

渗透反应格栅修复地下水石油类污染研究

宋权威^{1,2} 赵兴达^{1,2,3} 陈昌照^{1,2} 张坤峰^{1,2} 陈宏坤^{1,2} 刘玉龙^{1,2}

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;

3. 中国石油大学(北京)化学工程学院)

摘 要 近年来,渗透反应格栅(permeable reactive barrier, PRB)作为一种原位、经济、被动修复技术在地下水污染防治中被广泛研究与实践。文章结合 PRB 国内外研究情况,通过对 PRB 原理、修复方法、研究难点等方面综合分析,阐述了 PRB 修复技术在石油类污染地下水治理方面的研究方向和发展趋势。由于 PRB 技术处理效果好、安置简单、运行成本低、不占用地面空间的特点,因此该技术具有广阔应用价值和市场发展前景。

关键词 PRB; 地下水; 石油类污染; 原位修复

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.01.001

文章编号: 1005-3158(2019)01-0001-04

0 引 言

在石油开采、储运、炼制和销售过程中,废水、废渣、废气(三废)排放及储存装置和输运管道的事故性泄漏都会致使大量石油污染物进入土壤与地下水,引起生态安全风险^[1]。研究表明,残留在土壤包气带的石油类有机污染物,由于淋滤作用,会逐渐向下迁移,并进入含水层,污染羽扩散加速,从而对地下水体造成污染。进入地下水的石油类污染物主要以苯系物(BTEX,即苯、甲苯、乙苯和二甲苯)、多环芳烃类(PAHs)、卤代烃为主。这些污染物大多具有较强的致癌、致畸、致突变作用,会严重威胁人体健康^[2-4]。

地下水石油烃污染修复技术体系,按照修复方式,可分成异位修复技术(ex-situ)与原位修复技术(in-situ)。

地下水异位修复技术通常是通过把地下水抽出至地表后对其进行净化处理,从而减小地下水污染物对环境、人体或其他生物体的危害。地下水抽出处理技术(pump and treat)作为普及度最广、应用最早的异位修复技术,虽然可以显著地将污染区域限制在抽水井上游,但其不可避免会带来高昂的处理费用、水资源的浪费、原生环境的破坏等缺点^[5]。鉴于该方法未能从根本上解决地下水污染修复问题,因此其并不是未来地下水污染修复与治理所需技术中的尚佳选择。

地下水原位修复技术是指以尽量不破坏土体和地下水原有自然环境条件为前提,在原地对受污染地

下水进行修复的技术。原位修复技术主要有:水力隔离系统、曝气技术、生物降解技术、渗透反应格栅技术(permeable reactive barrier, PRB)、电化学修复技术、原位化学氧化技术、原位热修复技术和植物修复技术。

PRB 是一种将特定反应介质安装在地面以下的污染处理系统。相比传统的污染地下水修复技术,PRB 作为一项无需外加动力的被动系统,具有处理效果好、安装施工方便、经济费用低、对修复区干扰小、可避免二次污染等突出优点,因此具有显著经济效益与生态效益^[6-8]。

1 原理及结构

1.1 PRB 原理

PRB 能够有效阻断地表以下污染带,并将污染物直接或间接转化为环境可接受的物质,但又不破坏地下水流动性^[9]。污染地下水在天然水力梯度作用下流经反应墙时,水中溶解的有机物、重金属离子、放射性物质等污染物与其中的活性反应介质发生物理、化学和生物等作用,从而被吸附或沉淀、氧化还原、生物降解。因此,为最大程度达到净化修复受污染地下水体的目的,PRB 一般会布设于地下水污染羽下游,并与地下水流方向呈垂向。

1.2 PRB 结构

常见 PRB 结构为连续墙式结构(Continuous Reactive Wall)和隔水漏斗-导水门式结构(Funnel-

宋权威,2016年毕业于北京师范大学化学学院,博士。现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事工业场地环境调查、土壤与地下水污染防治技术开发等工作。通信地址:北京市昌平区西沙屯中国石油创新基地 A12 地块 A 座。E-mail:songquanwei@cnpc.com.cn。

and-Gate)^[10-11]。当地下水体污染程度较小时,一般采用连续墙式结构,即在地下水流动的区域安装连续的活性渗滤墙;当地下水体污染程度、污染区域较大时,一般采用隔水漏斗-导水门式结构。值得一提的是,以上两种结构通常适用于潜水埋藏较浅的场地,而对于潜水埋藏较深的场地,还可采用灌注处理带式的 PRB 技术^[12]。PRB 结构类型、优缺点与使用条件见表 1。

表 1 PRB 结构类型、优缺点与使用条件

| PRB 结构类型 | 优点 | 缺点 | 使用条件 |
|-----------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| 连续墙式 | 结构简单,设计安装方便;对天然地下水流动干扰小 | 对于处于复杂的污染物需要建立多道墙,费用较高 | 污染地下水埋藏较浅、污染羽规模较小场地 |
| 隔水漏斗-导水门式 | 污染区域较大或蓄水层较厚情况,节省资金 | 对天然地下水流动产生较大干扰 | 污染地下水埋藏较浅,污染羽规模较大场地 |
| 灌注处理带式 | 结构简单,成本低 | 修复填料难以替换,填料影响范围有限 | 污染地下水埋藏较深,含水层渗透性好场地 |

2 修复方法

地下水中石油类污染物去除方法,按照 PRB 反应介质对石油类污染物降解机理不同,可分类为 3 种修复机理,即物理(吸附)、化学(氧化还原)和生物(生物降解)。不同填料去除石油类污染物方法见表 2。

表 2 不同填料去除石油类污染物方法

| 目标物 | 主要去除机理 | 活性填料 |
|--------|--------|------------------------------|
| BTEX | 物理吸附 | 火山渣 ^[13] 、活性炭、沸石 |
| BTEX | 生物降解 | 微生物 ^[14] 、ZVI |
| PAHs | 物理吸附 | 沸石 ^[15] 、活性炭 |
| 硝基苯 | 化学氧化还原 | ZVI ^[16] |
| 氯代烃 | 化学氧化还原 | ZVI ^[17] 、零价锌 |
| 氯代烃 | 物理吸附 | 活性炭 ^[18] 、改性沸石、黏土 |
| 甲基叔丁基醚 | 物理吸附 | 沸石 ^[15] |
| 甲基叔丁基醚 | 生物降解 | 微生物 ^[14] 、ZVI |

2.1 物理吸附

选取吸附剂不同,物理吸附机理亦不同。沸石、火山渣、活性炭、粉煤灰等介质主要是通过吸附和离

子交换作用进行石油污染物的去除。如 Erto 等^[19]和 Bortone 等^[18]使用活性炭作为吸附介质去除意大利某处污染地下水中的四氯乙烯(PCE)和三氯乙烯(TCE),结果显示活性炭 PRB 可以作为有效的原位处理 PCE 和 TCE 污染地下水的手段。此外,在一些地下水 PRB 修复实践中,通常在这些吸附介质中会引入铁元素。铁的还原作用可以将复杂的石油有机污染物逐步转化为简单有机小分子,从而达到提升吸附效果。如张晟瑀等^[13]以粒径 0.25~2.00 mm 的火山渣为 PRB 活性反应介质,处理受石油烃污染的地下水。结果表明,该方法对总石油烃及特征污染物苯、萘、菲、十八烷的去除效果均达 80% 以上。

2.2 化学氧化

氧化还原反应格栅内填料主要为零价铁、二价铁离子及双金属还原剂。其中,零价铁(zero-valent iron, ZVI)是近些年来研究最广泛的 PRB 活性介质。ZVI 作为地下水中的电子供体,可以氧化分解水中检出率较高的大多数石油类有机污染物,包括氯代烃等难降解的有机污染物。据报道,以 ZVI 为主要填料的大、中型地下水修复系统在美国和加拿大不少于 20 例^[20]。苏燕等^[16]通过静态试验研究了工业铁屑还原硝基苯的影响因素。在硝基苯浓度初始值为 311.5 mg/L、ZVI 浓度为 50 g/L 条件下,pH 值为 2.94 时,硝基苯降解速率最大;pH 值为 11.89 时,硝基苯降解速率最小。结果表明,随着铁含量升高,硝基苯降解速率逐渐增高。廖娣茹等^[21]通过准一级动力学方程对零价铁去除 4-氯硝基苯的反应结果进行拟合,得到各产物反应速率并用穆斯堡尔技术检测零价铁的产物。结果表明,当 ZVI 浓度为 1.04g/L 时,4-氯硝基苯反应速率最快,反应速率常数为 0.189min⁻¹。

2.3 生物降解

石油类污染物生物降解方法主要是通过消除环境中电子受体及氮磷等营养物质限制,为微生物新陈代谢提供更多能量,使微生物始终处于较为活跃状态。利用好氧生物可有效分解地下水中的 BTEX、PAHs 等污染物;利用厌氧生物可有效分解受氮素污染的水体^[22]。Saponaro 等^[14]通过室内柱试验和批量试验评估有氧条件下微生物种群对于甲基叔丁基醚(MTBE)和 BTEX 分解效果和修复效率影响要素。刘虹等^[23]采用协同微生物作用对石油烃污染地下水进行室内 PRB 修复过程模拟,并对稳定运行 200 d 后的微生物菌落多样性进行了科学分析与讨论。马会强等^[24]设计了基于功能微生物的新型 PRB 生物反应

墙,并以泥炭和粗砂为填充介质。结果表明,填料对BTEX、萘和菲的降解率可达到83%以上。这些研究为基于微生物降解法的PRB长期、稳定、有效运行提供了方法学依据和理论指导。

3 存在问题及发展趋势

PRB技术在地下水石油烃污染修复方面有着显著优势,但相比西方发达国家,我国PRB技术起步较晚,整体上处于起步研究阶段。目前,PRB填料、作用机理、设计与安装、影响因素调控等多方面存在研究难点,亟待人们去解决。

3.1 反应填料

在PRB工程应用中,由于PRB置于地下,导致先前添加的反应填料很难进行回收更新。随着运行时间的不断增长,这些反应填料必然面临失活的情况。这不但会影响整个PRB修复系统的有效性,会堵塞墙体,导致装置运行寿命大幅下降。因此,PRB墙体设计及反应填料选取时,应充分考虑如何避免墙体堵塞状况的发生^[5,25]。鉴于地下水中石油类污染组分十分复杂,单一反应介质很难选择性地去除地下水中某一类污染物。因此,PRB设计时,应避免单一反应介质,尽量多选取复合介质进行墙体填充。此外,设计PRB时的选材以及通过化学反应降解污染物时,应注意避免地下水体由于填料添加导致的二次污染。

3.2 反应机理

石油污染地下水是存在不稳定性,易受如pH、Eh、O₂、含水层结构和类型等水文地质因素影响。这些因素限制了石油类污染物PRB修复机理的研究^[26]。虽然双金属系统在处理氯代有机污染物方面有较大的优势,大大提高了零价铁去除污染物的反应速率,但其反应速率增加的原因及反应机理仍旧不清。另外,地下水中的各种影响因素,如微生物种类、数量、水流速度等,还会影响PRB微生物修复效果,从而影响对生物修复机理研究^[27]。因此,污染物去除机理研究应加强批量PRB试验研究,进而促进PRB技术尽早应用于场地修复。

3.3 污染组分

石油类污染地下水通常是由多种组分所共同造成的复合型污染。地下水中的主要石油污染物有苯系物(苯、甲苯、乙苯等)、多环芳烃、硝基苯等。目前,对于某一种苯系物或多环芳烃、硝基苯等研究较多,但同时去除两种及以上的石油污染物的研究却很少,而且缺少相关污染物检测方法。因此,应根据实际污

染条件,加强对多组分石油污染物研究,建立相关的实验及测定方法。

3.4 设计与安装

PRB系统设计施工比较复杂,需要综合考虑多种因素,如污染物特征、水文地质条件、经济效益、现场施工对周围环境的影响等。PRB实际应用过程也会受到地下流、应用深度、地质环境限制。一般传统PRB构建深度不超过30m。PRB修复效果十分依赖于地下水流速与反应介质对污染物修复的半衰期,即地下水流速过快或者修复半衰期过长都会导致PRB构建厚度的增加。地下水中石油烃污染的情况不同,建立的PRB结构也不相同。针对不同的情况,应该在增加实验室模拟处理的同时进行适当的小试、中试,并加强对实际情况进行探查,以便彻底找到解决方案。值得注意的是,PRB长期运行的稳定性和有效性也是不容忽视的^[28-29]。

4 结束语

由于PRB技术处理效果好、安置简单、运行成本低、不占用地面空间的特点,十分符合我国的地下水修复要求,因此该技术具有广阔应用价值和市场发展前景。针对我国PRB研究起步晚,目前还处于实验室阶段的发展态势,我们应该加强消化吸收国外成功应用案例,加强PRB反应机理方面基础研究,并结合物理、化学、生物等多学科方面前沿技术,以解决PRB修复石油类污染地下水实际应用中所面临的各项问题。

参考文献

- [1] THAPA B, AJAY KUMAR K C, GHIMRE A. A review on bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminants in soil[J]. Kathmandu university journal of science engineering & technology, 2012, 8(1):164-170.
- [2] 王威. 浅层地下水中石油类特征污染物迁移转化机理研究[D]. 吉林大学, 2012.
- [3] 王业耀, 孟凡生. 石油烃污染地下水原位修复技术研究进展[J]. 化工环保, 2005, 25(2):117-120.
- [4] LIN T C, PAN P T, CHENG S S. Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 176(1):27-34.
- [5] 王惠东, 王艳芬, 曾云嵘. PRB技术修复地下水污染的研究现状[J]. 江西化工, 2016(6):24-26.
- [6] CHEN Y, LI J, LEI C, et al. Interactions between BTEX, TPH, and TCE during their bio-removal from the artificially contaminated water[J]. BIONATURE 2011: The second international conference on bioenvironment, biodiversity and renewable energies, 2011:33-37.
- [7] 黄润竹, 高艳娇, 刘瑞, 等. 应用可渗透反应墙进行地下

水修复的综述[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版), 2016, 36(4):240-244.

[8] 刘菲,陈亮,王广才,等. 地下水渗透反应格栅技术发展综述[J]. 地球科学进展, 2015, 30(8):863-877.

[9] FETTER C W. Contaminants hydrogeology [M]. NY: Macmillan Publishing Company, 1993:1-25.

[10] 陈仲如,张澄博,李洪艺,等. 可渗透反应墙的结构与设计研究[J]. 安全与环境学报, 2012(4):58-63.

[11] FAISAL A A H, SULAYMON A H, Khaliefa Q M. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation[J]. International journal of environmental science & technology, 2017(4):1-16.

[12] WICKRAMANAYAKE G B, GAVASKAR A R. International conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, chemical oxidation and reactive barriers: remediation of chlorinated and recalcitrant compounds[M]. Battelle Press, 2000.

[13] 张晟珺,张玉玲,苏小四,等. PRB反应介质火山渣净化石油类污染地下水特性[J]. 吉林大学学报(地), 2012(增刊):393-398.

[14] SAPONARO S, NEGRI M, SEZENNA E, et al. Groundwater remediation by an in situ biobarrier: a bench scale feasibility test for methyl tert-butyl ether and other gasoline compounds [J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1):545-552.

[15] VIGNOLA R, BAGATION R, D' AURIS A D F, et al. Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances [J]. Chemical engineering journal, 2011, 178(140):204-209.

[16] 苏燕,赵勇胜,赵妍,等. 工业铁屑(零价铁)还原硝基苯影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8):1452-1455.

[17] ZHAOHUI LI, H KIRK JONES, ROBERT S. Bowman, et al. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-Modified zeolite/zerovalent iron[J]. Environmental science & technology, 1999, 33(23):29-32.

[18] BORTONE I, DI N A, DI N M, et al. Remediation of an aquifer polluted with dissolved tetrachloroethylene by an array of wells filled with activated carbon. [J]. Journal of hazardous materials, 2013, 260(18):914-920.

[19] ERTO A, LANCIA A, BORTONE I, et al. A procedure to design a permeable adsorptive barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation[J]. Journal of environmental management, 2011, 92(1):23-30.

[20] FARRELL J, KASON M, MELITAS N, et al. Investigation of the Long-Term performance of zero-Valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene[J]. Environmental science & technology, 2000, 34(3):514-521.

[21] 廖娣昉,杨琦,李俊鎡. 零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究[J]. 环境科学, 2012, 33(2):469-475.

[22] 隋红. 有机污染土壤和地下水修复[M]. 北京:科学出版社, 2013.

[23] 刘虹,张兰英,刘娜,等. 生物可渗透性反应墙修复石油烃污染地下水的效果及微生物多样性研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(3):1-4.

[24] 马会强,张兰英,张洪林,等. 新型生物反应墙原位修复石油烃污染地下水[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(5):99-104.

[25] 陈升勇,王成端,付馨烈,等. 可渗透反应墙在土壤和地下水修复中的应用[J]. 资源节约与环保, 2015(3):253-254.

[26] 潘志平. PRB技术修复地下水污染物的研究综述[J]. 广东化工, 2015, 42(15):95-95.

[27] 李海婷,迟宝明,贺存哲,等. PRB修复地下水污染的应用与研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015(19):245-247.

[28] 周宾宾. 地下水污染修复中的 PRB技术综述[J]. 江西化工, 2017(2):12-16.

[29] 王伟宁,许光泉,史红伟,等. PRB修复地下水污染的研究综述[J]. 能源环境保护, 2009, 23(3):9-13.

(收稿日期 2018-10-10)

(编辑 李娟)

广告索引

中国石油天然气集团有限公司安全环保工作会议召开
 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室
 “环境监测·环境评价”主题征文活动通知
 投稿要求

封 二
 前 插 二
 封 三
 封 底