

废旧胶粒 PRB 活性材料对污染地下水吸附适应性研究

焦金朋¹, 狄军贞²

(1. 公安海警学院, 浙江 宁波 315801; 2. 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 针对多组分污染地下水危害严重、治理费用高的特点, 采用废旧轮胎橡胶经破碎后制备的胶粒作为 PRB 系统活性材料, 对污染地下水中 COD 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 吸附效果进行条件适应性研究。结果表明: 在胶粒投加量为 $0.5 \text{ g}/200\text{mL}$, 振荡频率 $150 \text{ r}/\text{min}$, 反应时间 36 h , pH 值为 7 的条件下, 污染地下水中 COD 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 去除率分别为 44.3% 、 24.8% 、 96.2% 、 86.2% 、 9.5% , 表明胶粒对 COD 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 污染物具有较好的去除效果。胶粒对 COD (乳酸钠) 吸附特性可较好地符合 Temkin 吸附等温模型和 Elovich 动力学模型。该方法对于拓宽废旧橡胶资源化利用及修复含有机物、铁锰污染的地下水方面具有一定的积极意义。

关键词: 废旧胶粒; 可渗透性反应墙; 污染地下水; 污染物去除

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)04-0066-04

Adaptability study on absorbing contaminated groundwater by waste rubber PRB active material

JIAO Jinpeng¹, DI Junzhen²

(1. China Maritime Police Academy, Ningbo 315801, China; 2. Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In view of features of seriously pollution and highly managing cost for multicomponent contaminated groundwater, by means of the waste tire rubber after crushing the preparation of colloidal particles as the active material of PRB system for adaptability of conditions research on adsorption effect of COD , $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} in contaminated groundwater. The results showed that under the conditions of the colloidal dosage $0.5 \text{ g}/200\text{mL}$, the oscillation frequency $150 \text{ r}/\text{min}$, reaction time 36 h , pH 7, COD , $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} removal rates in contaminated groundwater were 44.3% , 24.8% , 96.2% , 86.2% , 9.5% , which showed that the particles has better removal effect on COD , Fe^{2+} , Mn^{2+} pollution. The particles of COD (sodium lactate) adsorption characteristics can be better with the Temkin adsorption isotherm model and dynamic model of Elovich. This method has a certain positive significance to broaden the utilization of waste rubber resources and to repair the underground water containing organic matter and iron and manganese pollution.

Key words: waste rubber; permeable reactive barrier; contaminated groundwater; pollutant removal

废旧橡胶主要来源于报废的汽车轮胎, 现如今随着汽车工业的高速发展, 废旧轮胎的产生率持续增加^[1]。2010年, 美国废旧轮胎产生数量约 $470 \times 10^4 \text{ t}$, 欧洲为近 $350 \times 10^4 \text{ t}$, 日本超过 $110 \times 10^4 \text{ t}$, 而在中国约为 $160 \times 10^4 \text{ t}$ ^[2]。这些堆积如山的废旧轮胎不仅占用了大量的土地, 而且还会引发多种环境问题, 造成“黑色污染”^[3]。废旧轮胎的堆积为蚊虫提供了良好的滋生场所, 因废旧轮胎失火而造成的

火灾也时有发生, 其燃烧过程会产生大量的致癌物质、多环芳烃, 导致严重的环境污染^[4]。为了解决废旧橡胶所产生的环境污染问题, 废旧轮胎的妥善处置以及资源化利用就显得尤为重要。尽管废旧轮胎橡胶的资源化利用途径已经有很多种, 但应用在水处理领域的方法却很少, Lee 等^[4]和樊冬玲等^[5]对废旧橡胶颗粒去除有机污染物的效果和特性进行了研究, 表明胶粒具有较强的吸附去除有机污染物

收稿日期: 2016-03-19; 修回日期: 2016-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41102157); 辽宁省博士科研启动基金项目(20101046); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF12015)

作者简介: 焦金朋(1978-), 男, 甘肃甘谷人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为建筑材料。

的能力。可渗透性反应墙(PRB)技术是近年来兴起的地下水原位修复技术,鉴于地下水污染物的特殊性和复杂性,寻求高效、廉价、环保的活性材料一直以来是PRB技术研究的核心内容和热点问题^[6-7]。因此,基于高效、经济、环保的原则,将胶粒作为PRB活性材料,对其修复含COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 等有机、无机污染物的地下水效果及相关机理进行探索性试验研究,为轮胎胶粒可以作为PRB材料提供一定的参考,同时也为废旧轮胎的处置提出了一种新的资源化利用方法^[8]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

胶粒为天津某废旧轮胎橡胶加工厂生产,橡胶粒径为1.0~3.0 mm,胶粒表观密度为1 115.7 kg/m^3 ,将胶粒浸泡在1 mol/L的盐酸中12h,蒸馏水洗至中性并将其放置在105℃的烘箱中进行烘干以备。

1.2 试验水样

地下水中的污染物成分极为复杂,包括近百种有机、无机和重金属污染物。本实验以常见的特征污染物COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 为研究对象,由 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$ 、 NH_4Cl 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制而成。模拟被污染地下水的浓度分别为:COD 250 mg/L 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 25 mg/L 、 Fe^{2+} 50 mg/L 、 Mn^{2+} 30 mg/L 、 SO_4^{2-} 120 mg/L 、pH 为7.05。

1.3 试验方法

取200mL配制好的模拟地下水放入250 mL锥形瓶中,投加胶粒于锥形瓶中,放入振荡器内振荡至实验所需时间,通过改变投加量、时间、pH值、振荡频率参数进行试验,将上清液过滤(滤纸孔径15 μm)进行水质分析测定。COD用快速密闭催化消解法, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 用纳氏试剂分光光度法, Fe^{2+} 用邻菲罗啉分光光度法, Mn^{2+} 用高碘酸钾分光光度法, SO_4^{2-} 用铬酸钡分光光度法^[9]。

2 胶粒的特性试验

2.1 胶粒投加量对实验效果的影响

分别称取质量为0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.5、0.6、0.8、0.9 g的胶粒,投入200 mL模拟水样中,在振荡频率为100 r/min条件下反应48 h,各污染物去除率随投加量变化的曲线如图1所示。

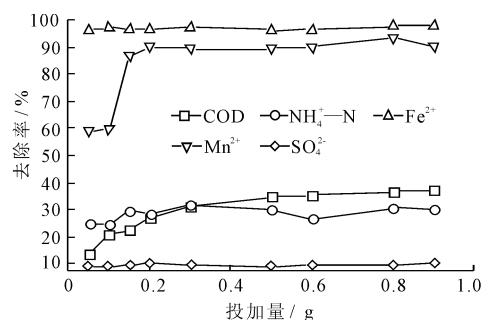


图1 投加量对污染物去除率的影响

由图1可知,在胶粒投加量为0.05 g时,COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 的去除率分别为13.6%、25%、96.2%、58.8%和10.4%,随着投加量的增加COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Mn^{2+} 去除率均增大,而 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 的去除率与投加量变化不大, Fe^{2+} 的去除率一直保持在96%以上,但 SO_4^{2-} 的去除率很低平均在9.4%。由图1可知投加量在小于0.5 g时,去除率曲线变化较大,在大于0.5 g时去除率曲线平缓,因此将0.5 g/200 mL胶粒作为以下特性试验的投加量。

2.2 反应时间对去除效果的影响

在胶粒投加量为0.5 g/200mL,振荡频率为100 r/min,反应时间分别为12、18、24、30、36、48 h的条件下,各污染物去除率随时间变化的曲线如图2所示。

由图2可知,COD和 Mn^{2+} 的污染物去除率曲线随着时间的增加呈现出明显上升的趋势, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的污染物去除率曲线随着时间的增加呈现出缓慢上升的趋势,在36 h之后COD、 Mn^{2+} 以及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的污染物去除率曲线趋于平缓,相应的去除率不再继续增加,此时 Mn^{2+} 的离子去除率达到80%以上、COD的去除率达到45%、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率达到29%,而 Fe^{2+} 的离子去除率曲线随着时间的增加无显著的变化,始终保持在96%以上,但 SO_4^{2-} 的离子去除率却很低平均在9.3%。综合考虑去除率曲线的变化,选定胶粒对该污染地下水的吸附反应时间为36 h。

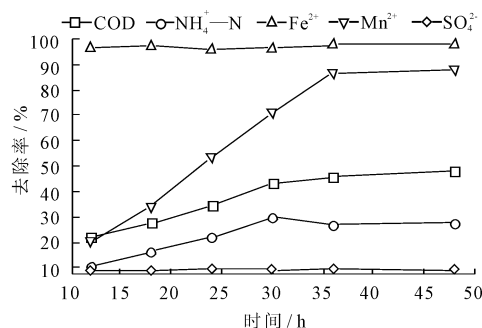


图2 反应时间对污染物去除率的影响

2.3 pH 对胶粒吸附效果的影响

在胶粒投加量为 0.5g/200mL,振荡频率为 100 r/min,反应时间为 36h,pH 分别为 5、6、7、8、9 的条件下,各污染物去除率随 pH 值变化的曲线如图 3 所示。

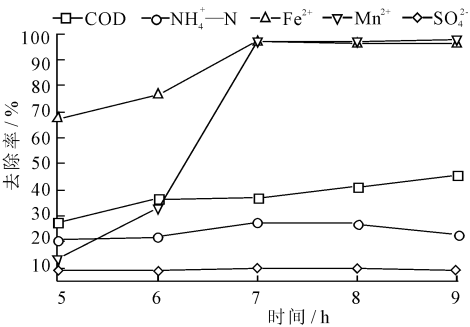


图3 pH 对各污染物去除率的影响

由图 3 可知,COD 的去除率曲线随着 pH 值的增加而具有缓慢上升的趋势,当 pH 为 9 时,COD 的去除率值达到 45%。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的污染物去除率曲线随着 pH 值的增加表现为先缓慢上升,当 pH 达到 7 时达到去除率最大值,此时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的污染物去除率达到 27%,此后 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的污染物去除率曲线呈现出缓慢下降的趋势,这说明胶粒进行离子交换与 pH 的选择有很大关系,pH 在 7 左右的范围是胶粒离子交换的最佳区域。当 $\text{pH} > 7$ 时, NH_4^+ 变为 NH_3 而失去离子交换性能,而在弱碱性的条件下, NH_3 的挥发能力又相对较弱,这样就使得氨氮的去除率曲线呈缓慢下降的趋势。 SO_4^{2-} 的去除率较低并和 pH 的变化无关。 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的去除率在 pH 为 5 时均较低,分别为 13.4% 和 67.5%,随着 pH 的增加, Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 去除率上升较快,但当 pH 为 7 时,去除率不再增加,此时 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的去除率均高于 96%。根据污染物去除率曲线的变化,确定胶粒吸附反应过程的最佳 pH 值为 7。

2.4 振荡频率对胶粒吸附效果的影响

在投加量为 0.5 g/200 mL,反应时间为 36 h, pH 为 7,振荡强度分别为 0、50、100、150、200 r/min 的条件下进行反应,各污染物去除率随振荡频率变化的曲线如图 4 所示。

由图 4 可知,COD 和 Mn^{2+} 相应的去除率曲线随着振荡频率的增加而表现出上升的趋势,在 150 r/min 时 COD 的去除率为 44.3%, Mn^{2+} 的去除率为 86.2%, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} 的去除率曲线随着振荡频率的增加无显著的变化, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率较低平均为 23% 左右, SO_4^{2-} 的去除率最低平均为

9.4%, Fe^{2+} 的去除率较高平均为 96.7% 左右。根据去除率曲线的变化可知,胶粒吸附反应的最佳振荡频率为 150 r/min。

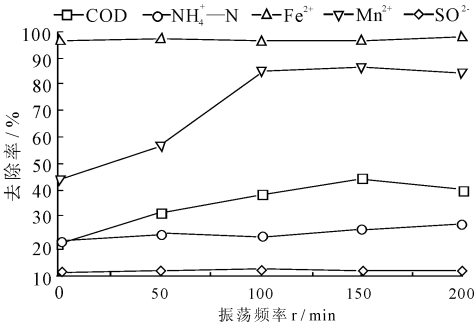


图4 振荡频率对污染物去除率的影响

2.5 胶粒吸附 COD 的特性

分别称取质量为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.5、0.6、0.8、0.9 g 的胶粒,投入 200 mL 模拟水样中,在振荡频率为 150 r/min 条件下,pH 值为 7,吸附不同时间,测定 COD 浓度,直至吸附平衡。拟合等温吸附方程和动力学方程,如表 1 所示。

表 1 胶粒吸附 COD 的特征模型

吸附模型	拟合方程	相关系数
Langmuir	$y = 45.078x - 0.2223$	$R^2 = 0.7267$
Freundlich	$y = 7.1806x - 33.397$	$R^2 = 0.9065$
Temkin	$y = 332.98x - 1664$	$R^2 = 0.9531$
动力学模型	拟合方程	相关系数
一级动力学	$y = 0.1035x - 0.8792$	$R^2 = 0.9449$
二级动力学	$y = 0.0766x + 0.3851$	$R^2 = 0.8641$
Elovich 动力学	$y = 20.723x - 30.235$	$R^2 = 0.9612$

吸附等温模型拟合结果表明,胶粒对 COD 吸附等温线较好地符合 Temkin 方程,这与 Amrith 等^[10]的研究结果不同,Amrith 等用橡胶颗粒吸附甲苯和萘并且证实胶粒对甲苯和萘的吸附过程符合 Freundlich 方程,由于实验中有有机物是由亲水性乳酸钠配制而成,而萘和甲苯是疏水性有机物,这说明胶粒对亲水性有机物和疏水性有机物的等温吸附特征是不同的。动力学方程拟合结果表明,胶粒吸附乳酸钠的动力学方程较好地符合 Elovich。

3 分析与讨论

橡胶颗粒具有一定的比表面积,因而具有一定的吸附能力^[5]。胶粒对有机物的吸附分为液膜扩散和孔隙扩散两个过程^[11],由于其吸附等温模型较

好地符合 Temkin 方程,说明胶粒对亲水性有机物的吸附主要以化学吸附为主,Elovich 动力学特征说明孔隙扩散是胶粒吸附亲水性有机物速率的主要控制因素,但当胶粒表面的液膜内外浓度达到平衡时,胶粒对 COD 便不再继续吸附^[12],这就是胶粒对 COD 具有一定的去除率但去除率不高的原因。胶粒对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-} 的吸附去除与有机物不同,其吸附过程与胶粒中所含硫、炭黑和锌等物质的化学反应有关,这些离子以炭黑作为结合点位与硫、锌等物质进行离子交换,从而被吸附去除^[10]。胶粒对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率低,是因为胶粒中阳离子与 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 离子交换的选择性差,吸附能力弱,而胶粒对 Fe^{2+} 的去除能力强,主要是胶粒与 Fe^{2+} 发生离子交换反应的选择性强,因此胶粒对 Fe^{2+} 的去除率很高。该现象潜在原因可能是由于胶粒中的锌等金属阳离子为二价离子,其易于与同为二价的金属离子 Fe^{2+} 发生离子交换反应,而铵离子由于为一价离子,离子交换较为困难,因此胶粒对 Fe^{2+} 的去除率比铵离子的去除率要高。但胶粒对 Mn^{2+} 的去除率较 Fe^{2+} 低。这可能是由于胶粒对 Mn^{2+} 的吸附交换反应主要是一种快速吸附过程^[13],吸附效果较弱, Fe^{2+} 较 Mn^{2+} 离子交换过程进行更充分,使得胶粒对 Mn^{2+} 的吸附去除率低于 Fe^{2+} 。胶粒对 SO_4^{2-} 去除率低,可能是因为胶粒中硫等负离子与 SO_4^{2-} 离子交换的选择性很差,吸附能力弱。

4 结 论

(1) 吸附适应性试验表明,胶粒投加量为 0.5 g/200 mL,在振荡频率 150 r/min,反应时间 36 h,pH 值 7 的条件下, Fe^{2+} 去除率 96.2%、 Mn^{2+} 去除率 86.2%、COD 去除率 44.3%、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率 24.8%、 SO_4^{2-} 去除率 9.5%。由此可见,胶粒对 Fe^{2+} 有很好的去除效果,对 SO_4^{2-} 基本上没有去除作用。

(2) 胶粒吸附 COD 特征模型表明,胶粒对亲水性有机物主要以化学吸附为主,而孔隙内扩散是影响吸附速率的主要因素。

(3) 由于胶粒去除无机盐、金属离子和有机物的主要去除机理不同,因此相应的去除率差异较大。胶粒作为 PRB 活性材料修复地下水中 COD、 Fe^{2+} 、

Mn^{2+} 污染物是可行的,但由于对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 的吸附去除效果很差,因此应考虑胶粒组合材料或胶粒为生物载体的 PRB 联合系统,对含有 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 SO_4^{2-} 等污染物的地下水进行修复实验,以更好地将胶粒应用于 PRB 修复系统中,实现废旧轮胎资源化利用的新途径,但同时应注意胶粒产生二次污染的可能性,需做更深入的研究。

参考文献:

- [1] 钱伯章. 废旧轮胎回收利用的现状与进展[J]. 现代橡胶技术,2008,34(4):8-14.
- [2] 陈云信. 国内外废旧轮胎的回收利用现状[J]. 轮胎工业,2006,26(12):715-717.
- [3] 钱伯章,朱建芳. 废旧橡胶循环利用与技术进展[J]. 橡塑资源利用,2010,17(4):30-40.
- [4] Lee J Y, Moon C H, Kim J H, et al. Feasibility study of the bio-barrier with biologically-active tire rubbers for treating chlorinated hydrocarbons [J]. Geosciences Journal,2007,11(2):131-136.
- [5] 樊冬玲,赵勇胜,董军. 胶粒吸附苯酚实验研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2006,36(4):673-676.
- [6] 赵勇胜. 地下水污染场地风险管理及修复技术筛选[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2012,42(5):1426-1433.
- [7] 崔海炜,孙继朝,张英,等. 利用新型可渗透反应格栅技术对垃圾渗滤液污染地下水过程作用研究[J]. 环境学报,2012,21(8):1457-1461.
- [8] 晏丽娟. 废旧橡胶轮胎颗粒的吸附性能及其曝气生物滤池处理模拟生活污水的实验研究[D]. 甘肃兰州:兰州交通大学,2015.
- [9] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [10] Amrith S G, James A D, Xing B S. Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water [J]. Chemosphere, 2000,41(8):1155-1160.
- [11] 巢艳红. 几种新型吸附剂的设计、制备及其对水中抗生素污染物的吸附性能研究[D]. 江苏镇江:江苏大学,2014.
- [12] Smith C C, Anderson W F, Freewood R J. Evaluation of shredded tyre chips as sorption media for passive treatment walls[J]. Engineering Geology, 2001,60(1-4):253-261.
- [13] 狄军贞,江富,朱志涛,等. FeO 协同生物麦饭石的 PRB 系统井下原位处理煤矿酸性废水[J]. 环境工程学报,2014,12(8):5111-5112.