. 水利水电技术, 2003, 7 (34) :11-13
- [3] 郑曼英, 李丽桃. 垃圾渗滤液中有机污染物初探[J]. 重庆环境科学, 1996, 18(4): 41-42
- [4] 张兰英, 韩静磊. 垃圾渗滤水中有害物质的污染及去除[J]. 中国环境科学, 1998, 18(2): 184-188
- [5] 郑雅杰. 我国城市垃圾渗滤液量预测与污染防治对策[J]. 城市生态与城市环境, 1997, 10(1): 29-33
- [6] 薛军, 范垂甫, 赵玉光等. 处理城市垃圾填埋场渗滤液的新工艺[J]. 科技纵横, 2001, 4: 40-41
- [7] 刘东, 孙建亭, 江丁酉等. 二妃山垃圾填埋场污染地下水的可能性分析[J]. 地质科技情报, 2002, 21(3): 79-83
- [8] 范家明, 周少奇. 广州大田山垃圾填埋场渗滤液污染现状的调查[J]. 环境卫生工程, 2001, 9(4): 160-162
- [9] 夏立江, 温小乐. 垃圾渗滤液对土壤铁锰有效性及地下水水质的影响[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 6-9
- [10] Richard T W, Robert W P, Guy W S. Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: geochemical and microbiological effects[J]. Ground Water, 2003, 41(4): 493-503
- [11] USEPA. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation[R]. EPA/600/R-98/125, 1998.
- [12] 周启星, 林海芳. 污染土壤及地下水修复的 PRB 技术及展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 10(2): 48-53
- [13] 杜善治, 袁勇. 污染地下水原位处理方法: 可渗透反应墙[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 47-51
- [14] 刘玲, 徐文彬, 甘树福. PRB 技术在地下水污染修复中的研究进展[J]. 水资源保护, 2006, 22(6): 76-80
- [15] USEPA. Long term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: an evaluation at two sites[R]. EPA/600/S-02/001, 2002
- [16] 刘菲, 钟佐. 地下水中氯代烃的格栅水处理技术[J]. 地学前缘, 2001, 8(2): 309-314
- [17] David W. B., Carol J. P., Shawn G. B., et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 45: 123-137

- [18] Sweeny K H. Reductive degradation treatment of industrial and municipal wastewater[J]. Proc. Water Reuse Symposium, American Water Works Association Research Foundation: Denver, 1979, 2: 1487-1497
- [19] Senzaki T, Kasuo Y. Removal of chlorinated organic compounds from waste water by reduction process[J]. Treatment of trichloroethene with iron powder. KogyoYosui, 1989, 369: 19-25
- [20] Reynolds G W, Hoff J T, Gillham R W. Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater[J]. Environ. Sci. & Technol., 1990, 24 (1) : 135-142
- [21] Gillham R W, O'Hannesin S F. Modern trends in hydrology international Assoiation of Hydrologists Conference. IAH: Hamilton, ON, Canada, 1992
- [22] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatic by zero-valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32: 80-95
- [23] Scherer M M, Balko B A, Gallagher D A. Correlation analysis of rate constants for dechlorination by zero-valent iron[J]. Environ. Sci. & Technol., 1998, 32: 26-32
- [24] Su C, Puls R W. Kinetics of tricholroethene reduction by zero valent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products[J]. Environ. Sci. & Technol., 1999, 33 (1) : 163-168
- [25] Burrow P D, A flatooni K, Galup G A. Dechlorination rate constants on iron and the correlation with electron attachment energies[J]. Environ. Sci. & Technol., 2000, 34 (16) : 33-68.
- [26] Gilham R W, O'Hannesin S F. Metal catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds[R]. IHA Conference, Modern Trends in Hydrogenology, Hamilton, Ontario, May 1992
- [27] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environ. Sci. & Technol., 1994, 28 (1) : 2045-2053
- [28] Deng B, Bums D R, Campbell T J. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water systems[J]. Environ. Sci. & Technol., 1999, 33 (15) : 2651-2656
- [29] Gotpagar J, Grulde E, Bhattacharyya D. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron[J]. Environmental Progress, 1997, 16 (2) : 137-143
- [30] Boronina T, Klabunde K J, Sergeev G. Destruction of organohalides in water using metal particles: carbon tetrachloride/waterre actions with magnesium, tin and zinc[J]. Environ. Sci. & Technol., 1995, 29 (6) : 11-15
- [31] Roberts A L, Toten L A, Arnold W A. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals[J]. Environ. Sci. & Technol., 1996, 30 (8) : 26-54

- [32] Arnold W A, Roberts A L. Path ways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe0 particles[J]. Environ. Sci. & Technol., 2000, 34 (9) : 1794-1805
- [33] Farrel J, Kason M, Melitas N. Electrochemical and column investigation of iron-mediated reductive dechlorination of trichloroethylene and perchloroethylene[J]. Environ. Sci. & Technol., 2000, 34 (12) : 25-49
- [34] Wang C, Zhang W. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environ. Sci. & Technol., 1997, 31 (7) : 21-54
- [35] Arnold W A, Ball W P, Roberts A L. Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, 40: 183-200
- [36] Grittini G, Malcomson M, Fernaodo Q, et al. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system[J]. Environ. Sci. & Technol., 1995, 29: 2898-2900
- [37] Senzaki T. Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process. Treatment of trichloroethylene with iron powder. Kogyo Yosui, 1991, 391: 29-35
- [38] Liang L, Nickorte J D, Clausen J, et al. Byproduct formation during the reduction of TCE by zero-valence iron and palladized iron[J]. GorundWater Monitoring & Remediation, 1997, Winter: 122-127
- [39] Fennelly J P, Roberts A L. Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants. Environ. Sci. & Technol., 1998, 32: 1980
- [40] Wang C B, Zhang W. 15th Meeting of the North American Catalysis Society, May 18-23, 1997, Chicago
- [41] Xu Y, Zhang W X. Subcoloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39 (7) : 2238-2244
- [42] Muftikian R, Fernando Q, Korte N. A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water. Chem. Res., 1995, 29 (10) : 24-34
- [43] GRITTINI G, MALCOMSON M, FERNAODO Q, et al . Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system[J]. Environ. Sci. & Technol., 1995, 29: 2898-2900
- [44] Powell R M, Puls R W. Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero-valence-state iron[J]. Environ. Sci. & Technol., 1997, 31(8) : 2241-2251
- [45] Ralph D L, Rick G M, David W B, et al. A permeable reactive barriers for treatment of heavy metals[J]. Ground Water, 2002, 40 (1) : 59-66
- [46] Lienh L , Zhang W X . Transformation of chlorinated methanes by nanoscale iron particles[J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 11: 1042-1047

- [47] 冯继勤. ZVI 固定床还原转化偶合微生物降解氯代硝基苯类化合物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006
- [48] 刘虹. PRB 技术修复农药厂阿特拉津污染地下水的室内模拟研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2006
- [49] 胡莺. 地下水污染修复技术研究进展——零价铁 PRB 技术的应用与实践[J]. 云南地理环境研究, 2007, 19(1): 11-15
- [50] 殷晓曦. 污染物在土壤及地下水中迁移特征与防治研究——以淮南大通垃圾填埋场为例 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2006
- [51] Liu S J, Jiang B, Huang G Q, et al. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier[J]. WATER RESEARCH , 2006, 40: 3401-3408
- [52] Claudio D Ra, Vincenzo B, Sureyya M. Heterotrophic/autotrophic denitrification (HAD) of drinking water: prospective use for permeable reactive barrier[J]. Desalination, 2007, 210: 194 - 204
- [53] 张桂华. 垃圾渗滤液污染地下水的 PRB 修复技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005
- [54] 宗芳, 赵勇胜, 董军等. 混合 PRB 介质处理渗滤液污染地下水的可行性研究[J]. 世界地质, 2006, 25(2): 182-186
- [55] 董军, 赵勇胜, 赵晓波, 王蕾, 肖艳波, 赵吉. 垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 151-156
- [56] Robert W P, Cynthia J P, Robert M P. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test[J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 989-1000
- [57] 何少华, 文竹青, 娄涛. 试验设计与数据处理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002
- [58] US Department of Defense. Evaluating the Longevity and Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barriers at Department of Defense Sites[A]. CU-9907, 2003
- [59] Ritter K, Odziemkowski M S, Gillham R W. An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology[J]. Journal of Contaminant Hydorlogy, 2002, 55(1-2): 87-111
- [60] USEPA . Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers[R]. Washington D C 20460, 2002
- [61] Gillham R W, O'Hannesin S F, Odziemkowski M S, et al. Enhanced degradation of VOCs: Laboratory and pilot scale field demonstration[R]. International Containment Technology Conference, St. Petersburg, Florida, February 9-12, 1997: 858-864

致 谢

在我的导师许光泉教授的悉心指导和大力支持下，我的试验及论文才得以顺利完成，在此，我要向他致以最衷心的感谢和崇高的敬意。他经常要求我们要严于律己、加强理论知识和计算机软件的学习、提高办事效率，三年下来，我们的学习和工作能力有了明显的提高。他学识渊博、治学严谨、爱岗敬业、实事求是，永远是我学习的榜样。

感谢刘梅老师、宋晓梅老师、高良敏老师、胡友彪老师，他们将宝贵的知识和做人的道理毫不保留地传授给了我们，在我们的学习上倾注了大量的精力，所以我也要向他们致以最衷心的感谢和祝福。

感谢我的同学丁丹、刘进、李青青、黎艳红、蒋群、梁修雨、朱其顺、章刚、刘惠力、王伟宁、苏明金、张磊在试验和学习上对我的帮助。

最后，衷心感谢各位专家教授在百忙之中评阅和指导论文。

作者简介及读研期间主要科研成果

1. 作者简介:

史红伟,男,1981年11月出生,汉族,河南省安阳县人。1998.9~2002.6在郑州大学环境工程专业获学士学位,2002.8~2005.8就职于中国天辰化学工程公司环境工程部(设计),2006.9~2009.6在安徽理工大学环境工程专业攻读硕士学位,研究方向为地下水污染与防治。Email: shw0808@sina.com。

2. 读研期间公开发表论文:

Status review of groundwater pollution restoration by permeable reactive barrier. 见: 第二届欧亚环境技术及成果转化国际会议论文集. 合肥, 2008: 210~214. 第一作者.