

PRB 修复垃圾渗滤液污染地下水过程中 pH 值变化分析

崔海炜, 孙继朝*, 王金翠, 张 英, 陈 玺, 向小平, 温吉利

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061)

摘 要:随着城市化的不断发展,生活垃圾产生量越来越多,因管理不善,导致垃圾渗滤液污染地下水的问题越来越突出,污染地下水的修复研究迫在眉睫。实验模拟地下环境,以被垃圾渗滤液污染地下水为研究对象,分别用沸石、无烟煤、陶粒、活性炭、炉渣、粉煤灰、零价铁作为反应介质,设计了6种地下可渗透反应墙(PRB),分别为反应器1、2、3、4、5和6。分3个阶段对PRB技术治理污染地下水中pH值影响和变化进行模拟研究,分析反应器pH值降低的原因并探讨pH值变化机理。实验结果表明,所有反应器pH值较进口降低,第三阶段出口pH值平均值较进口平均降低0.40;因水解酸化反应存在,产生一定量 NH_4^+ 和有机酸,造成反应器出水pH值降低和复合填充材料 NH_4^+ 相对去除率降低,说明PRB技术治理渗滤液污染地下水具有一定可行性,但技术方法有待继续深入研究。

关键词:可渗透反应墙(PRB);垃圾渗滤液;地下水;pH值

中图分类号:X523 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)06-1185-08

Analysis of pH Value During In-situ Remediation of Leachate-polluted Groundwater with PRB Technique

CUI Hai-wei, SUN Ji-chao*, WANG Jin-cui, ZHANG Ying, CHEN Xi, XIANG Xiao-ping, WEN Ji-li

(The Institute of Hydrogeology and Environmental, Geology Cags, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: With the continuous development of urbanization, generation of leachate from more and more domestic garbage led to groundwater pollution increasingly significant. So it became more and more extremely urgent to do research on remediation of polluted groundwater. With the purpose of simulating groundwater environment and studying the feasibility and the efficiency of the permeable reactive barrier (PRB) technique in the remediation of leachate-polluted groundwater, six kinds of reaction media, including zeolite, anthracite, ceramisite, activated carbon, slag, flyash and zero valent iron (ZVI), were used to design six styles of PRB, viz. reactors 1, 2, 3, 4, 5 and 6 respectively. Simulated experiment was conducted through three periods to research influence factors on pH value in sewage treatment by PRB. It was analyzed why pH value was decreased, and the change mechanism of pH was discussed. The experiment results indicated that pH values in all reactors were lower than that in the inlet, and the average value of pH in the outlet of the third period was 0.40 lower than that in the inlet; and that generation of NH_4^+ and organic acid, due to the process of hydrolysis reaction, led to the decrease of both pH and relative removal ratio of NH_4^+ by composite filling materials. It was difficult to reflect objectively the practical treatment capacity of every filling material by these consequences. So in the treatment of leachate-polluted groundwater, application of PRB technique was feasible to a certain extent, but further research was expected.

Keywords: permeable reactive barrier (PRB); leachate; ground water; pH value

收稿日期:2010-11-23

基金项目:中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费专项经费资助(SK200902)

作者简介:崔海炜(1978—),男,河北石家庄人,硕士,工程师,研究方向为地下水污染修复与污水资源化。E-mail:cuihaiwei@eyou.com

* 通讯作者:孙继朝 E-mail:pangzi_cui@163.com

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

早在 1982 年,这种方法由美国环保局(EPA)提出,但是一直没有深入进行研究,直到 1989 年,这种方法首先在加拿大滑铁卢大学取得了进展。此后在实验的基础上,在加拿大 Borden 等地建立了完整的 PRB 系统。1998 年,通过对世界各国 500 个工程的研究证明这种技术的可行性和其广阔的应用前景^[2]。根据美国环保局(EPA)的定义“PRB”是一个填充有活性反应材料的被动反应区,当污染地下水通过时污染物能被降解或固定。污染物靠自然水力传输通过预先设计好的介质时,溶解的有机物、金属、核素等污染物被降解、吸附、沉淀或去除。屏障中含有降解挥发性有机物的还原剂、固定金属的络(螯)合剂、微生物生长繁殖所需要的营养物质和氧气用以增强生物处理或其他试剂”^[3-10]。

PRB 填充材料修复污染地下水受修复环境 pH 值影响非常大,本实验根据污染物特征,合理选择填充材料,按不同比例进行对比实验,最终确定各组分的最优配比。实验分析了各种复合填充材料对地下水 pH 值影响及 pH 值对其处理效果的影响,找出 pH 值在各种反应器中的变化规律,探讨 pH 值变化机理,找到针对垃圾渗滤液污染地下水处理的合理设计参

数,为今后工程设计与运行提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

本实验采用多种混合介质,主要包括铁粉、活性炭、沸石、陶粒、无烟煤、炉渣、粉煤灰,全部市场采购,并根据实验需要进行适当的加工处理。实验所用主要填充材料化学成分见表 1(厂家提供数据)。实验所选材料采购回来后,首先进行筛分,然后用自来水洗涤干净,烘干备用。

主要仪器:UV-2102C/PC/PCS 型分光光度计,电子天平(上海,BS110S),便携式现场测试箱(德国,Multi340i/SET),摇摆式(三维)混合机(常州,SYH-1)。

1.2 实验装置

实验所用反应器为 1、2、3、4、5、6 共 6 根有机玻璃柱,内径 80 mm,长度 400 mm,进水口、出水口和中间的取样口处都塞有无纺布,以防止填充材料溢出。根据实验需要,在取样口进行监测和取样并与出水口检测结果进行对比分析。

填充材料装填顺序和方式,如图 1 所示:①第一阶段,首先装填石英砂入 I,粒径 0.5~1.0 mm,厚度 10 cm;再把活性填充材料装填入 II,厚度 20 cm;最后装填石英砂到 III,粒径<0.25 mm,厚度 10 cm。②第二阶段,首先装填石英砂入 I,粒径 0.5~1.0 mm,厚度 5 cm;再把活性填充材料装填入 II,厚度 30 cm;最后装填石英砂到 III,粒径<0.25 mm,厚度 5 cm。③第三阶段,首先装填石英砂入 I,粒径 0.5~1.0 mm,厚度 5 cm;再装填石英砂到 II,粒径<0.25 mm,厚度 5 cm;然后装填铁粉到 III,粒径<0.25 mm,厚度 5 cm;活性填充材料装填入 IV,厚度 25 cm。活性填充材料详细组成及配比情况见 1.4 中表 3。

表 1 实验所用主要填充材料的化学成分(%)

Table 1 Chemical components of main filling materials in experiments(%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	FeO	Fe	S	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	其他
沸石	70.0	12.5		0.75	2.3	0.01	1.6	1.0	2.9	1.1	0.03	2
粉煤灰	45.0	28.0		16.0		2.0	4.0	1.0	1.0			3.0
无烟煤			91.0			0.05						7.95
石英砂	98.0	0.2		0.015			0.023	0.056		0.011		1.695
铁粉	1.0		0.4		97.0	0.3					0.1	1.2
炉渣	21.47	6.79		1.14			45.87			18.41	0.46	5.86
活性炭			98.0									2.0
陶粒	65.0	19.0		7.0			4.0				1.5	3.5

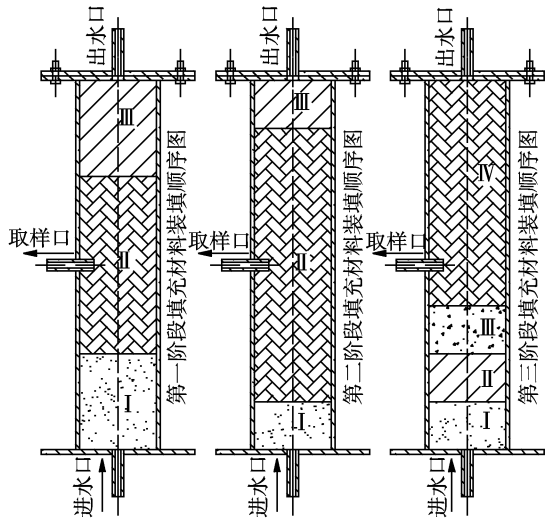


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of experiment equipment

1.3 实验样品

实验用原液取自石家庄市某垃圾填埋场渗滤液，地下水取自中国地质科学院水文地质环境地质研究所正定大院自备井，渗滤液稀释 50 倍后用于实验，模拟受渗滤液污染地下水。详见表 2。

1.4 实验流程

反应器填装完毕(填装细节见表 3),连续从柱底缓缓注入清水，使反应器内介质材料充分湿润到饱和,排除气泡。反应器饱和后,将润湿过程的出水口作为实验运行的进水口。为保证 PRB 修复渗滤液污染地下水模拟的真实性,在整个实验过程中,将反应器水平放置,保持 1.0 m 稳定水头,在 7 个反应器内,水渗流速度保持在 90~150 cm·d⁻¹。

为探讨填充材料的实际处理能力,实验分 3 个阶段进行:第一阶段,除反应器 6 以外全部采用单一材料进行实验,寻找单一材料对污染地下水污染修复的优缺点,本阶段持续 69 d;第二阶段,根据第一阶段实验结果调整本阶段填充材料的组成,全部采用 3 种复合填充材料进行实验,寻找复合填充材料对污染地下水修复的优缺点,本阶段持续 41 d;第三阶段,根据以上两个阶段实验结果,全部采用 4 种复合填充材料,进一步优化复合填充材料组成和比例,本阶段持续 41 d。详见表 3。

表 2 稀释 50 倍垃圾渗滤液特征(mg·L⁻¹)

Table 2 Properties of 2 percent of landfill leachate(mg·L⁻¹)

项目	COD	BOD	NH ₄ ⁺	pH	总氮	总磷	Cl ⁻	总铬	Cd
浓度	45.50	7.04	21.73	8.07	36.24	0.58	118.31	0.01	0.08

表 3 反应器 1、2、3、4、5 和 6 配置

Table 3 Respective configurations of reactors 1, 2, 3, 4, 5 and 6

反应器	组成	粒径/mm	含量/%		
第一阶段	反应器 1	沸石	0.5~1.5	100	
	反应器 2	活性炭	1.5~2.0	100	
	反应器 3	粉煤灰	0<0.25	100	
	反应器 4	无烟煤	1.0~1.5	100	
	反应器 5	炉渣	2.0<4.0	50	
	反应器 6	活性炭	1.5~2.0	50	
第二阶段	反应器 1	Fe ⁰	0<0.25	50	
		沸石	0.5~1.5	33.33	
		活性炭	1.5~2.0	33.33	
	反应器 2	Fe ⁰	0<0.25	33.33	
		陶粒	5.0~6.0	33.33	
		活性炭	1.0~3.0	33.33	
	反应器 3	Fe ⁰	0<0.25	33.33	
		无烟煤	1.0~1.5	33.33	
		活性炭	1.0~3.0	33.33	
	反应器 4	Fe ⁰	0<0.25	33.33	
		炉渣	2.0<4.0	33.33	
		活性炭	1.5~2.0	33.33	
	反应器 5	Fe ⁰	0<0.25	33.33	
		沸石	0.5~1.5	33.33	
		活性炭	1.5~2.0	33.33	
	反应器 6	粉煤灰	0<0.25	33.33	
		无烟煤	1.0~1.5	33.33	
		活性炭	1.0~3.0	33.33	
	反应器 6	粉煤灰	0<0.25	33.33	
		第三阶段 反应器 1	Fe ⁰	0<0.25	12.5
			沸石	0.5~1.5	25
	粉煤灰		0<0.25	25	
	活性炭		1.0~3.0	12.5	
	反应器 2	Fe ⁰	0<0.25	12.5	
		沸石	0.5~1.5	25	
		炉渣	2.0<4.0	25	
	反应器 3	活性炭	1.0~3.0	12.5	
		Fe ⁰	0<0.25	12.5	
		沸石	0.5~1.5	30	
	反应器 4	粉煤灰	0<0.25	20	
		活性炭	1.0~3.0	12.5	
		Fe ⁰	0<0.25	12.5	
	反应器 5	沸石	0.5~1.5	30	
		炉渣	2.0<4.0	20	
		活性炭	1.0~3.0	12.5	
	反应器 6	Fe ⁰	0<0.25	12.5	
		沸石	0.5~1.5	35	
		粉煤灰	0<0.25	15	
	反应器 6	活性炭	1.0~3.0	12.5	
Fe ⁰		0<0.25	12.5		
沸石		0.5~1.5	35		
反应器 6	粉煤灰	0<0.25	15		
	活性炭	1.0~3.0	12.5		

1.5 混合和分析方法

1.5.1 材料混合方法

根据实验需要选择需混合的活性材料,装入混合机充分混合。

1.5.2 水质分析方法

装置运行后,每天 8:30—9:30 取水样监测分析,6 个反应器同步运行。上午水样送化验室分析各反应

器输出液 NH_4^+ 浓度,水样氨氮参照《水和废水监测分析方法》^[1],采用纳氏试剂分光光度法测定。用现场测试箱测定现场监测实验过程中水环境的温度和 pH 值条件。

2 结果与讨论

由图 2~图 5、图 8~图 11 可知:第一阶段反应器

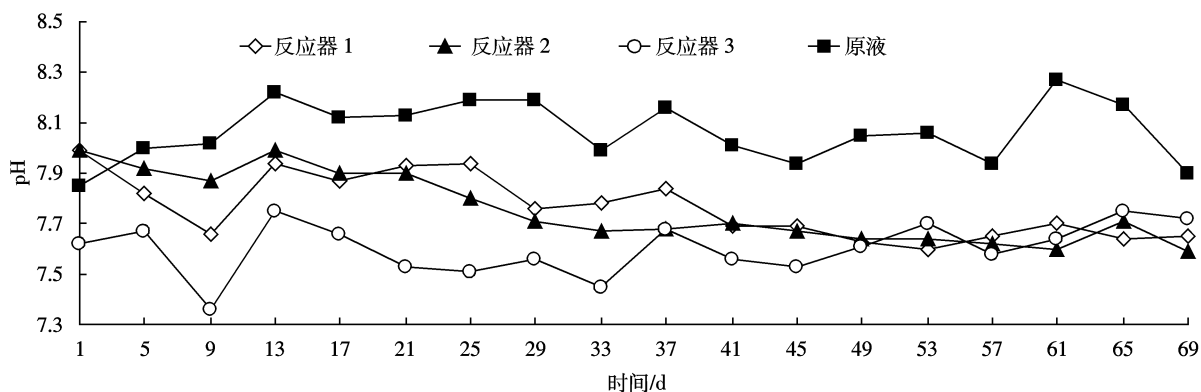


图 2 第一阶段反应器 1、2 和 3 出水 pH 值变化曲线

Figure 2 pH curves of effluent in the first stage of 1~3 columns

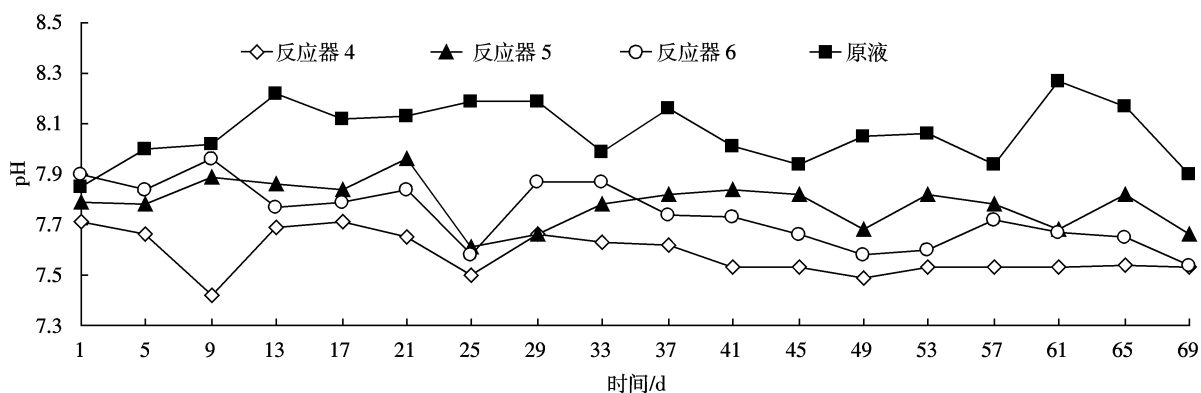


图 3 第一阶段反应器 4、5 和 6 出水 pH 值变化曲线

Figure 3 pH curves of effluent in the first stage of 4~6 columns

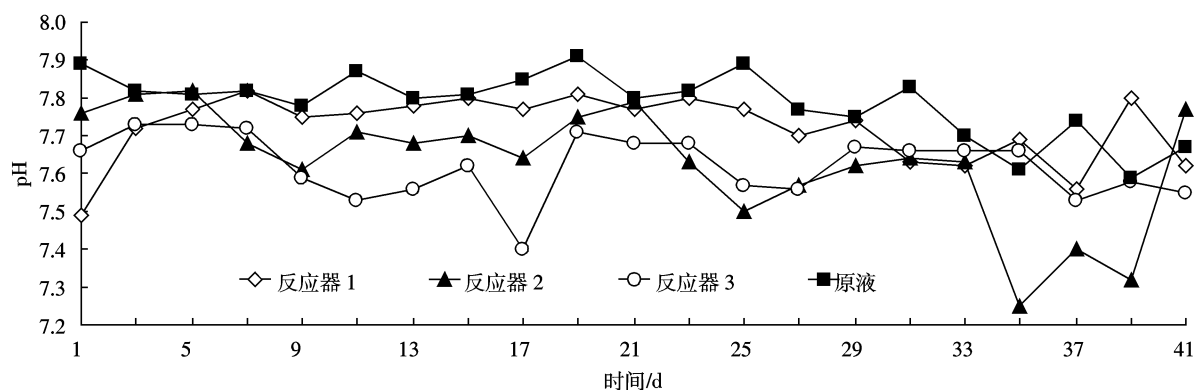


图 4 第二阶段反应器 1、2 和 3 出水 pH 值变化曲线

Figure 4 pH curves of effluent in the second stage of 1~3 columns

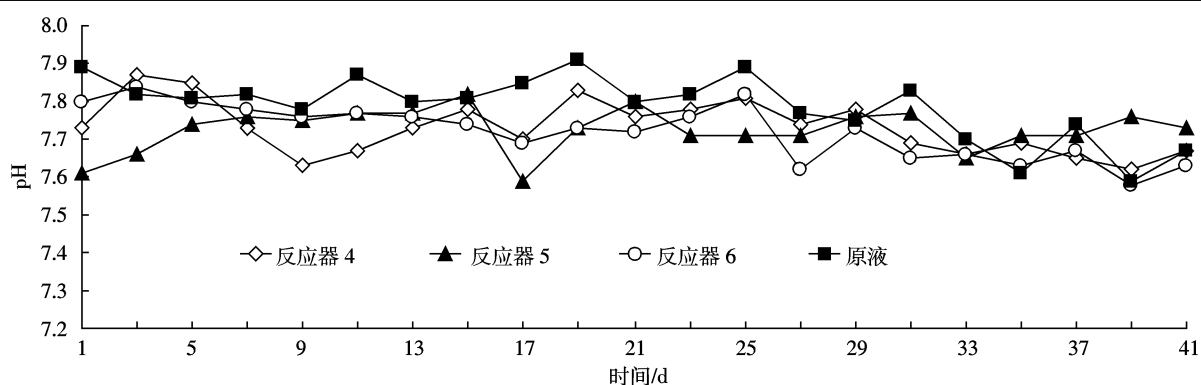


图5 第二阶段反应器4、5和6出水pH值变化曲线

Figure 5 pH curves of effluent in the second stage of 4~6 columns

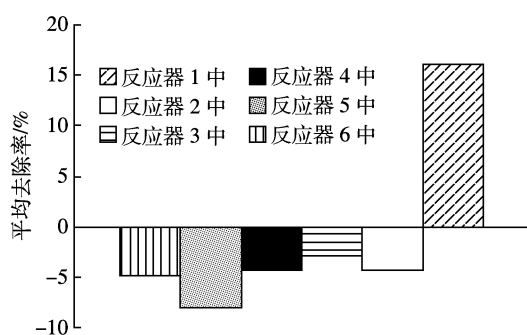
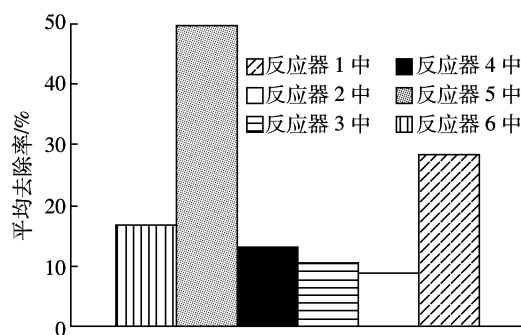
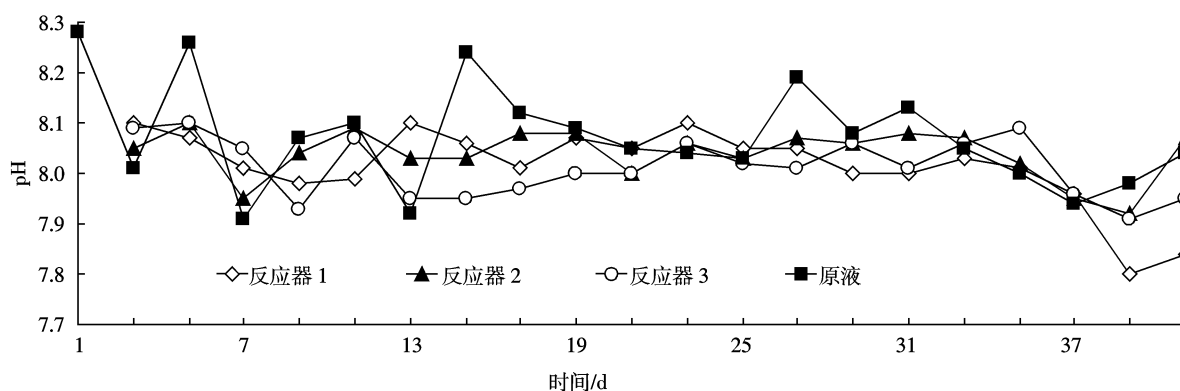
图6 第一阶段反应器出水 NH_4^+ 变化Figure 6 Histograms of NH_4^+ values of effluent in the first stage图7 第二阶段反应器出水 NH_4^+ 变化Figure 7 Histograms of NH_4^+ values of effluent in the second stage

图8 第三阶段反应器1、2和3取样口pH值变化曲线

Figure 8 pH curves of sampling site in the third stage of 1~3 columns

1~6对pH值平均降低量为0.26~0.46,两种活性炭对pH值的影响效果相当且平均降低量最大,无烟煤平均降低量最小;第二阶段反应器1~6对pH值平均降低量为0.06~0.17,去除效果较单一填充材料有很大降低;第三阶段反应器1~6取样口处出水pH值平均降低量为0.04~0.15,出水口处出水pH值平均降低量为0.27~0.43;所有反应器都有降低量先渐渐减小而又稍微增大的趋势;各反应器对pH值影响效

果存在较大差异,由实验结果可见,对pH值的降低量活性炭最大,无烟煤最小。分析其存在的原因有以下几种。

2.1 促使反应器出水pH值升高原因

2.1.1 反硝化反应

第一阶段反应器前几天出水pH值有所升高(见图2~图3),说明各填充材料具有很强的吸附性能,能吸附水中非极性和弱极性有机物,对有机物吸附效果

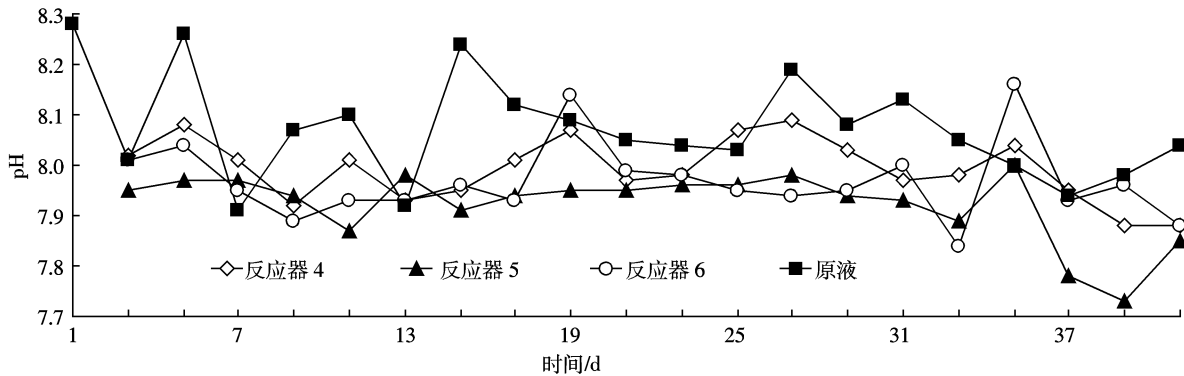


图9 第三阶段反应器4、5和6取样口 pH 值变化曲线

Figure 9 pH curves of sampling site in the third stage of 4~6 columns

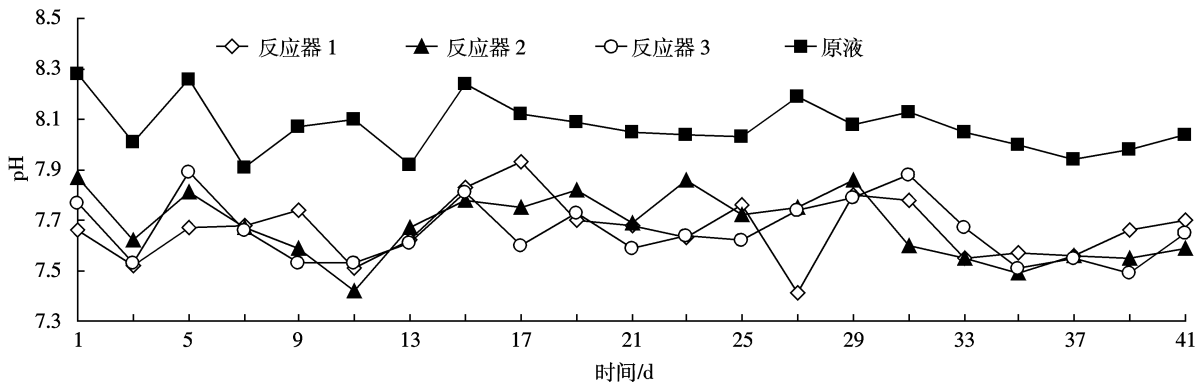


图10 第三阶段反应器1、2和3出水 pH 值变化曲线图

Figure 10 pH curves of outlet in the third stage of 1~3 columns

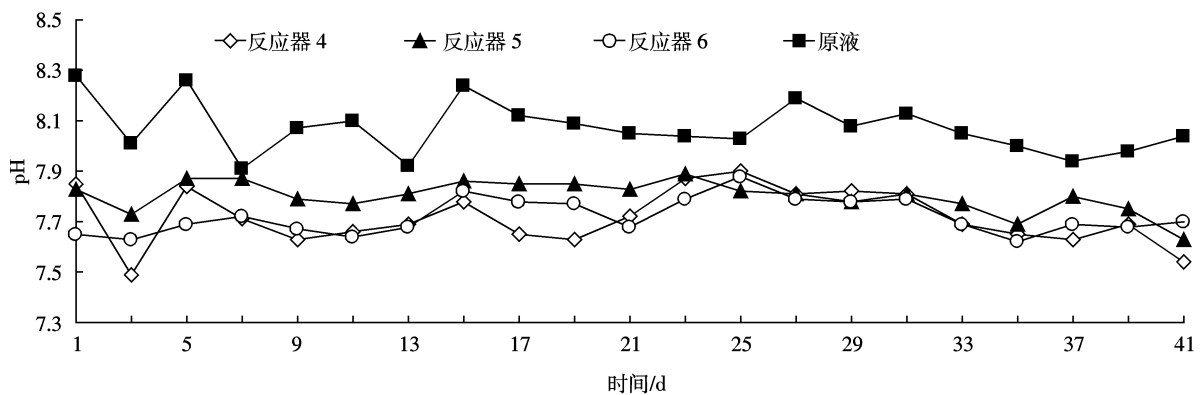


图11 第三阶段反应器4、5和6出水 pH 值变化曲线图

Figure 11 pH curves of outlet in the third stage of 4~6 columns

良好。由于所有反应器整体处于厌氧还原状态,很可能有生物反硝化脱氮作用存在。生物反硝化作用反应式为: $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+$ (氢供体-有机物) 反硝化菌 $0.5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (反应 1); $\text{NO}_3^- + 5\text{H}^+$ (氢供体-有机物) 反硝化菌 $5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (反应 2), 反应 1、2 不仅消耗一定量 H^+ , 而且产生一定量 OH^- , 促进 pH 值升高。

2.1.2 氧化还原反应

第二、三阶段和第一阶段反应器 6 (见图 3~图 5、

图 8~图 11), 由于存在 Fe^0 , Fe^0 被地下水和 DO 消耗, 反应如下: 无氧环境 $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ (反应 3); 有氧环境 $2\text{Fe}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{Fe}^{2+}$ (反应 4); Fe^0 与 NO_3^- 存在如下反应: $10\text{Fe}^0 + 6\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{OH}^- + 3\text{N}_2$ (反应 5); $\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$ (反应 6), 都产生一定 OH^- 或者消耗一定 H^+ , 从而使 pH 值升高。第一阶段反应器 6、7 有很好体现: 反应前期 pH 值较其他无 Fe^0 反应器 pH 值升高较快, 但随着 O_2

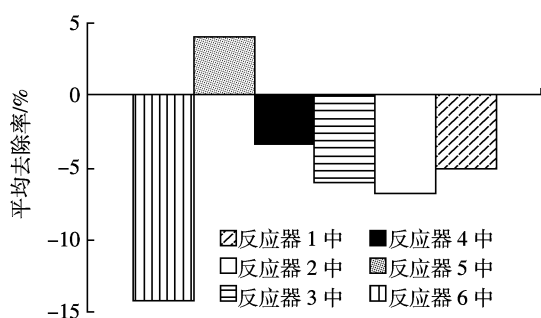
图12 第三阶段反应器取样口 NH_4^+ 变化图

Figure 12 Histograms of NH_4^+ values of sampling site water in the third stage

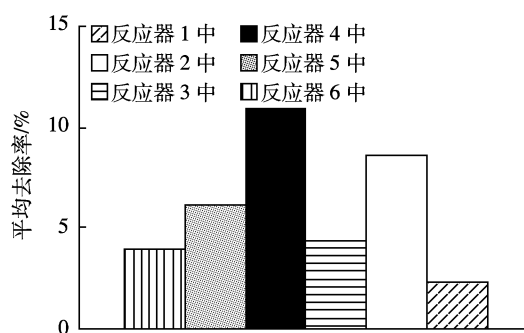
图13 第三阶段反应器出水 NH_4^+ 变化图

Figure 13 Histograms of NH_4^+ values of effluent in the third stage

被消耗后,反应后期 pH 值下降又较其他反应器快。

2.1.3 材料释放物质影响

粉煤灰遇水后,主要会发生灰中 CaO 溶出反应: $\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Ca}^{2+}+2\text{OH}^-$ (反应 7),由反应 7 可以看出,粉煤灰中 CaO 含量越高,可溶出 OH^- 越多,引起进水 pH 值增加就越大,粉煤灰一般含 CaO 量为 3~5%。

2.2 促使反应器出水 pH 值降低原因

2.2.1 水解酸化作用

为缩短实验时间,保证实验效果更明显,系统增加反应器进水浓度,其 COD 与 NH_4^+ 浓度都很高,加大了去除难度。有机物含量较高,利于水解-酸化反应进行,水解酸化是将厌氧阶段控制在产酸阶段,所以水解酸化出水比进水偏酸。在水解酸化第一阶段,即水解发酵阶段,将一些复杂不溶性聚合物转化为简单溶解性单体和二聚体化合物,如淀粉被分解为葡萄糖,蛋白质被分解为二肽或氨基酸,而原水中部分难降解有机氮经水解反应后,被分解为易降解 NH_4^+ (见图 6~图 7、图 12~图 13)。产乙酸阶段在酸化细菌作用下,将有机物降解为乙醇、乙酸、丙酸和丁酸等挥发性脂肪酸和醇类,所产生的脂肪酸会引起反应器内 pH 值较大下降^[12-13]。

从第二阶段反应器出水 pH 值平均降低量较第一阶段出水 pH 值有很大降低,说明复合填充材料较单一活性材料对反应物,特别是有机物和 NH_4^+ 有很好的吸附性能,从而降低了第二阶段反应器内有机物含量,相应降低了水解酸化反应程度;第三阶段较第二阶段 pH 值平均降低量又有很大提高,这是因为第三阶段增加了进水浓度,有效促进反应器内水解酸化反应进行,导致 pH 值平均降低量又有很大提高。

2.2.2 硝化作用

在实验初期,反应器内含有有一定量 DO ,使其发生硝化反应,将 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 和 NO_3^- ,使 NH_4^+ 浓度减

少,可以用下式表示: $\text{NH}_4^++1.5\text{O}_2\overset{\text{亚硝酸菌}}{\rightarrow}\text{NO}_2^-+\text{H}_2\text{O}+2\text{H}^+$ (反应 8),从而产生部分 H^+ 。随着反应的不进行,DO 减少比较缓慢,最后保持稳定,硝化反应程度达到最小,对 pH 值影响降到最低。

还有几种反应: $\text{NH}_4^++0.6\text{NO}_3^-\rightarrow0.8\text{N}_2+0.8\text{H}_2\text{O}+0.4\text{H}^+$ (反应 9),此反应在实验中也提供 H^+ ,从而产生降低 pH 值的作用。

2.2.3 化学沉淀作用

渗滤液中存在一定量 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} ,可以和 NH_4^+ 生成磷酸铵镁沉淀,去除一定量 OH^- 或者生产一定量 H^+ ,反应如下: $\text{Mg}^{2+}+\text{NH}_4^++\text{HPO}_4^{2-}\rightarrow6\text{H}_2\text{O}+\text{MgNH}_4\text{PO}_4+6\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+$ (反应 10); $2\text{PO}_4^{3-}+3\text{Ca}^{2+}\rightarrow\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ 或 $3\text{H}_2\text{PO}_4^-+5\text{Ca}^{2+}+7\text{OH}^-\rightarrow\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3\downarrow+6\text{H}_2\text{O}$ (反应 11)。此反应在碱性条件下更易进行,由于反应器中 pH 值在 7.3~8.1 之间,有利于反应进行,但如果反应器中产生较多沉淀,会造成反应器堵塞,在现场应用时要慎重考虑,必要情况下采取措施防止沉淀产生。

随着 3、4、6 反应的共同作用,进水及反应器内生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 OH^- 及水中 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等结合形成沉淀,部分 Fe^0 表面被覆盖,从而降低 Fe^0 与地下水及 DO 的接触面积,抑制其继续被氧化,同时地下水中溶解碳酸盐及重碳酸盐起缓冲作用;由于金属氧化物表面离子配位不饱和,与水配位,水发生离解吸附而生成羟基化表面,羟基化表面 $\equiv\text{MOH}$ 基团($\equiv$ 代表基团, M 代表金属)与溶液中金属离子(M^{Z+})生成表面配位配合物,反应为: $\equiv\text{MOH}+\text{M}^{Z+}\rightarrow\equiv\text{MOM}^{(Z-1)+}+\text{H}^+$ (反应 12); $2\equiv\text{MOH}+\text{M}^{Z+}\rightarrow(\equiv\text{MO})_2\text{M}^{(Z-2)+}+2\text{H}^+$ (反应 13)。反应 12、13 作用生成 H^+ 也促进 pH 值继续降低。

对 pH 值变化最大影响因素是酸的生成,特别是乙酸的生成。因此含有大量溶解性碳水化合物(例如糖、淀粉)等有机物进入反应器后造成 pH 值迅速降低,但又因其他促进 pH 值升高的反应制约,所有反

反应器在运行一段时间后,反应器内产生 OH^- 与消耗 OH^- 相同,即以上各反应式达到平衡,反应器进入稳定期,pH 值稳定在某一范围内。

3 结论

通过实验得知,反应器出水 pH 值较进水有一定降低,主要是因为反应器内水解酸化反应产生的乙酸、丙酸和丁酸等挥发性脂肪酸引起。

部分反应器出水 NH_4^+ 浓度高于进口浓度,表明在水解酸化反应作用下,大分子颗粒物被有效分解为易降解小分子物质,利于后期进一步改善水环境。

单一活性填充材料较复合填充材料对 pH 值影响更明显,这与复合填充材料高吸附性有关,也体现出高有机物浓度利于水解酸化反应进行。

参考文献:

- [1] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, 32(6):958-967.
- [2] Blowes D W, Ptacek C J, Cherry J A, et al. Passive remediation of groundwater using in situ treatment curtains[M]. *Geoenvironment*, 2000:1589-1605.
- [3] Harald Burmeier, General overview[C]//NATO/CCMS pilot study evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater(Phase III). 1998, 229: 1-2.
- [4] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsma T W. Zerovalent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 42:201-212.
- [5] Bill M, Barth J A C, Slater G F, et al. Carbon isotope fractionation during reductive dechlorination of TCE in batch experiments with iron samples from reactive barriers [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 66: 25-37.
- [6] Guerin T F, Hornes S, McGovern T, et al. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater[J]. *Water Research*, 2002, 36:15-24.
- [7] Kamolpornwijit W, Liang L, West O R, et al. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 66:161-178.
- [8] Blowes D W, Ptacek C J, Benner R W, et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 45:123-137.
- [9] Sarah Atkinson, Lucilia Fernandes, Andrea Caprara, et al. Prevention and promotion in decentralized rural health systems: A comparative study from northeast Brazil[J]. *Health Policy Plan*, 2005, 20(2): 69-79.
- [10] Shannon M A, Paul W B, Menachem Elimelech, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, (452):301-320.
- [11] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第4版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [12] Peter F. An aerobic treatment applications and fundamentals: substrate specificity during phase separation. *Water Environ Res*, 1994, 66(5):716-721.
- [13] 胡纪萃. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2003: 24-28.
- HU Ji-cui. Wastewater anaerobic biological treatment technology and theory[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2003: 24-28.