

PRB 技术及其在地下水污染修复中的应用

罗育池, 李传生 (中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074)

摘要 阐述了可渗透反应墙技术的基本原理、系统结构类型及安装方法、活性材料选取与反应机理, 以及在地下水污染修复中的应用, 并指出其不足和今后的发展方向。

关键词 可渗透反应墙; 地下水污染; 修复技术; 应用

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)27-08656-02

Summarization and Application of the Permeable Reactive Barrier in Remedying Contaminated Groundwater

LUO Yu-chi et al (School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074)

Abstract In this paper the permeable reactive barrier technology was expatiated from the basic principal, system structure, installation techniques, choice of reactive materials and the application in remedying contaminated groundwater, and then the deficiencies and the development direction was pointed out.

Key words Permeable reactive barrier; Contaminated groundwater; Remedy technology; Application.

可渗透反应墙(Permeable reactive barrier, PRB)^[1]是一种将溶解的污染物从污染水体和土壤中去掉的钝性处理技术, 是近年来流行的地下水污染原位处理方法, 具有持续原位处理多种污染物、处理效果好、安装施工方便、性价比较高等优点。目前, 欧美一些发达国家已对其进行了大量的试验及工程技术研究, 并投入商业应用。在我国 PRB 技术仍处于试验摸索阶段。

1 PRB 技术的基本原理

PRB 技术是在地下安置活性材料墙体以拦截污染羽状体, 使污染羽状体通过反应介质后, 污染物能转化为环境接受的另一种形式, 从而使污染物浓度达到相关水环境质量标准^[2]。PRB 主要由透水反应介质组成, 通常置于地下水污染羽状体的下游, 与地下水流相垂直(图1)。污染物去除机理包括生物和非生物两种, 污染地下水在自身水力梯度作用下通过 PRB 时, 产生沉淀、吸附、氧化还原和生物降解反应, 使水中污染物得到去除。

2 PRB 的结构类型及安装方法

2.1 PRB 的结构类型^[1] 根据结构形式, PRB 分为 2 类: 连续墙式 PRB(图2A)、隔水漏斗-导水门式 PRB(图2B)。

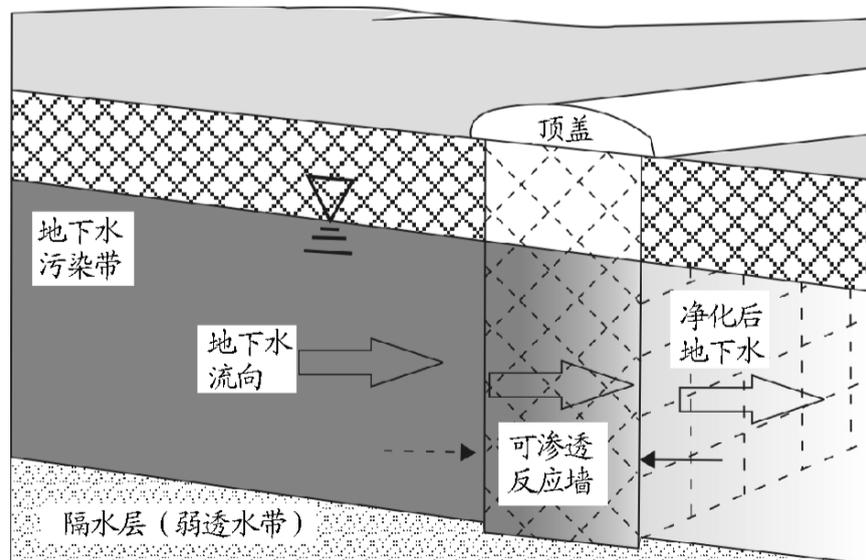


图1 PRB 系统示意图^[3]

2.1.1 连续墙式 PRB。当地下水污染羽状体影响范围较小时, 将可渗透反应墙体放置于垂直于污染羽状体迁移途径的位置, 墙体的宽度及高度要保证整个污染羽状体都能通过,

墙体的厚度必须保证污染物通过活性材料处理后其浓度能达到规定的环境标准。

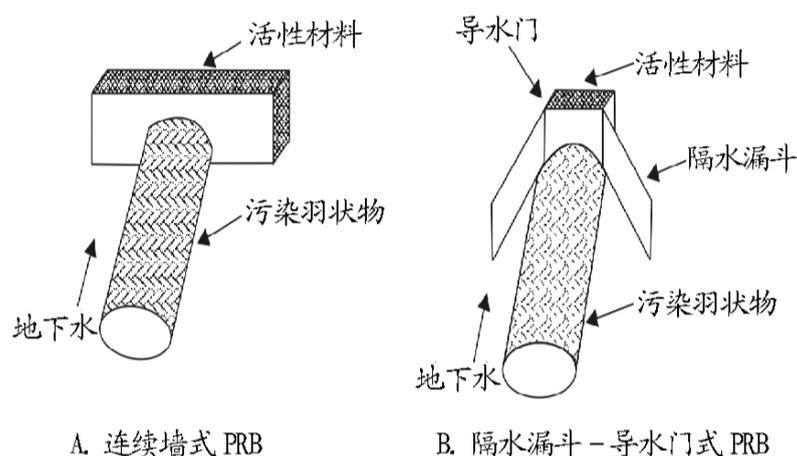


图2 PRB 结构类型

2.1.2 隔水漏斗-导水门式 PRB。由隔水漏斗、导水门及活性材料组成, 用于潜水埋藏浅的大型地下水污染羽状体^[4]。隔水漏斗由封闭的片桩或泥浆墙组成, 并嵌入到隔水层中, 引导或汇集地下水流进入导水门, 通过活性材料进行处理。

2.2 PRB 的安装方法 挖掘适宜宽度和深度的地沟, 并用反应材料回填, 回填的墙体上覆盖土壤。施工方法的选择取决于安装的深度、地质条件和反应材料的数量。

2.2.1 浅层安装方法。适用深度一般不超过 10 m, 挖掘方法有板桩、地沟箱、螺旋钻孔等。板桩用于在挖掘和回填中维持地沟的尺寸, 在回填完成后拆除; 地沟箱类似于板桩, 也用于维持地沟的完整性; 螺旋钻孔是用中空的螺旋钻旋转一个连续的钻孔到需要的深度, 随着螺旋钻的退出, 反应材料通过中空的钻杆安放。

2.2.2 深层安装方法。适用深度都大于 10 m, 安装的方法有深层土壤混合、喷注、垂直水力压裂等。深层土壤混合是随着螺旋钻在土壤中缓慢推进, 将生物泥浆和反应材料的混合物抽入与土壤混合; 喷注是将喷注工具推进到需要的深度, 然后随着工具的收回, 通过管口高压注射反应材料和生物泥浆; 垂直水力压裂是将专用工具放入钻孔中来定向垂直裂缝, 利用低速高压水流, 将材料注入土壤层, 形成裂缝。

3 PRB 活性材料选取及作用机理

3.1 PRB 活性材料选取 PRB 反应材料要适合地下环境, 在反应材料和污染物反应时, 不会发生有害化学反应或产生副产品; 反应材料在反应中不易溶解或消耗; 选择的材料不应有过小的粒径, 以防止地下水流有过长的水力停留时间,

作者简介 罗育池(1974-), 男, 湖南耒阳人, 博士研究生, 研究方向: 水资源保护、环境评价与规划研究。

收稿日期 2007-06-15

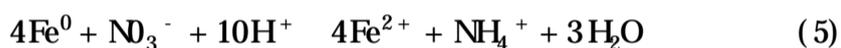
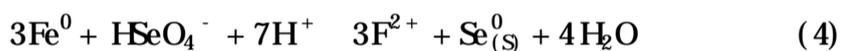
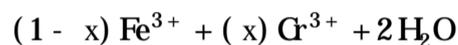
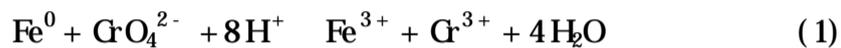
也不应由不同粒径的颗粒组成,以防止堵塞粒间空隙^[3]。

反应材料最常见的是零价铁,其他还有活性炭、沸石、石灰石、离子交换树脂、铁的氧化物和氢氧化物、磷酸盐以及有机材料(城市堆肥、木屑)等。实验证明^[5],反应材料对地下水中 COD 及氨氮有明显的去除效果,陶土和粉煤灰对 COD 的去除效果最好,活性炭对 COD 的去除效果稳定,沸石对氨氮的去除效果最好,去除率可持续达到 90% 以上,粉煤灰和陶土对氨氮的去除率持续保持在 30%~50%,活性炭对氨氮的去除效果最差。在实际修复过程中,可将各种反应材料按比例混合,去除效果会更好。

3.2 PRB 的作用机理

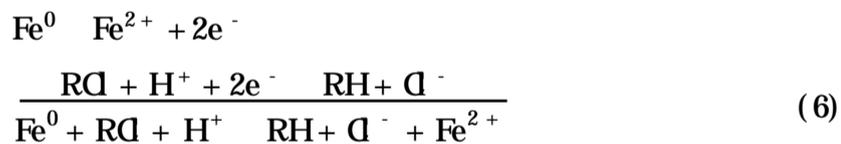
3.2.1 胶态 Fe⁰-PRB 技术。资料表明^[6],Fe⁰ 是一种化学还原性相当强的还原剂,利用它处理地下水中的某些污染物,还可同时起到催化剂的作用,加速反应过程。

(1) 无机离子的去除。金属铁与无机离子发生氧化还原反应,将重金属以单质或不可溶的化合物析出。同时金属铁也能去除地下水中部分无机阴离子。具体化学反应如下:



Murison 等^[7]的现场修复实验表明,金属铁与无机离子的化学反应可以很快完成,可以被金属铁去除的重金属污染物有:铬、铀、硒、钴、铜、汞、砷等,同时金属铁也可以通过生物降解反应去除硝酸根、硫酸根等无机阴离子。

(2) 有机物的去除。Fe⁰-PRB 有机物的去除主要是还原性脱氯,即通过氧化-还原反应将有机的有机物(卤代烃等)降解为无毒害的物质。零价铁发生氧化-还原反应,产生电子活性将氯化物转化为潜在的无毒物质。



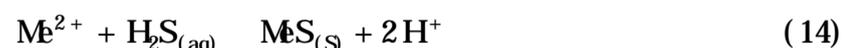
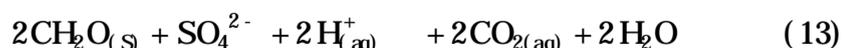
如果地下水进入反应单元过程中有氧存在,铁会被氧化并产生氢氧根离子式。



由上述反应可知,铁以 Fe(OH)₂ 或 Fe(OH)₃ 形式沉淀,阻碍反应进一步进行。因此,在地下水进入反应单元之前,应采取一定的措施降低或消除水中的溶解氧。由于反应产生 OH⁻,导致反应单元中水的 pH 值升高,使一些污染物降解速率降低,并易形成碳酸钙、碳酸铁以及其他不溶解金属氢氧化物沉淀而将铁的表面包围起来,从而降低 PRB 的可渗透性,造成堵塞现象。在天然地下水中,溶解的碳酸及重碳酸盐起到缓冲体系的作用,限制了 pH 值升高和沉淀生成。PRB 常采用铁粉和铁屑作为反应材料,加大其反应表面,使

铁的活性可以保持 5 年以上^[8]。

3.2.2 微生物 PRB 技术^[4]。微生物的活动可影响氮、硫、铁、锰等元素的循环。微生物可直接用于硝酸盐、硫酸盐的去除以及通过形成硫化物来沉淀金属离子,化学反应如下:



CH₂O 代表有机碳的一种简单形式,Me²⁺ 代表 2 价金属阳离子。有机碳来源于一些容易利用的材料,如木屑、城市堆肥等。以微生物作为中介,不仅可以有效地去除硫酸盐,还能提高对金属离子的去除率。

4 PRB 技术应用实例

在北美和欧洲等国,已进行了大量该方法的工程研究和商业应用,建造安装了超过 120 座透水性反应墙^[9-10](表 1)。笔者举两例作简要介绍^[11]。

美国北卡罗来纳州 Elizabeth 海岸警卫飞机场污染点,Gr⁶⁺ 和 TCE 污染严重,现场土层 Gr⁶⁺ 达到 14.500 g/kg。采用 450 t 铁屑作为活性材料,构建长 45.0 m,深 5.5 m,厚 0.6 m 的连续型透水性反应墙,成功修复了被污染的地下水。地下水通过活性渗滤墙后,Gr⁶⁺ 由上游 10.000 ng/L 降为 0.010 ng/L,TCE 由 6.000 ng/L 降为 0.005 ng/L,远低于规定的最大浓度水平。据估算,如果该系统运行 20 年,将比采用抽水处理系统节省 400 万美元的运行和维护成本。

美国科罗拉多州 Lowry 空军基地污染点,TCE 污染严重。采用铁屑作为活性材料,构建由 2 个 4.3 m 的障碍墙和一个 1.5 m 深、厚度为 3.0 m 反应室组成的隔水漏斗-导水门处理系统。经该系统处理后,地下水采样分析表明,TCE 在反应墙表面 0.6 m 内就已完全降解,修复达到预期目标。

表 1 可渗透反应墙部分应用实例

地点	反应墙类型	处理污染物	活性材料	费用 美元	深度 m
安大略	连续反应墙	N、Fe	活性炭	-	4.3
纽约	连续反应墙	TCE	Fe ⁰	220 000	4.6
北卡罗来纳	连续反应墙	Gr ⁶⁺ 、TCE	Fe ⁰	500 000	5.5
堪萨斯	隔水漏斗-导水门	TCE、1,1,1-TCA	Fe ⁰	350 000	9.0
科罗拉多	隔水漏斗-导水门	TCE	Fe ⁰	-	1.5
加利福尼亚	隔水漏斗-导水门	TCE、DCE	Fe ⁰	600 000	6.1

5 PRB 技术不足及研究展望

(1) PRB 技术修复机理研究还不够。很多研究都着眼于如何在理想条件下,利用活性物质处理污染物,然后探讨进一步推广的可能性,基本不涉及吸附机制的研究。深入研究吸附机理对于正确评价污染物原位修复处理非常关键。

(2) 活性材料选取与改进研究必须加强。目前活性材料以 Fe⁰ 研究和应用最多。其实石灰、磷矿石、沸石、活性炭、泥煤、稻草、锯末、高锰酸钾晶粒以及泥炭和砂的混合物等都是合适的活性材料,这些材料大部分都是工农业材料的残料或价值低廉的产品,不仅处理效果好,而且达到了废品再利用的目的。

(3) 施工技术还需研究、改进

一般限制在10.0 m以内,但随着地下水位的下降及污染的扩散,10.0 m深度已经远远不够。新兴的地质技术极大地拓展了PRB处理深度,如大口径垂直钻孔法、泥浆墙法、水压致裂法、泥浆喷射法和深土混合等,这些创新技术还需要更多的研究和实践。

(4) PRB技术应用范围还应扩展。虽然 Fe^0 墙已经由处理传统的重金属离子、PCE以及TCE扩展到处理N、P等营养元素和TCA等其他氯代有机物,但其处理对象还可进一步扩展,如石油烃类污染物也可尝试采用 Fe^0 墙处理。可渗透反应墙技术还可与其他地下水治理技术相结合,形成一套综合的地下水处理系统。

6 结论

可渗透反应墙技术(PRB)作为一种地下水污染钝性处理方法,具有持续原位处理多种污染物、原理简单、处理效果好、安装施工方便、性价比较高等优点。虽然PRB技术在某些方面还存在不足,需要更长时间的实验与研究改进,但作为一种新兴的技术,将逐步成为地下水修复技术的主流。

参考文献

- [1] 柏耀辉,张淑娟.地下水污染修复技术:可渗透反应墙[J].云南环境科学,2005,24(4):51-54.
- [2] USEPA. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation [R]. EPA/600/R-98/125,1998.
- [3] 翟斌.PRB在地下水污染修复中的应用[J].中国环保产业,2005(2):33-35.
- [4] 崔俊芳,郑西来,林国庆.地下水有机污染处理的渗透性反应墙技术[J].水科学进展,2003,14(3):363-367.
- [5] 马文超,赵光宇,阎鸿.5种PRB反应材料处理地下水污染效果对比[J].中国环境管理,2006(2):29-30.
- [6] 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,2001,2(5):48-53.
- [7] MORRISON S J, METZLER D R, DWYER B P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: Reaction progress modeling [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002(56):99-116.
- [8] USEPA. Long term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: an evaluation at two sites [R]. EPA/600/s-02/001, 2002.
- [9] SNAPE I, MORRIS C E, COLE C M. The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica [J]. Cold Regions Science and Technology, 2001,32:157-174.
- [10] MU Y, YU H Q, ZHENG J C H, et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2004,54:789-794.
- [11] 陆泗进,王红旗,杜琳娜.污染地下水原位治理技术——透水性反应墙法[J].环境污染与防治,2006,28(6):452-457.