

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0088

李圣品, 刘菲, 黄国鑫, 等. 2015. 傍河型水源井氨氮阻断与去除工程设计案例分析[J]. 环境科学学报, 35(8): 2471-2480

Li S P, Liu F, Huang G X, et al. 2015. Remediation and interception of riverside water wells contaminated by ammonium-nitrogen: An engineering case study[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(8): 2471-2480

傍河型水源井氨氮阻断与去除工程设计案例分析

李圣品¹, 刘菲^{1,*}, 黄国鑫², 杨应钊³, 侯国华⁴, 孔祥科⁵, 陈鸿汉¹

1. 中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083

2. 中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068

3. 四川省冶金地质勘探局水文工程大队, 成都 611730

4. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

5. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061

收稿日期: 2015-02-06

修回日期: 2015-03-05

录用日期: 2015-03-05

摘要: 针对沈阳市傍河型水源地的氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)污染问题, 通过野外研究区的水文地质调查, 在查明研究区 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染特征的基础上, 结合室内批试验、柱实验和数值模拟, 筛选出最佳的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除方案, 提出了研究区渗透反应格栅 (PRB) 构建方案, 并成功构建了示范工程尺度的 PRB, 用以去除地下水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染。室内批实验和柱实验表明, 利用微生物硝化作用结合沸石的吸附作用去除地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是可行的。通过对研究区水质数值模拟, 发现构建有一定弧度的 PRB 能最大限度的保护水源井。在 PRB 的构建过程中, 利用高压旋喷技术和旋挖技术解决了大深度 (>30 m) PRB 的构建问题, 且 PRB 建成运行监测表明, 示范工程尺度的 PRB 能有效阻断和去除地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。

关键词: PRB; 地下水; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 阻断; 去除

文章编号: 0253-2468(2015)08-2471-10

中图分类号: X523

文献标识码: A

Remediation and interception of riverside water wells contaminated by ammonium-nitrogen: An engineering case study

LI Shengpin¹, LIU Fei^{1,*}, HUANG Guoxin², YANG Yingzhao³, HOU Guohua⁴, KONG Xiangke⁵, CHEN Honghan¹

1. Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

2. China Meat Research Center, Beijing Academy of Food Sciences, Beijing 100068

3. Hydro-Engineering Team of Sichuan Metallurgical Geology & Exploration Bureau, Chengdu 611730

4. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071

5. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061

Received 6 February 2015;

received in revised form 5 March 2015;

accepted 5 March 2015

Abstract: Aiming at the ammonium-nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) contamination problems in the riverside groundwater source field of Shenyang, based on the batch tests, column experiments, Visual Modflow simulation, and field hydrogeological investigation, a permeable reactive barrier (PRB) was designed to remediate $\text{NH}_4^+\text{-N}$. The design and construction of the PRB was successfully conducted. The batch and column experiments showed that the combination of zeolite adsorption and biological nitrification to remove $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was feasible. The Visual Modflow simulation found that compared with a straight PRB, a PRB with angles was better in protecting the water wells. In the PRB construction process, the high pressure jet grouting technology and rotary drilling technology were applied to solve the problem of PRB construction depth (>30 m). According to the data collected from the PRB, the demonstration project successfully achieved the ideal removal and interception of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the riverside source field.

Keywords: permeable reactive barrier (PRB); groundwater; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; interception; remediation

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (No.2009ZX07424-002-002); 国家自然科学基金 (No.41272268); 中国地质调查局项目 (No. 1212011121170)

Supported by the National Major Science and Technology Program of Water Pollution Control and Treatment (No.2009ZX07424-002-002), the National Natural Science Foundation of China (No.41272268) and the China Geological Survey Project (No.1212011121170)

作者简介: 李圣品 (1988—), 男, E-mail: shengpin 1988@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

Biography: LI Shengpin (1988—), male, E-mail: shengpin 1988@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

1 引言 (Introduction)

我国北方是以地下水作为主要饮用水源和工农业用水的地区,但近年来该地区尤其是大中城市及周边的浅层地下水污染问题突出,严重制约了工农业发展和危害人体健康(陈德华等, 2008). $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 历来是地下水中的主要污染物.通过对松嫩平原的调查发现,农业生产施用大量的化肥导致了大部分地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) 超标(王长琪等, 2014);对于华北平原而言,在典型剖面上,29%的地下水样 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 均已超过地下水Ⅲ类水质标准,14%的地下水样 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 超过Ⅳ类标准(万长园等, 2014).沈阳市是以傍河型地下水源为主的的城市,地下水供水量占到供水总量的 2/3.傍河取水管井一般布设于浑河、辽河沿岸,但由于两侧工厂污染源的排放,导致河水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高,加之沿岸地质和水文地质结构利于河水补给地下水,导致地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染严重(杨维等, 2007).

渗透反应格栅 (Permeable Reactive Barrier, PRB) 是一种常用的地下水原位修复技术(王业耀等, 2004).其中,采用沸石构建的 PRB 因对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有优先选择交换、再生容易和运行成本低及温度适用范围广等特点,被广泛运用于地下水修复(Wang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2012; Lv *et al.*, 2013).此外,沸石的吸附作用与微生物的硝化作用联用也得到了学者们的关注,沸石可以为微生物提供附着场所,微生物可以将沸石吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降解,二者又可以与 PRB 技术相结合,并在室内研究中证明了其可行性(Green *et al.*, 1996; Lahav *et al.*, 1998; Jung *et al.*, 2004; Van Nooten *et al.*, 2010).

PRB 的设计除依据目标污染物的污染羽特征之外,还要与修复场地的水文地质特征相结合.一般来说,PRB 构建深度一般在地面以下不超过 30 m.针对更大深度的地下水污染羽,PRB 的适用性尚不明确.同时,受我国经济发展水平和其他技术条件的制约,国内 PRB 基本以室内研究为主,而工程应用性研究较少(侯国华, 2014),致使 PRB 在调查设计及施工方面可以借鉴的经验有限.

本文针对沈阳市地下饮用水源水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 问题,通过现场踏勘、结合室内实验等手段,查清了研究区水文地质和水质特征,获取了 PRB 设计参数(包括介质的最大吸附量、渗透系数、介质复配方、设计方案、格栅厚度等),提出了 PRB 构建思路,

构建了示范工程尺度的 PRB,以期为实际场地的 PRB 设计与构建提供理论依据和技术支持.

2 研究区概况 (Description of the study area)

研究区是位于浑河中下游的一个傍河型地下水源地,面积约 36 km^2 ,分布有约 60 口水源井,其中,15#水源井为目标井,水源井保护区范围距离浑河 150~200 m.该区属于辽河平原东北浑河冲洪积扇地,冲洪积扇第四纪地层发育齐全,主要由下更新统冰水沉积层、上更新统冲洪积、坡洪积层、全新统冲积、冲洪积层等地层构成,厚度由东向西逐渐变厚,总趋势为由东北向西南逐渐降低,坡降 0.75%,地面高程平均为海拔 45~50 m.东部上缘宽 9 km,高程 60 m;扇面下缘宽 28 km,高程 30 m;扇东西长 40 km.

2.1 研究区地下水补给、径流和排泄条件

研究区地下水主要补给来源是大气降雨入渗、浑河入渗和地下侧向径流.大气降雨入渗补给多集中在每年的 7、8、9 月份,多年平均降雨量多在 650 mm 左右;地下水位低于浑河水位,浑河水常年通过垂向和侧向入渗补给潜水含水层;地下水基本上呈北东至南西方向流动,水力坡度逐渐减小,该区地下水在接受来自东南、东北、西北边界地区地下水的汇流后,向南西边界地区径流排泄.

研究区地下水主要排泄方式是人工开采,其中,工业开采常年连续稳定且开采量大,用于供给工业用水及城镇居民生活用水;农业用水开采量并不大.人类大量开采地下水导致区内地下水埋深很大(10~11 m),进而地下水蒸发排泄降至很小甚至可以忽略.侧向径流排泄较弱,有时甚至变为侧向补给.

2.2 研究区水文地质条件

研究区位于浑河中下游高漫滩及一级阶地,地层岩性结构特征相对比较简单,除表层分布有 4 m 左右的亚砂土和壤土外,岩层岩性为中粗砂及粗砂夹卵砾石,卵砾石含量及粒径随着距河流距离的增加而减少.在粗砂夹卵砾石的岩层中有不连续的粘土层分布,靠近浑河处厚度 1~2 m,随着距浑河距离的增加,厚度可增加至 5 m.

研究区地下 40 m 处有粘土层且连续分布,区内的浅层地下水赋存于第四系全新统孔隙潜水含水层和承压水含水层.潜水含水层埋深约 10~12 m,底板位于埋深 40 m 处,含水层有效厚度 30 m,下伏有

粘土和淤泥质粘土构成的弱透水层,厚度 4~6 m (图 1).该潜水含水层主要受浑河补给,是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 超标的主要含水层.

抽水试验和高密度电法物探结果表明:研究区的渗透系数平均为 $60\sim 80\text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$;地表水对地下水

的补给主要以底部渗漏为主,基本不存在侧向补给.天然条件下河水首先补给第一含水层,部分水会通过天窗继续补给第二含水层,随着地下水开采量的增加,在第一粘土层和第二粘土层之间存在越流补给.

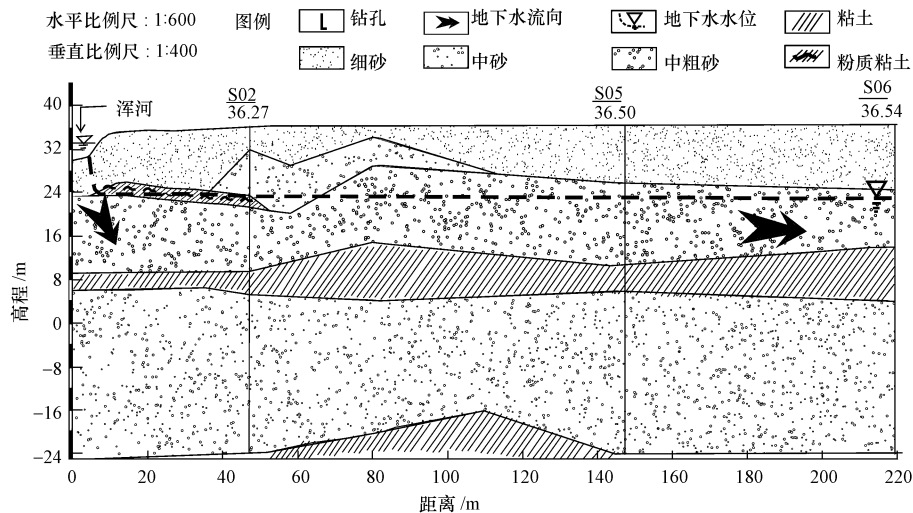


图 1 研究区水文地质剖面图

Fig.1 Hydrogeological conditions of the study area

2.3 研究区地下水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染特征

河水和地下水样品检测结果表明,受季节因素和上游污染物浓度变化的影响,浑河中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度变化较为明显,枯水期(3月),河水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高($7\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),导致研究区 15#水源井地区 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高($>2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);丰水期(6月)和平水期(9月),河水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均较低($<4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),但研究区 15#水源井(150~200 m) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度依然在 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上(图 2).产生这种现象的原因可能是枯水期残存在含水层中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 解吸

所致.可见,浑河是研究区 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染的主要来源,其污染分布特征是由浑河始,沿浑河逐步向外部地下含水层扩散.

3 PRB 设计参数的获取 (Design of the PRB)

3.1 反应介质对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附特征

热力学实验:向去离子水中投加 NH_4Cl 配置的 10 组不同浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液(20、50、100、150、200、250、300、350、400 和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).向聚乙烯瓶中投加 1 g 粒径为 0.9~2.0 mm 的沸石和 100 mL 不同质量浓度的溶液,置入 SHZ-03 水浴振荡器中,转速设定为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应温度设定为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间设定为 24 h,每组设置 3 个平行样.反应结束后,迅速将溶液放入离心管中, $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心后取上清液进行测试.

动力学实验:向聚乙烯瓶中投加 1g 粒径分别为 0.9~2.0 mm 和 3.3~4.0 mm 的沸石和 100 mL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,置入 H2Q-C 空气浴振荡器中,反应温度设定为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,振荡转速设定为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.反应时间依次为 0、5、10、20、30、60、120、300、540 和 1440 min,每组设置 3 个平行样.反应结束后,迅速将溶液放入离心管中,

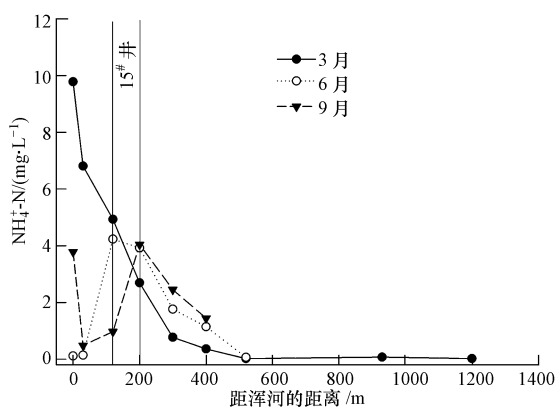


图 2 研究区 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 分布图

Fig.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations changes in the study area

4000 r·min⁻¹离心后取上清液进行测试。

通过热力学和动力学模型的拟合可以看出,法库天然沸石对 NH₄⁺-N 的吸附过程符合 Langmuir 方程, R² 达到 0.973, 最大吸附量 q_m = 10.41 mg·g⁻¹ (图 3a)。由 Freundlich 方程拟合发现, 吸附速率常数 k =

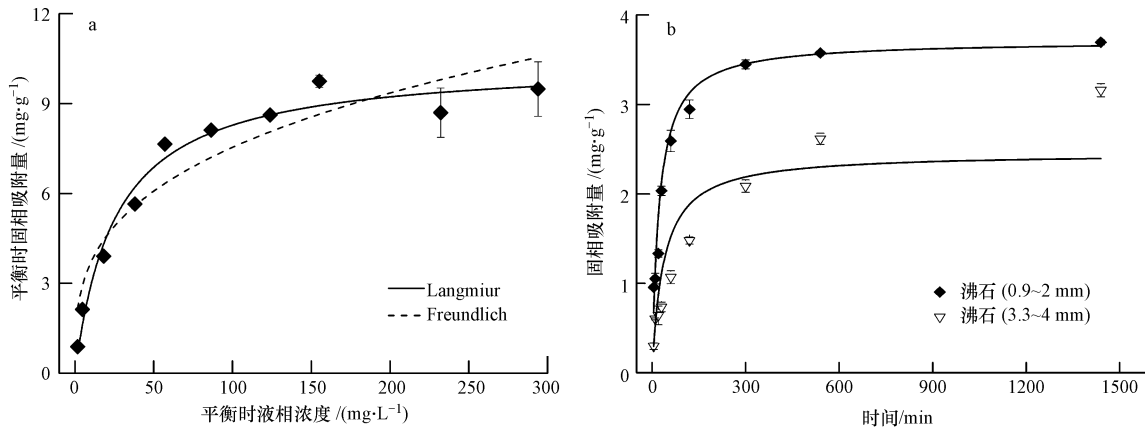


图 3 法库天然沸石对 NH₄⁺-N 的等温吸附线 (a, 25°C) 和吸附动力学 (b, 准二级模型)

Fig.3 The adsorption kinetics and isotherm experiments of Faku zeolite (NH₄⁺-N)

动力学参数拟合发现, 粒径 0.9~2.0 mm 的沸石较粒径 3.3~4.0 mm 的沸石吸附速率明显较快 (图 3b), 可知表面粒径越小的沸石对 NH₄⁺-N 的吸附速率越快。沸石粒径越小, 沸石单位面积可供交换的离子越多, 从而增加了对 NH₄⁺-N 的吸附能力 (张晖, 2005; 徐电波, 2013), 同时, 还可以发现沸石对 NH₄⁺-N 是一个“快速吸附, 缓慢平衡”的过程。总的来看, 沸石可以有效快速地去去除地下水中 NH₄⁺-N, 且吸附量较大。

3.2 反应介质渗透系数的获取

一般来说, 含水层渗透系数 (K_a) 在 1~5 m·d⁻¹ 之间时, 反应介质渗透系数 (K_p) 对溶质运移总量影响不大, 当 K_p/K_a ≥ 10 时, 增加 K_p 对促进溶质运移作用较小 (牛少凤等, 2009)。PRB 截获宽度在 K_a 一定时随着 K_p 增加而增加, 但当 K_p/K_a 大于 10 时, 相

对截获区宽度变化基本不大 (Liu *et al.*, 2011; 严建伟, 2013), 同时当 K_p/K_a 大于 10 时, 由沉淀或者其他原因导致 K_p 减少不会引起截获宽度的大量减小。因此, 只要保证 K_p/K_a ≥ 10, PRB 能够避免沉淀对截获宽度的影响。

1.804, N=0.311, 表明 NH₄⁺-N 易于被沸石吸附。当液相 NH₄⁺-N 浓度小于 100 mg·L⁻¹ 时, 沸石吸附量增加较快, 随着 NH₄⁺-N 浓度的增加, 沸石吸附量的增加速率变得平缓, 这是因为沸石表面的吸附点位逐渐达到饱和 (张英, 2012)。

对法库沸石 (3~5 mm) 进行了达西实验, 利用达西定律, 计算出理想条件下该沸石的渗透系数为 K_p = 0.009 m·s⁻¹ = 777.6 m·d⁻¹, 而场地含水层介质 K_a = 80 m·d⁻¹。可见, K_p/K_a 基本约等于 10, 表明 3~5 mm 分选性较好的沸石颗粒完全能够满足 PRB 设计中对反应介质渗透系数的要求。

3.3 介质复配方案比选
本次研究设计了 6 根实验柱, 污染物采用地下水配制, 至上而下进水方式, 提出了 5 种介质复配方案 (表 1): 柱 1 (PRB1): 模拟天然条件下含水层的

表 1 柱实验设计

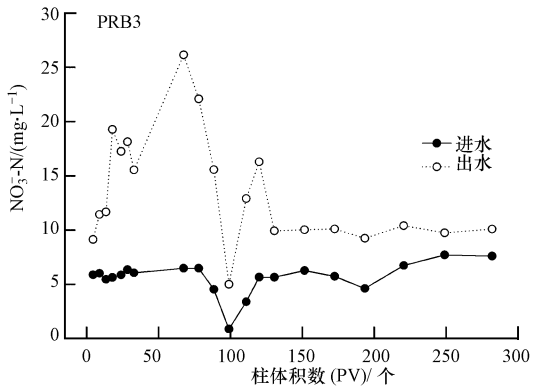
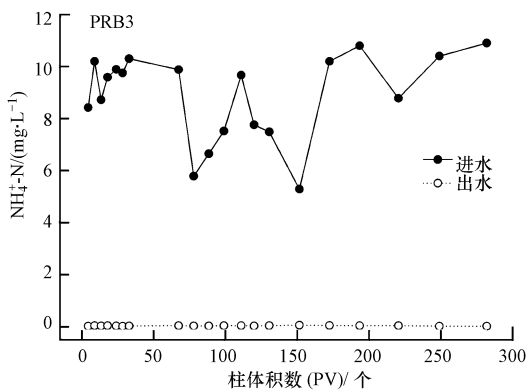
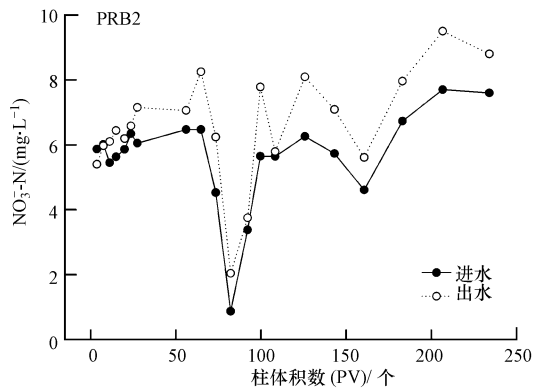
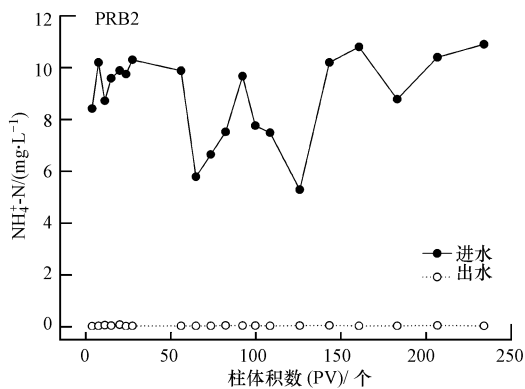
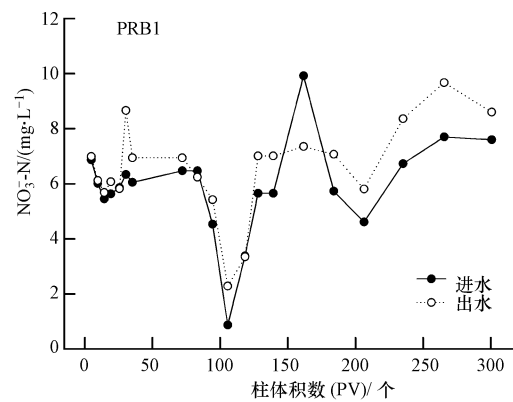
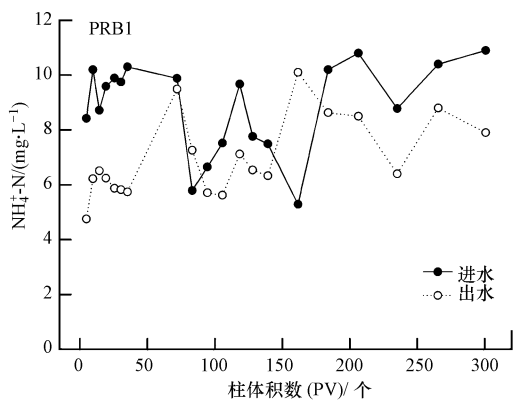
Table 1 The design of column experiments

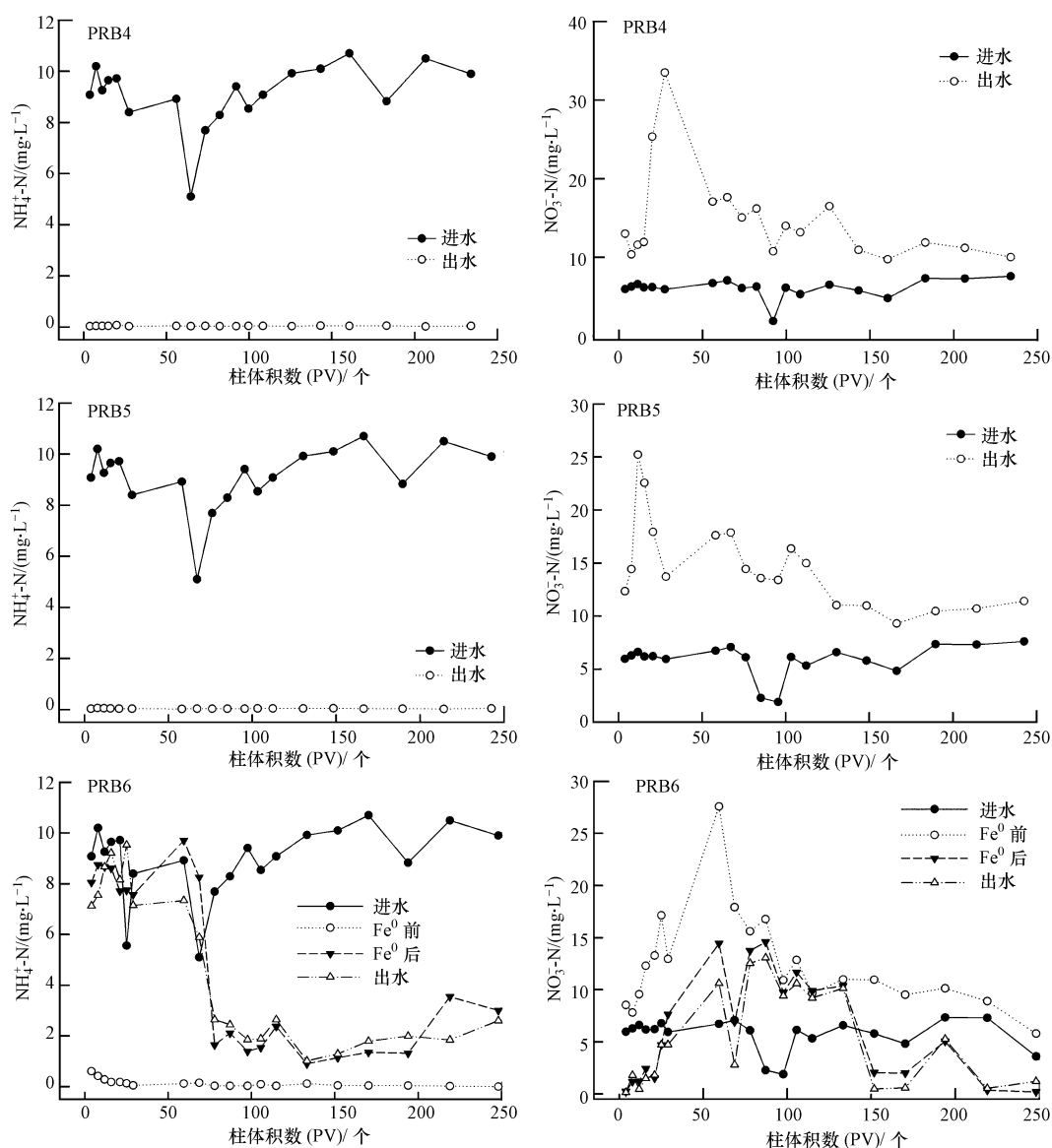
模拟柱	填充方式 (由下至上)	装填质量/kg	表观孔隙度	流速 (PV·d ⁻¹)
PRB 1	河沙 (0~1.8 m)	69.4	0.24	1.60
PRB 2	沸石 (0~1.5 m)	42.8	0.31	1.25
	河沙 (1.5~1.8 m)	11.7		
PRB 3	沸石 (0~1.2 m)	33.5	0.25	1.50
	释氧材料 (1.2~1.5 m)	6.8		
	河沙 (1.5~1.8 m)	5.5		
		13.3		

续表1

模拟柱	填充方式(由下至上)		装填质量/kg	表观孔隙度	流速(PV·d ⁻¹)
PRB 4	沸石(0~0.9 m)		32.8	0.31	1.25
	陶粒(0.9~1.2 m)		6		
	释氧材料(1.2~1.5 m)	ORC	6.8		
	河沙(1.5~1.8 m)	河沙	5.5		
PRB 5	陶粒沸石(0~1.2 m)	陶粒	6	0.3	1.29
		沸石	34.2		
	释氧材料(1.2~1.5 m)	ORC	6.8		
	河沙(1.5~1.8 m)	河沙	5.5		
PRB 6	河沙(0~0.4 m)		14.5	0.29	1.32
	海绵铁颗粒(0.4~0.6 m)		10		
	沸石(0.6~1.2 m)		18.5		
	释氧材料(1.2~1.5 m)	ORC	6.7		
	河沙(1.5~1.8 m)	河沙	5.5		13.5

注: 流速单位以每天流过的空隙体积(即柱体积, Pore Volume, PV)表示, 即 PV·d⁻¹.

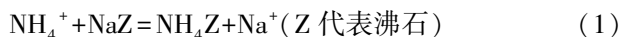


图4 不同PRB柱实验 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度变化Fig.4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in different columns

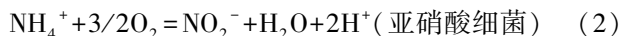
自净能力;柱2(PRB2):考察依靠天然斜发沸石的吸附作用去除地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$;柱3(PRB3):释氧材料(ORC),用于释放氧气;沸石,利用沸石的吸附作用和生物硝化作用实现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除;柱4(PRB4): $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除机理与PRB3相似,但陶粒比沸石更利于微生物附着;柱5(PRB5):陶粒与沸石混合,去除机理与PRB3类似;柱6(PRB6):去除机理及效果与PRB3类似,铁颗粒主要用于将硝化作用生成的硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)还原。

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在柱实验中的去除涉及两种作用,一种是沸石的离子交换性能,另外一种是硝化细菌的硝化作用,具体如下。

离子交换反应:



硝化细菌硝化反应:



柱实验结果表明,在PRB1中,依靠天然河沙的自净作用, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率最高只有40%,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度依然较高($5.7 \sim 9.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),达不到有效去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的目的。在PRB2中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率高达99%,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低($<0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),但沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附只是将其从液相转移到固相,存在吸附饱和问题,并未将其彻底去除。

在 PRB3 中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在沸石的吸附作用和微生物作用下迅速被去除, 微生物作用使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 部分转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 可以延长沸石使用寿命和促进沸石的生物再生. PRB 3 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率高达 99%, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量在 $2.1 \sim 19.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间变化.

在 PRB4 和 PRB5 中, 其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除机理和效果与 PRB 3 类似, PRB 3 中, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量在 $2.1 \sim 19.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, PRB 4 和 PRB 5 中, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量分别在 $2.4 \sim 27.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.1 \sim 18.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 更重要的是, 在 PRB 4 和 PRB 5 中, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在出水中随时间的变化规律可以看出, 相对于 PRB 3 而言, PRB4 和 PRB5 中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的积累更稳定, 因此可以推测, 陶粒的挂膜效果较沸石稍好一些, 陶粒、沸石均匀混填的复配方式能更好地利用沸石的吸附特性和微生物在陶粒上的易挂膜性, 使 PRB4 和 PRB5 获得的硝化作用更强烈, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 积累更稳定, 硝化作用对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除的贡献量更大.

在 PRB6 中, 生成的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ($4 \sim 20.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 部分被铁还原 (其主要产物为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ $2.0 \sim 9.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 部分被反硝化为氮气 ($< 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 导致

出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高 ($> 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 达不到高效去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的目的.

综上所述, PRB1、PRB6 不能实现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的有效去除, PRB2、PRB3、PRB4 及 PRB5 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果明显 (去除率 $> 99\%$). 但 PRB 2 存在沸石吸附饱和问题, PRB 3 能解决沸石吸附饱和的问题且造价低廉, PRB 4 及 PRB 5 使用的陶粒价格昂贵, 但对生物硝化的增强作用并不特别明显. 沸石的购买价格为 $120 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$, 陶粒为 $1000 \text{ 元}\cdot\text{t}^{-1}$, 综合考虑成本、运行效果及寿命等各方面因素影响, PRB3 的工程应用价值最高, 因此, 建议工程示范中采用 ORC+沸石分层填充的复配方式.

3.4 PRB 设计方案的选择

基于研究区条件, 设计 PRB 长 15 m 左右、深 40 m 、在下游抽水井 (距离 PRB 1 m 位置) 抽水量 (Q) $120 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 的情况下 PRB 应能够获得最大水力截获面积, 使得进入抽水井的水都能得到处理. 利用 Visual Modflow 中的 particle-tracking 程序包, 对地下水水质点运移轨迹进行了计算, 不同的 PRB 构建方案模拟效果如图 5 和图 6 所示.

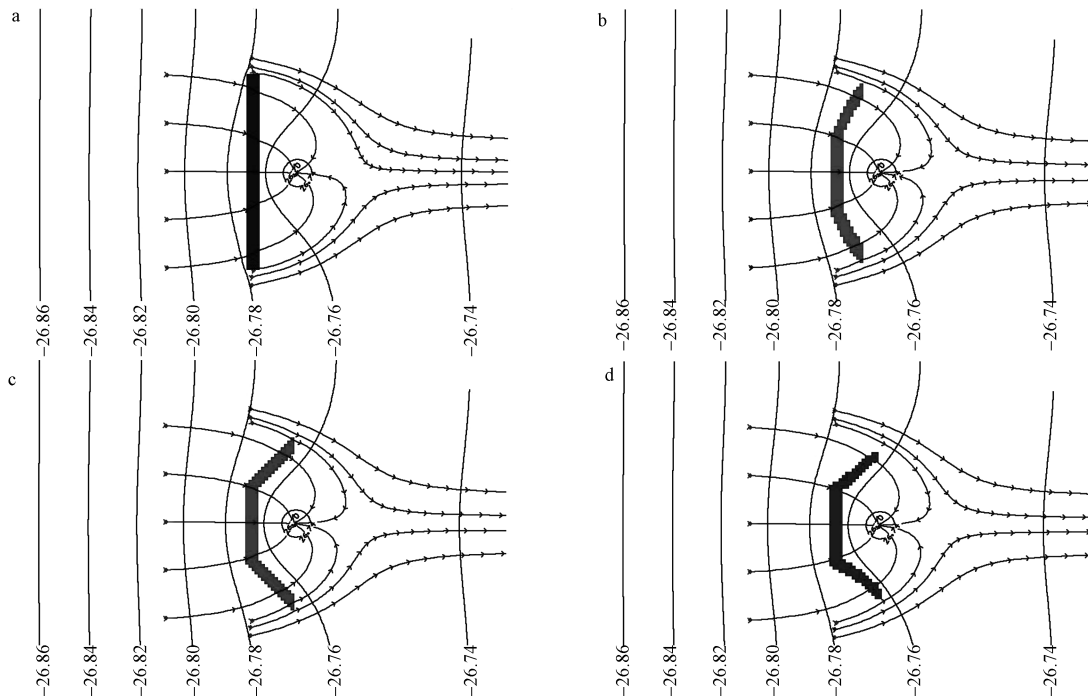


图 5 直线型 PRB 截获区 (a, 直线部分 15 m)、 30° 连续 PRB 截获区 (b, PRB 直线部分 6.25 m , 弧部分 $2 \times 4.5 \text{ m}$)、 45° 连续 PRB 截获区 (c, PRB 直线部分 6.25 m , 弧部分 $2 \times 4.5 \text{ m}$)、 60° 连续 PRB 截获区 (d, 直线部分 6.25 m , 弧部分 $2 \times 4.5 \text{ m}$) 效果模拟 (图中垂直方向的线表示地下水等水位线 (单位: m), 水平箭头方向表示地下水流向)

Fig.5 Simulation of straight PRB (a, 15 m), a PRB with 30° angles (b, liner par: 6.25 m , angle parts: $2 \times 4.5 \text{ m}$), a PRB with 45° angles (c, liner par: 6.25 m , angle parts: $2 \times 4.5 \text{ m}$) and a PRB with 60° angles (d, liner par: 6.25 m , angle parts: $2 \times 4.5 \text{ m}$) (the vertical line in the figure represented the groundwater contour (unit: m), the horizontal line represented the groundwater flow direction)

通过对以上 PRB 构建方案进行对比(图 5),由于场地受抽水的影响,带有一定弧度的 PRB 在同等长度(15 m)下能够获取相对较大的截获宽度,保证目标井的水质安全.并且不同角度之间,当 PRB 平行于拟建位置的等水位线时,处理效果会更好.综合考虑场地的水文地质条件、水力条件、施工条件及处理效果,45°弧度的连续型 PRB 方案更具优势(图 5c).

3.5 PRB 厚度的选择

实验条件下获得 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在沸石中运移的迟滞因子(R)为 283.147,在抽水条件下($Q=120 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) PRB 处地下水流速 V_0 约为 $0.63 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通过反应介质的运移速度 $V=V_0/R$, 约为 $0.0022 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的微生物降解半衰期约为 1 d, 假设初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在生物作用下能够完全转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 则到目标浓度 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下需经过 5 个半衰期, 因此, 单独依靠生物转化去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的时间为 5 d.

在保证被反应介质吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 能够完全被生物去除所需的时间条件下, 可得 PRB 的厚度 $B=0.0022 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1} \times 5 \text{ d} \approx 0.011 \text{ m}$. 考虑到实际运行过程中的水质波动及其他环境条件变化对微生物的影响, 选取安全因子为 3.0, 因此, 示范工程应保证 PRB 厚度不小于 0.033 m.

考虑到 PRB 运行寿命及冬季微生物活性降低的情况, 设计 PRB 运行年限(T)为 10 年, 根据含水层特点, PRB 有效深度(H)需为 30 m, 拟设计 PRB 长度(L)为 15 m, 沸石密度(ρ)为 $1.70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 孔隙度(n)为 0.4, 研究区抽水量为 $120 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 地下水全部通过 PRB 进入抽水井, 可得 PRB 日处理水量(Q)为 120 m^3 , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度(C_0)为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 沸石饱和吸附量(q_{max})为 $4.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (供应商提供, 室内实验中得到的值远大于此). 假设水体中 75% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可依靠硝化作用而被转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 去除(参照中试柱实验结果), 其余 25% 完全依靠沸石进行吸附.

连续运行 10 年通过沸石吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 总量 $q(\text{NH}_4^+\text{-N})=q \times T \times 365 \times C_0 \times 25\% = 1095 \text{ kg}$ (以氮计); 所需沸石总量 $G(\text{沸石})=Q(\text{NH}_4^+\text{-N})/q_{\text{max}}(\text{沸石})=231.1 \text{ t}$; 所需沸石体积 $V(\text{沸石})=G(\text{沸石})/\rho(\text{沸石})=135.89 \text{ m}^3$; 考虑孔隙体积后 PRB 总体积 $V(\text{总})=V(\text{沸石})/(1-n)=226.48 \text{ m}^3$; PRB 厚度 $B=V(\text{总})/(H \times L)=0.50 \text{ m}$.

以 PRB 正常运行 10 年为设计基础, 示范工程

PRB 厚度应为 0.50 m. 考虑到实际条件的复杂性, 示范工程选取 PRB 厚度为 1 m, 并保证 PRB 最小有效厚度不小于 0.6 m.

4 PRB 示范工程的构建 (Construction of the PRB)

4.1 PRB 示范工程构建方案

根据实际场地条件构建的 PRB 系统由反应系统和监测系统组成(图 6), 其中, 反应系统由吸附-生物 PRB 构成($15 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 40 \text{ m}$), 内填沸石(粒径 $3 \sim 5 \text{ mm}$). 监测系统由 PRB 内部监测井(M1~M10), 前部监测井(F1~F4)和后部监测井(B1~B5)构成, 单井内径 200 mm, 深 40 m(图 7). PRB 示范工程($4.5 \text{ m} + 6.25 \text{ m} + 4.5 \text{ m}$)为两个边翼呈 45°向目标井 P1 弯曲, 以便能够最大截获进入 P1 井的上游来水.

为了便于添加 ORC, 通过 ORC 与地下水接触释放氧气增加反应系统中的溶解氧, 增强生物硝化反应, 进而达到生物氧化 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的目的, 在 PRB 系统上游 3 m 处设置了 5 口释氧井, 平行于 PRB 1 行 5 列布置, 井径 400 mm, 在埋深 14~35 m 处为氧气释放部位. 当地下水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较低时, ORC 可以暂不放入.

值得注意的是, 为了防止受污染的地下水从 PRB 底部绕流, PRB 垂直安装于地下 40 m 的潜水含水层隔水底板上.

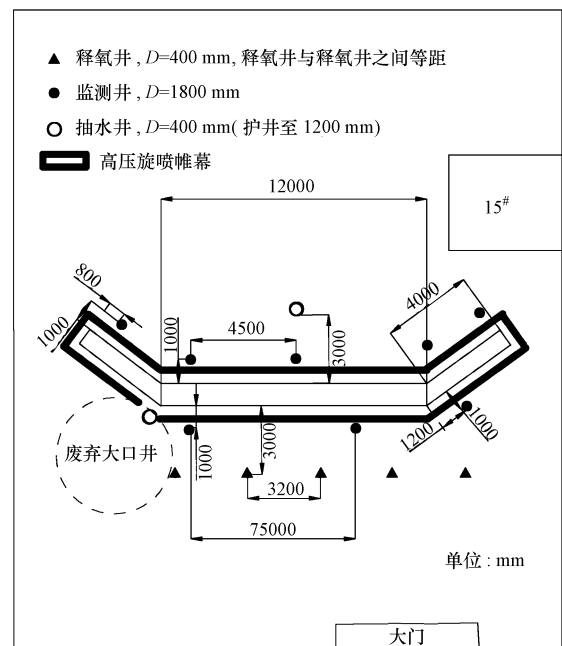


图 6 场地 PRB 工程位置及结构图

Fig.6 The location and structure of PRB in study area

4.2 PRB 示范工程构建

针对研究区含水层厚度大、地下水埋藏深、含水层介质渗透系数大的特点,PRB 示范工程采用了高压旋喷水泥帷幕固定包气带,结合深层连续钻探的反应墙构筑技术及井填式的反应介质安装技术,突破了 PRB 技术应用构建不超过 30 m 的极限,解决了一般反应墙可能存在的非连续性问题。

高压旋喷水泥帷幕技术主要用于解决在施工过程中包气带松散岩层的坍塌问题,通过水泥帷幕将研究区含沙较多的松散岩层固定,避免在施工挖掘过程中出现岩层坍塌堵塞钻孔。深层连续钻探技术采用大型旋挖机进行 PRB 的构建,以解决大深度 PRB 的连续施工问题。

5 PRB 的运行效果(Operation and results)

为便于对 PRB 示范工程修复效果及有效性进行评估,通过监测系统对 PRB 的上下游及内部的地下水污染变化特征进行监测,评估 PRB 的修复效果及对场地地球化学条件的影响。地下水主要监测指标包括 pH、 E_h 、DO、碱度、三氮、TDS 及主要的阴阳

离子。除了每月定期监测这些指标外,为了增加数据的可靠性及准确度,临时增加 PRB 附近其他采样点的样品采集测试分析。

PRB 反应介质主要是天然沸石,其对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除依靠沸石的吸附作用和附着在沸石表面的微生物的硝化作用共同实现。基于柱实验 PRB 3 的实验设计,PRB 示范工程是 ORC 安置在 PRB 前部,沸石填充于 PRB 后部,二者有机结合,共同实现 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除。为考察天然条件下地下含水层中微生物活性强弱,ORC 暂不加入到 PRB 中。

依靠沸石的吸附作用和天然条件下的微生物活动,在地下水流速 $0.63 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ 左右和进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度波动的情况下,PRB 示范工程保持着较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率。因抽水井取水深度在 25 m 处,PRB 示范工程 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 取样点选择在 25 m 处。因取样点在第二含水层, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水浓度比潜水含水层较低,进水浓度在 $0.08 \sim 2.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 间波动,经过 PRB 处理后,出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的限值要求(地下水四类水标准)(图 7)。

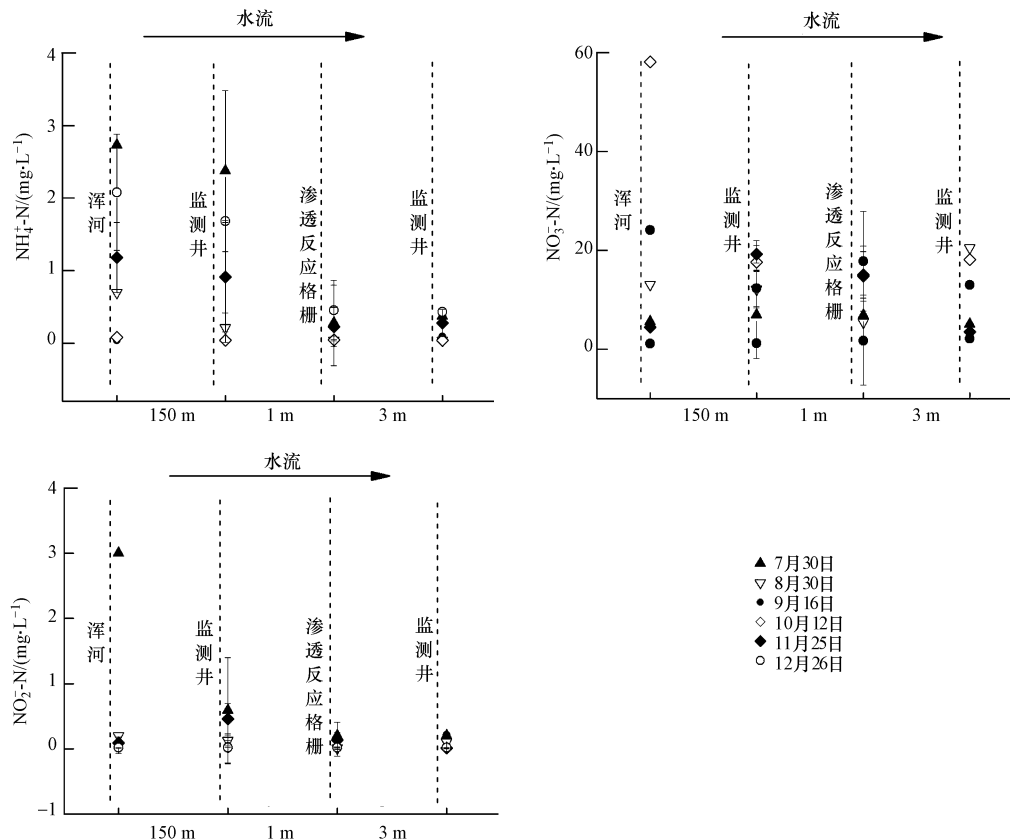


图 7 2012 年示范工程监测数据(浑河和监测井之间的距离是 150 m,PRB 距离监测井的距离分别是 1 m 和 3 m)

Fig.7 Experiment data of PRB in 2012(the distance between Hun river and monitor wells is 150 m, the distance of PRB and the monitor wells are 1 m and 3 m, respectively)

同时,格栅出水中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 也发生了相应的变化(图 7).总体来说, NO_3^- -N 浓度略有升高, NO_2^- -N 浓度逐渐降低,据此推测在 PRB 内略微发生了生物硝化作用.可见,PRB 示范工程初步实现了沸石吸附和微生物硝化的耦合.另外,可以推测,日后添加 ORC 材料会增强生物硝化能力.

6 结论(Conclusions)

在研究区调查的基础上,结合室内批试验及柱实验和数值模拟,通过工程措施,成功突破了大深度 PRB 的构建限制,实现了在较复杂含水层中 PRB 的设计、构建和应用.带有一定弧度的 PRB 设计,能更有效的实现地下水截获,保护水源井.沸石的吸附作用结合微生物的硝化作用在实际地下水氨氮修复中的应用是可行的,能保证 PRB 氨氮出水浓度低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且硝酸盐氮和亚硝酸盐出水浓度符合地下水三类水标准.

责任作者简介:刘菲,教授,长期从事有机污染监测与地下水污染治理研究工作.E-mail:feiliu@cugb.edu.cn.

参考文献(References):

- Green M, Mels A, Lahav O, *et al.* 1996. Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent [J]. *Water Science and Technology*, 34(2): 449-458
- Jung J Y, Chung Y C, Shin H S, *et al.* 2004. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process [J]. *Water Research*, 38(2): 347-354
- Lahav O, Green M. 1998. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration [J]. *Water Research*, 32(7): 2019-2028
- Liu S, Li X, Wang, H. 2011. Hydraulics analysis for groundwater flow through permeable reactive barriers [J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 16(6): 591-598
- Lv G, Wang X, Liao L, *et al.* 2013. Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns [J]. *Applied Clay Science*, 86: 119-124
- Van Nooten T, Diels L, Bastiaens L. 2010. Microbially Mediated Clinoptilolite Regeneration in a Multifunctional Permeable Reactive Barrier Used to Remove Ammonium from Landfill Leachate Contamination: Laboratory Column Evaluation [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(9): 3486-3492
- Wang Y F, Lin F, Pang W Q. 2007. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 142(2): 160-164
- Zhang Y, Bi E. 2012. Effect of dissolved organic matter on ammonium sorption kinetics and equilibrium to Chinese clinoptilolite [J]. *Environmental Technology*, 33(21): 2395-2403
- 陈德华,王贵玲,陈玺.2008.我国北方城市地下水资源开发利用与潜力分析[J].*地下水*,30(5): 21-24
- 侯国华.2014.傍河区地下水氨氮污染修复的 PRB 技术研究及工程有效性分析[D].北京:中国地质大学(北京).1-104
- 李玉堂,甄国新,陈东宛,等.2007.北京市顺义区地下水中氨氮的分布及其影响因素[J].*环境与健康杂志*,24(9): 706-708
- 牛少凤,李春晖,富强,等.2009.PRB 连续反应单元模拟与敏感性分析[J].*环境科学研究*,22(6): 718-722
- 万长园,王明玉,王慧芳,等.2014.华北平原典型剖面地下水三氯污染时空分布特征[J].*地球与环境*,42(4): 472-479
- 王业耀,孟凡生.2004.地下水污染修复的渗透反应格栅技术[J].*地下水*,26(2): 97-100
- 王长琪,崔健,马宏伟,等.2014.松嫩平原旱田区地下水污染现状初探[J].*地下水*,36(5): 112-113
- 徐电波.2013.天然斜发沸石对水中氨氮吸附影响因素研究[J].*价值工程*,285-287
- 严建伟.2013.基于数值模拟的李官水源地地下水污染 PRB 优化设计[D].北京:中国地质大学(北京).1-68
- 杨维,郭毓,王泳,等.2007.氨氮污染地下水的动态实验研究[J].*沈阳建筑大学学报(自然科学版)*,23(5): 826-831
- 张晖.2005.沸石改性和去除水中氮磷的研究[D].长沙:中南大学.1-70
- 张英.2012.腐殖酸共存条件下沸石对氨氮的去除特性及机理研究[D].北京:中国地质大学(北京).1-81