

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

胡 莺

(重庆交通大学 河海学院, 重庆 400074)

摘要: 对零价铁可渗透反应墙 (Fe^0 -PRB) 技术在地下水污染修复中的应用进行了研究和总结。研究表明该技术具有能持续原位处理、处理组分多、价格相对便宜等优势, 且近年来发展迅速, 在反应机理研究、PRB 的结构及安装、活性材料的改进以及实践方面都取得了突破和成果。同时也分析了当前该技术的缺陷和技术难关, 如某些反应机理的不明晰、实际应用中的不良表现、实际应用范围仍比较有限等。基于进展研究和问题分析, 提出了该技术的研究方向和发展前景, 为在中国开展该方法的研究和应用打下基础。

关键词: 地下水污染; PRB; 原位处理

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1001-7852 (2007) 01-0011-05

地下水修复技术是现在环境领域研究的一个热点问题。欧美国家对受污染地下水的修复作了大量的工作, 主要采用焚烧、湿式氧化或臭氧氧化、抽提和活性炭吸收, 但这些技术普遍处理成本高; 近年来正在积极研究的生物修复技术由于需要添加营养盐, 生物安全性以及可能产生毒性更大的产物如氯乙烯等问题而限制了技术的实用化。可渗透反应墙技术 (Permeable Reactive Barrier, PRB) 用于处理污染地下水的思想早在 1982 年就在美国环保局发行的环境处理手册上的反映出来; 自 20 世纪 90 年代以来更是得到了极大的重视和发展, 欧美等国已进行了大量该方法的工程研究及试验研究, 并开始投入商业应用, 迄今为止在北美和欧洲已经建立安装了 120 座以上的 PRB^[1]。该技术广泛用于处理地下水中的有机和无机污染物, 其中有机污染物中影响较大的主要是氯代有机物, 无机污染物主要是重金属; 且具有能持续原位处理、处理组分多、价格相对便宜等优势。在 PRB 技术的发展中, 零价铁 PRB 技术 (Fe^0 -PRB) 引起了广泛的关注, 并在地下水污染处理的众多领域得到了发展。

1 Fe^0 -PRB 技术简介

根据美国环保署 (USEPA) 1998 年发行的《污染物修复的 PRB 技术》手册, PRB 技术被定义为: 在地下安置活性材料墙体形成一个被动反应区以拦截污染羽状体, 污染羽体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。

PRB 技术用于处理地下水的研究中, 应用了吸附、沉淀、氧化还原和生物降解等多种反应机理。根据活性材料和反应机理的不同, 从几个分支得到了发展^[2]: (1) 化学沉淀反应格栅, 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。(2) 吸附反应格栅, 介质为吸附剂, 如沸石、颗粒活性炭、黏土矿物等。(3) 生物降解反应格栅, 介质主要有两种, 一种是含释氧化合物的混凝土颗粒, 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) 氧化还原反应格

收稿日期: 2005-12-30; 修订日期: 2006-04-04.

作者简介: 胡莺 (1982-), 女, 重庆市人, 讲师, 硕士, 主要从事环境评价与规划研究.

栅, 介质为还原剂, 如零价铁 (Fe^0)、 $\text{Fe}(\text{S})$ 矿物。其中, 后两类 PRB 技术的研究较多, 尤其是 Fe^0 -PRB 技术由于具有容易取材、价格便宜等优势得到了广泛的关注和研究, 已被证明是一项修复由卤代烃、卤代芳烃和有机氯农药以及一些有毒金属(如铬、硒、铀、砷等)引起的地下水污染的有效技术。美国和加拿大已建立了 20 多处实地试验, 进一步研究实施该技术涉及的各项影响因素。该技术在中国还处于初步的探索阶段, 具有广阔的应用前景。

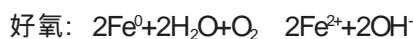
2 Fe^0 -PRB 技术的研究进展

Fe^0 -PRB 技术作为 PRB 技术的一个重要分支, 在许多国家和地下水污染处理的众多方面得到了研究和发展, 在反应机理研究、PRB 的结构和安装以及新型活性材料的研究等方面都取得了可喜的成果。

2.1 Fe^0 -PRB 的污染物去处机理研究

Fe^0 是一种化学还原性相当强的还原剂, 利用它来处理地下水中的某些污染物, 并可起到催化剂的作用加速反应过程, 解决了众多以前难以解决的问题。

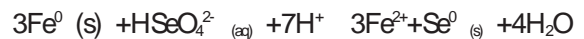
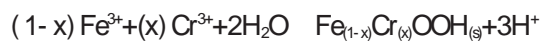
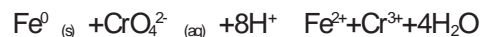
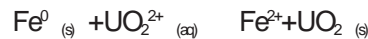
当地下水和零价铁反应时, Fe^0 在厌氧和好氧条件下的反应如下^[3]:



在好氧腐蚀过程中, 溶解氧是优先的电子受体, 但在地下环境中, 随着反应中氧气的消耗, 最终会变成厌氧或缺氧状态。因此, 无机污染物(如 CrO_4^{2-}) 或氯代有机物能作为电子受体而被还原。

2.1.1 无机离子的去除

含高价重金属的无机离子是地下水的重要污染物。金属铁与无机离子发生氧化还原反应, 将重金属以单质或者不可溶的化合物析出, 其化学反应如下^[4]:



室内实验表明, 金属铁与无机离子的化学反应可以很快完成。

2.1.2 卤代有机物的去除

人们对去除水中有机物最感兴趣的是还原性脱氯, 研究发现零价铁发生氧化-还原反应, 产生电子活性将氯化物转化为潜在的无毒物质, 且铁氧化后形成的氧化铁能吸附氯代烃。 Fe^0 和氯代烃类的化学反应如下^[5]:



脱卤反应结果使地下水的 pH 值升高, 在厌氧环境中引起 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 FeCO_3 沉淀; 在富氧环境中, 会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FeCO_3 沉淀。生成沉淀对于降低 Fe 的次生污染十分有益; 但是由于沉淀和吸附作用, 可能在金属表面形成一层反应保护膜, 阻碍了反应的进一步进行。

2.2 PRB 的结构及安装

PRB 的结构是地下水污染去处效果优劣的影响因素之一, 其结构设计需要考虑两个关键问题: 一是 PRB 能嵌入隔水层或弱透水层中, 以防止地下水通过工程墙底部运移, 确保能完全捕获地下水的污染带; 二是能确保地下水在反应材料中有足够的水力停留时间。在该技术的研究中发展了两种基本结构: 连续墙和漏斗—通道结构。连续墙结构比较简单, 对流场的复杂性敏感度低, 不会改变自然地下水流向, 但相对于漏斗—通道结构费用较高。漏斗—通道结构是使用低渗透性的板桩或泥浆墙来引导污染的地下水流向可渗透处理通道。不同结构的 PRB 适用情况不同(表 1), 实际应用中应结合具体的地下水水文及污染状况进行合理设计。

PRB 的安装涉及挖掘适宜宽度和深度的地沟, 用反应材料回填, 最后在回填的墙体上覆盖土壤。

表 1 PRB 的结构类型

Tab.1 Structures of PRB

项目	结构	备注
连续反应墙	单通道系统	必须足够大以确保整个污染水羽都通过反应墙 用低渗透性隔墙引导污染水羽
漏斗—通道系统	多通道系统	并联多通道 适用于宽污染地下水羽的处理
		串连多通道 适用于同时含多种类型污染地下水羽的处理

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。浅层安装方法适用的深度一般不超过 10 m, 如果挖掘的宽度有限, 可以使用连续挖沟机同时进行挖掘和回填, 其它的挖掘方法有板桩、地沟箱、螺旋钻孔等。深层安装方法适用的深度大于 10 m, 挖掘费用昂贵; 许多深层安装方法需要用生物泥浆运送反应材料, 通常是采用瓜尔豆胶, 并在混合物中添加酶, 可以使瓜尔豆胶在几天内降解留下空隙, 形成高渗透性的结构。深层安装的方法多是创新性方法, 如深层土壤混合、喷注、垂直水力压裂等^[1]。

2.3 活性材料的改进

在 Fe⁰-PRB 技术的发展中, 对活性材料的组成、粒径和分布状态等方面进行了改善, 在铁粉的基础上研发了多种改进的活性材料。

2.3.1 铁与非金属载体

将活性铁粉分散在表面积大的非金属载体上, 如: 碳粉、聚丙烯酸 (PAA)。这些载体有助于有毒污染物的预富集, 给电子转移提供传导途径。例如, 以碳和聚丙烯酸 (PAA) 为载体的金属粉末在水中永久保持悬浮态, 他们表面的负电性以及小的粒径有利于通过土或沙的填料柱; 而相比较, 未用载体的铁粉很快在水中接块^[5]。

2.3.2 铁胶体颗粒

铁还原修复技术最初采用铁屑, 现在大多采用微米级铁胶体, 最新的研究报道了纳米级铁胶体的制备。采用胶体铁可以大大提高铁在土壤中的扩散速度和污染物降解速率, 减少铁的用量, 并且可以通过直接注射来实施原位修复。直接注射纳米级的

含活性还原剂铁的液体可以用于饱和的或不饱和的污染层的土壤修复, 在没有地下水流经的情况下仍可实施。

2.3.3 ORC-GAC-Fe⁰ 技术

GAC 即活性碳颗粒; ORC 即释氧化合物, 如 MgO、CaO 等与水反应能生成氧气的化合物; 将 ORC、GAC 和 Fe⁰-PRB 技术联合起来使用就是 ORC-GAC-Fe⁰ 技术。该技术的优势是它能使温度、压力及二氧化碳的浓度保持一定的稳定性, 而且沉淀也不易形成。同时, 活性碳可以阻止过多的溶解氧进入水体造成微生物数量的急剧增多造成所谓的反应单元的“生物堵塞”现象^[6]。ORC-GAC-Fe⁰ 修复技术是比较新的技术, 正在处于实验摸索阶段, 具有很好的研究前景。

2.3.4 二元金属体系

在零价铁表面镀上适当比例的另一种还原电位高的金属, 如镍、铜、钯等, 即形成二元金属系统, 可增加铁表面的活性吸附点。如 Pd/Fe 二元金属体系能快速彻底的去掉多种氯代有机物上的氯原子; TCE 能被彻底的降解成乙烯和 Cl⁻, 多氯联苯 (PCBs) 能被快速的完全脱氯形成联苯和 Cl⁻^[5]。镍是化工工业中常用的氢化催化剂, 且能控制铁的腐蚀速度。研究^[7]发现通过改变 Ni/Fe 体系中 Fe 和 Ni 的比例, 可以改变腐蚀速率或反应寿命, 同时仍能保持高的脱氯反应速率。

2.4 试验成果及实际应用

Fe⁰-PRB 技术在修复卤代烃、卤代芳烃、有机氯农药以及一些有毒金属引起的地下水污染中的有效性得到了研究和验证; 对于硝酸盐、硫酸盐和磷

表 2 零价铁 PRB 技术实践成果实例

Tab.2 Practice examples of Fe⁰-PRB

地点	实验/应用	安装日期	反应墙类型	安装深度 /m	反应介质总费用	安装费用 / \$
加利福尼亚	应用	1995 年 1 月	隔水漏斗 - 导水门	6.1	\$ 170 000 (\$ 650/t)	600 000
纽约	实验	1995 年 5 月	连续反应墙	4.6	\$ 30 000 (\$ 650/t)	220 000
安大略	实验	1991 年 6 月	连续反应墙	7.6	不祥	不祥
北卡罗来纳州	应用	1996 年 6 月	连续反应墙	12.2	\$ 171 000 (\$ 380/t)	350 000
堪萨斯	应用	1996 年 1 月	隔水漏斗 - 导水门	9	\$ 50 000 (\$ 650/t)	350 000

酸盐等无机离子也有一定的还原作用。国内目前还处于实验摸索阶段；国外一些国家已开始投入商业应用，部分实例见表 2。

2.4.1 重金属的去除研究

Fe⁰-PRB 技术在去除地下水重金属的研究中，目前已有试验报道的包括铬、镍、铅、铀、砷、锰、硒、铜、钴、镉、锌等。如孟凡生等^[9]以铬污染地下水为研究对象，分别用零价铁、活性炭+零价铁作为反应介质设计了 PRB，试验结果证明了零价铁对 Cr(VI) 有较强的还原作用，且零价铁与活性炭配合作用时，零价铁所占质量分数越大去除效果越好。

2.4.2 无机离子的去除研究

董军等^[9]利用铁作反应介质设计 PRB，以被垃圾渗滤液污染的地下水为研究对象进行了实验研究，结果显示总氮从 50 mg/L 降到 10 mg/L 以下，NH₄⁺ 的去除率达到 78%~91%。Westerhoff^[10] 研究表明金属铁对地下水中一些其它的无机阴离子，如硝酸根、溴酸根和氯酸根等有去除作用，其去除速率为 BrO₃⁻ > ClO₃⁻ > NO₃⁻。

2.4.3 卤化物的去除研究

自 1994 年 Gillham 和 O'Hannesin^[11] 首次实地试验考察了零价铁对氯代有机物的还原性脱氯效果以来，零价铁脱氯技术以其成本低廉和处理效果好而倍受关注。Orth 等^[12]利用装有石英砂粒和铁粉的有机玻璃反应柱，进行了模拟试验，实验运行 30 h 后，TCE 中 97.4% 的氯变为水中的氯离子。初次使用 Pd/Fe 系统的是 Muftikian 等^[13]，研究认为表面的 Pd 加速了脱氯，反应速率可以比 Fe⁰ 系统大 10 倍。Grittini 等^[14] 研究证明 Pd/Fe 双金属系统可以降解十分难降解的多氯联苯。O'Hannesin 等^[15] 建立的在强透水层中能长期运行的（位于加拿大安大略省 Borden 空军基地试验场）PRB 是用 22% 的铁屑和 78% 的粗砂构筑的，试验场地的地下水被 TCE 和 PCE 所污染，其浓度分别为 268 mg/L 和 58 mg/L；该反应墙设立后，监测到在流经反应墙的污水中有 90% 和 86% 的 TCE 和 PCE 被除去，而且在运行 5 年后去除率没有明显降低，但 TCE 和 PCE 的降解产物中有少量的致癌物质 VC。

3 Fe⁰-PRB 技术的发展前景分析

Fe⁰-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。因此，这些问题的研究和改进将成为 Fe⁰-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、O₂ 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。

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、钨等次生污染。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，该技术受地下水流和开沟槽的深度限制，目前一般用于有地下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等，而这些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。

在中国，地下水污染问题不容忽视，地下水中往往存在氯代烃、有机氯农药以及铬、砷和铅等污染物，污染点也较分散。零价铁 PRB 技术克服了传统处理方法的许多弊病，具有经济、高效等优势。中国在这项技术的研究还处于起步阶段，作为发展中国家，在经济实力并不富裕的情况下，该技术是进行地下水污染治理的可行方法之一。

参考文献:

- [1]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.
- [2]STAR R C J. A Cherry in Situ Remediation of Contaminated Groundwater: The Funnel and Gate System [J]. Journal of Ground Water, 1994, 32 (3): 465 - 476.
- [3]束善治, 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 - 35.
- [4]ROBERT W. Long-term Performance Monitoring for a Permeable Reactive Barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina [J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, (68):109- 124.
- [5]胡丽娟. 零价铁修复土壤及地下水的 PRB 技术[EB/OL]. [http:// www.syepi.com.cn/hbqx](http://www.syepi.com.cn/hbqx). 2005- 09- 30.
- [6]LIN Qi . A ORCGACFe⁰ System for the Remediation of Trichloroethylene and Mono- Chlorobenzen Contaminated Aquifer: Adsorption and Degradation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16 (1):108 - 112.
- [7]BETTINA S .Supported Metal Nanoparticles for the Remediation of Chlorinated Hydrocarbons[D].The Thesis of Doctor Degree of the Pennsylvania State University,2002.
- [8]孟凡生, 王业耀, 汪春香,等. 铬污染地下水的 PRB 修复试验[J].工业用水与废水, 2005, 36(2): 22 - 25.
- [9]董军, 赵勇胜, 黄奇文,等.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.
- [10]WESTERHOFF P , AMESJ . Nitrate Removal in Zero- valent Iron Packed Columns [J]. Water Research, 2003, 37 (8): 1818 - 1830.
- [11]GILLHAM R W, O HANNESIN S F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron [J]. Ground Water, 1994, 32(6):958 - 967.
- [12]ORTH WS , GILLHAM RW . Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe- O [J]. Environmental Science & Technology, 1996,30 (1): 66 - 71.
- [13]MUFTIKIAR R , ERNANDO Q , KORTE N. A Method for the Rapid Dechlorination of Low- Molecular- Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water [J]. Water Research, 1995, 29 (10): 2434 - 2439.
- [14]GRITTINI C , MALCOMSON M , FERNANDO Q , et al. Rapid Dechlorination of Poly Cchlorinated - Biphenyls on the Surface of a Pd/Fe Bimetallic System [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29 (11): 2898 - 2900.
- [15] O HANNESIN SF, GILLHAM RW . Long-Term Performance of an in Situ "Iron Wall " for Remediation of VOCs [J]. Ground Water, 1998,36 (1): 164 - 170.

RESEARCH ON GROUNDWATER REMEDIATION- APPLICATION AND PRACTICE OF FE⁰- PRB

HU Ying

(Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074,China)

Abstract: The remediation of contaminated groundwater by zero- valent iron Permeable Reactive Barrier (Fe⁰ - PRB) was discussed and summarized. It was proved that the approach is characteristic with in situ remediation, good long- term performance, many remediable contaminants and low costs. And big progress has been made recently in remediation mechanism, design and construction of the system, the reactive materials and application in practical projects. It was also analyzed the technical difficulties and limitation of the approach. The researching emphases were analyzed at last to initiate a pilot study of the approach in China.

Key words: groundwater pollution; PRB; in- situ remediation