

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2018.06.001

Fe⁰-PRB 技术在铀污染地下水修复中的应用与展望

周书葵,张 建,刘迎九,方丰荣,侯康龙,王浩铭,李智东

(南华大学 土木工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:介绍了污染地下水原位修复技术-PRB 技术的反应机理和结构类型及特点,在此基础上,重点论述了 Fe⁰-PRB 技术在铀污染地下水修复工程上的方法、应用及其研究进展,为铀尾矿地区地下水污染原位修复方法提供理论依据和技术指导.

关键词:零价铁;PRB;含铀废水;地下水修复

中图分类号:X523 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0062(2018)06-0001-09

Application and Prospects for Repairing the Underground Water of Uranium-containing by Fe⁰-PRB Technology

ZHOU Shukui, ZHANG Jian, LIU Yingjiu, FANG Fengrong,
HOU Kanglong, WANG Haoming, LI Zhidong

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: This paper introduced the reaction mechanism and structure type and characteristics of contaminated underground water in situ repair technology-PRB technology. On this basis, the method, application and research progress of Fe⁰-PRB technology in uranium-containing wastewater treatment project are discussed, to provide theoretical basis and technical guidance for mine area in situ remediation of underground water pollution.

key words: Zero Valent Iron; PRB; uranium containing wastewater; underground water remediation

0 引 言

传统的含铀废水处理方法如吸附法、萃取法、反渗透法、混凝沉淀法、蒸发浓缩法等^[1-4]都属于

异位修复方法,虽然工艺较为成熟,但也存在操作复杂、费用高昂、处理效率低下等诸多问题.寻找经济合理、实践性强的方法来解决铀尾矿库含铀废水对地下水环境潜在的威胁问题,是广大科技

收稿日期:2018-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174117);湖南省教育厅科研平台项目(15K106);湖南创新平台开放基金项目(17K078)

作者简介:周书葵(1965-),男,教授,主要从事水处理理论与技术方面的研究.E-mail:zhoushukui@usc.edu.cn

工作者的研究热点,采用原位处理是一种行之有效的有效的方法^[5].

可渗透反应格栅(permeable reactive barrier, PRB),是兴起于上世纪90年代的一种污染地下水原位修复技术,已被广泛应用于在地下水污染控制与修复.美国环保局在1998年将PRB定义为“一个填充有活性反应介质的被动反应区间,污染地下水流经该区间时污染物能够被降解或固定.污染羽在自然水力梯度的作用下,随水流一起通过预先设计好的反应介质时,溶解在其中的有机物、金属、核素等污染物能够被降解、吸附、沉淀或去除”^[6].目前,PRB技术在国外已经得到广泛应用并且已经进入商业化阶段^[7-8],国内只有少量的工程应用,尚处于实验阶段^[9].与传统的地下水处理技术相比,PRB技术的优势非常明显:运行成本低廉、不需要外加动力、对多种污染物都可以进行原位修复、处理效果良好、对生态环境干扰程度小、性价比高、不需要长期维护运营等,随着研究和应用的深入,PRB技术正在逐步取代传统的泵出-异位修复技术^[10].

本文介绍了PRB技术的反应原理和结构类型,着重介绍目前研究和应用最多的以零价铁(Fe^0)为反应介质的 Fe^0 -PRB技术在含铀废水处理方面的应用,以期促进 Fe^0 -PRB在我国铀尾矿库区地下水污染原位处理的研究与应用,为铀尾矿地区地下水污染原位修复方法提供理论依据和技术指导.

1 PRB技术使用条件、反应机理及其结构类型

1.1 PRB技术使用条件

目前PRB技术主要应用于地下水的修复,理论上讲,PRB技术可以应用于任何地下水的修复,但在实际应用过程中需要考虑地下水流速、含水层深度、污染羽的大小、经济合理性等诸多因素,其中最关键的是反应墙必须垂直于地下水流向,使得污染物能够与介质材料发生充分反应^[11].目前PRB技术的使用场地可以分为自然环境和人工环境.

在自然环境下,PRB的使用有诸多限制,最主要的是PRB的渗透性要大于该含水层的渗透性的数倍,才能确保污染的地下水尽可能通过PRB而得到修复^[12].同时PRB必须设置在地下水的下游,且要垂直于地下水流向,另外PRB需要满足一定的厚度,而其厚度根据地下水流过PRB的速率和

污染物修复需要的停留时间来计算.

由于自然环境通常难以满足PRB的使用要求,科研人员开始尝试进行人工干预,目前使用最多的是在PRB的外围添加电场,使得地下水中的污染羽在PRB中流速加快,不仅提高PRB的修复效率,同时确保污染的地下水尽可能全部得到修复^[13-14].

无论是自然环境还是人工干预,前期都必须对使用场地的水文地质条件、水动力流动信息、污染羽范围及去除目标进行精准探测,确保PRB能够发挥最大经济效益.

1.2 PRB技术反应机理

PRB技术的反应机理可分为吸附、沉淀、氧化还原和生物降解等四种^[15].

吸附反应机理:利用吸附剂作为PRB的反应介质,当污染羽流经PRB时,污染物会被吸附剂所吸附,以此来达到去除污染物的目的.零价铁尤其是纳米零价铁颗粒具有较大的比表面积,反应活性和吸附性能良好,成为近年的研究热点.李小燕^[16]等通过实验发现:在溶液pH值为5.5,纳米零价铁投加量为1.0 g/L、U(VI)初始质量浓度为45 mg/L、吸附时间为2.5 h时,纳米零价铁对铀的去除率达到98.98%,吸附容量为27.22 mg/g.

沉淀反应机理:利用矿物颗粒的溶解性和沉淀析出作用去除污染组分.该类型PRB对介质材料的要求较高,最重要的是无毒,且其溶解度必须比所产生的沉淀物的溶解度要高^[17].零价铁处理铀污染物时,在零价铁的腐蚀过程中会生成铁氧化物和氢氧化物,同时与铀酰离子生成共沉淀^[18].沉淀型介质材料与污染物发生反应后产生的沉淀可能会降低PRB的水力性能,造成孔隙堵塞,因此在现场应用时必须定期清理沉淀物或加入其它材料来提高PRB的渗透性,以防止沉淀堵塞现象的发生.

氧化还原反应机理:利用反应介质的还原性与污染羽中的无机离子或有机物发生氧化还原反应,使污染物以单质或不溶性化合物的形式从水中析出.零价铁以其较强的还原性成为国内外研究和应用最广泛的氧化还原材料,通过其表面的电子转移可以使得 UO_2^{2+} 发生还原反应,若体系中零价铁足量而其溶蚀产物不多时, UO_2^{2+} 可被还原成四价铀^[19].

生物降解反应机理:消除污染羽中电子受体及氮磷等营养物质的限制,使得微生物进入正常

或活跃的状态,促进地下水中有有机物的好氧或厌氧生物降解^[20].狄军贞^[21]以生物麦饭石为载体,在其上固定硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria,SRB)污泥,以其作为 PRB 活性填料,并且添加 Fe⁰组成生物-非生物协同去污的新型 PRB 井下原位修复系统,对煤矿酸性废水(主要污染物有 SO₄²⁻、Fe²⁺、Mn²⁺、NH₃-N)展开连续动态、变负荷的模拟修复研究,结果表明:Fe⁰-SRB-麦饭石-PRB 系统处理煤矿酸性废水不仅可以实现多种污染物的同步去除,还能实现在无外加碳源的情况下井下原位长效修复.

1.3 PRB 结构类型

PRB 安装在地下含水层当中,与地下水流方向垂直,以保证污染羽与反应介质能充分反应,当污染地下水流经 PRB 时,其中的污染物浓度能够被降低.目前常见的 PRB 结构类型有三种:连续墙式结构、漏斗-导水门式结构和灌注处理带式结构^[22].其他结构如墙帘式 PRB^[23]、微生物反应墙^[24]、虹吸式 PRB^[25]等都是上述三种结构的基础上优化改进而来.

1) 连续墙式结构

连续墙式 PRB 结构示意图如图 1 所示.连续墙必须与地下水流方向垂直,以保证整个污染羽状流都能够被切断,从而使污染区域内的地下水得到充分修复^[26].连续墙式 PRB 适用于浅层含水层的地下水污染处理,其结构简单,设计与施工都很简便,而且对地下水流场的扰动小,不会破坏原有的生态环境.但连续墙式 PRB 只适用于污染羽流规模较小的情况,若含水层厚度过大或者污染区域面积较大,其工程量和工程成本会大幅度上升,这就限制了连续墙式 PRB 的实际应用.

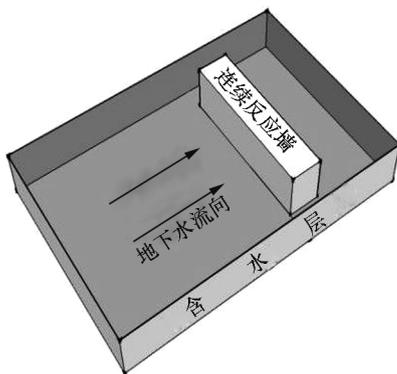


图 1 连续墙式 PRB 结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the continuous wall PRB structure

2) 漏斗-导水门式结构

漏斗-导水门式 PRB 主要由隔水墙(也称导水墙)和反应单元组成,形如漏斗,其结构示意图如图 2 所示.隔水漏斗须嵌入到隔水层中的一定深度处,以保证污染羽不会渗流进入下游未被污染区域中.隔水墙由低渗透性的板桩或泥浆墙组成,其作用是将地下水流引导或汇聚到反应墙当中,再通过反应单元中的反应介质进行修复^[27].

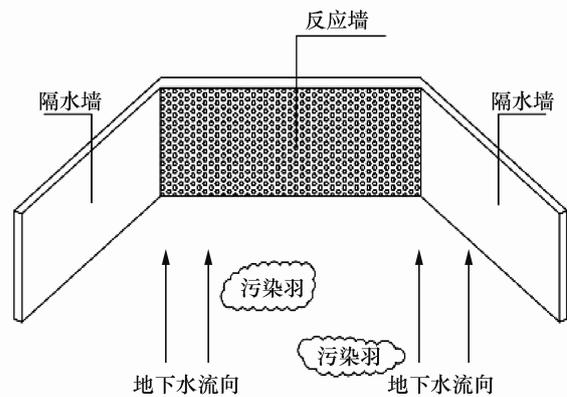


图 2 漏斗-导水门式 PRB 结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of the funnel-guide portal PRB structure

漏斗-导水门式 PRB 适用于浅层含水层的大型地下水污染羽,所需要的反应材料也较连续墙式 PRB 少,工程费用较低,且该结构可以更好地控制反应墙的安装和污染羽的截获^[28],但它对地下水流场干扰较严重^[29].根据地下水中污染羽的性质和分布特征,还可以将漏斗-导水门式 PRB 分为单处理系统和多处理系统,多处理系统又可以再细分为串联系统和并联系统,其示意图分别如图 3 和图 4 所示.当污染羽中组分复杂多样无法用单一反应介质处理时,可以采用串联式多级处理系统,前后设置多个装有不同反应介质的反应墙以处理不同的污染组分.当污染羽很宽时,可以采用并联式多处理系统^[30].

3) 灌注处理带式结构

当污染羽水位较深时,可以采用灌注处理带式 PRB 结构^[31],其结构示意图如图 5 所示.这种结构通过注射井把处于溶解状态的反应介质注入到含水层当中,注入的溶剂溶解于含水层中形成处理带,当污染羽流与处理带接触时,污染物与反应介质发生反应从而使污染物得以去除^[32].灌注处理带式 PRB 结构常用于处理水位较深的地下

水修复,但其受工程地质条件和地下水环境影响较大,而大多数受污染的尾矿地区工程地质条件复杂,限制了它的应用。

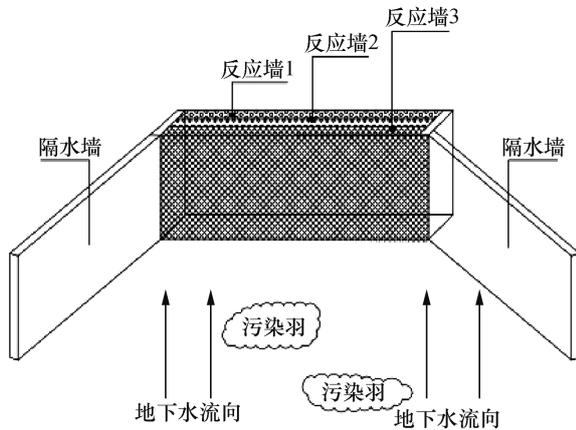


图3 串联式处理系统结构示意图

Fig.3 Concise schematic of the structure of the tandem processing system

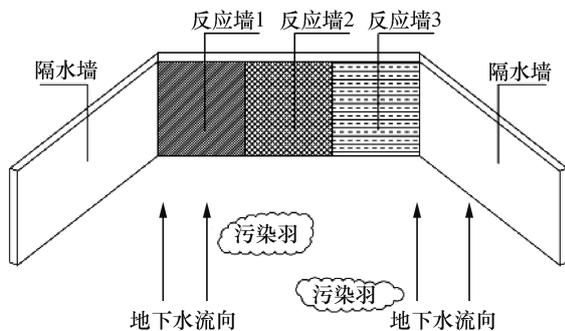


图4 并联式处理系统结构示意图

Fig.4 Concise diagram of the parallel processing system

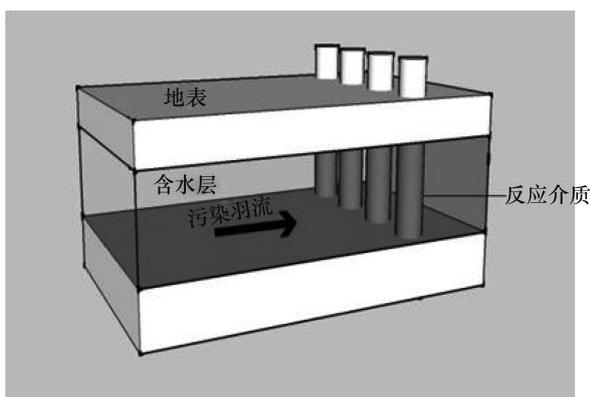


图5 灌注式PRB结构示意图

Fig.5 Schematic diagram of the perfusion PRB structure

2 Fe⁰-PRB 技术

2.1 Fe⁰-PRB 发展概述

PRB技术的核心是其反应介质,针对不同的地下水污染物选用不同的反应介质,才能达到去除污染物,修复地下水的目的.反应介质的选取是PRB能否取得良好修复效果的关键^[33].综合各方面考虑,反应介质应具备以下特点:1)对目标污染物的处理能力强,当污染地下水流经反应墙时,污染物与反应介质之间应能够发生一定的物理、化学或生物降解反应;2)抗腐蚀性能好,在地下水环境中必须长期保持化学稳定;3)能够大量获得或能够长期保持活性,以确保处理系统能够长期有效运行;4)环境相容性好,反应介质本身或反应介质与污染物发生反应后的产物不会对环境产生二次污染^[34].零价铁完全符合上述特点,其氧化还原能力强,对多种重金属和有机污染物(如PCE、DCE等)都能进行有效吸附和降解,且取材容易、价格便宜,在PRB技术的发展过程中得到了广泛的研究和实际应用^[35].

1991年至1996年,在加拿大安大略省Borden空军基地,进行了第一个还原三氯乙烯和四氯乙烯的Fe⁰-PRB中试试验^[36];1995年,美国加利福尼亚州Sunnyvale兴建了一座Fe⁰-PRB用以处理地下水中的氯乙烯、二氯乙烯和TCE,这是世界上第一个商业化的Fe⁰-PRB,它的成功实施使得Fe⁰-PRB开始受到广泛地关注^[37].国内关于Fe⁰-PRB的研究基本处于试验阶段,鲜有实际应用.

2.2 Fe⁰-PRB 在含铀废水处理的应用

由于铀尾矿库含铀废水对环境构成的复杂的污染问题以及Fe⁰-PRB在处理被污染地下水的种种优势,很多学者开始研究Fe⁰-PRB对于含铀废水的处理,其中的关键技术仍然是反应介质对于目标污染物的处理效果,目前大多数研究集中于以下三种介质:零价铁、纳米零价铁,由零价铁与其他材料组成的混合介质.

1) 零价铁

零价铁由于其价格廉价、环境友好、还原性强等优点,在污染地下水的修复中受到诸多关注,在含铀废水的还原处理方面也显示了较好的应用前景.K.J.Cantrell等^[38]于1995年首次将零价铁用于铀的去除,其实验结果表明,在碱性介质当中,1.0 g铁粉与50 mL质量浓度为8.7 mg/LU(VI)

溶液反应, 2 h 后基本去除 U(VI) (质量浓度降低至 0.04 mg/L)。2002 年, 匈牙利安装了一座 Fe^0 -PRB, 采用连续墙式结构, 用于处理地下水中铀。在墙体的上游和下游都分别加有一层砂层, 使得水流能够更好地通过反应墙。该 Fe^0 -PRB 运行后出水铀的浓度低于进水的 1%^[39]。一般认为, 零价铁还原去除铀主要涉及吸附反应、氧化还原反应以及共沉淀作用^[40-45]。

国内对于零价铁去除铀的机理大多处于实验阶段。李娜娜等^[46]用还原铁粉、活性炭、消石灰作为反应介质, 采用动态模拟实验, 考察了三种反应材料在不同配比条件下对河北某铀矿山坑道涌水的修复治理的可行性和有效性, 其结果表明以 Fe^0 、消石灰、活性炭为反应介质的 PRB 对铀矿探采工程坑道涌水中的放射性污染及重金属污染具有较好的去除效果。且当 Fe^0 、消石灰、活性炭的配合比为 5:3:2 时, PRB 对坑道涌水的治理效果最佳, 运行稳定后, 出水的平均铀的质量浓度为 7.54 $\mu\text{g/L}$, 低于 0.05 mg/L 的达标限制, 去除率高达 99% 以上。陈迪云等^[47]采用序批实验, 考察了投加量、铀初始浓度、溶液 pH 值及反应时间对零价铁去除含铀废水中的铀的影响效果, 结果表明: 在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、零价铁投加量为 0.001 g/mL、振荡频率为 150 r/min 时, 零价铁对初始质量浓度为 100 mg/L、pH=4 的含铀废水处理效果良好, 反应进行到 120 min 时, 铀的去除率达 98.5%。曾华等^[48-49]通过零价铁吸附-还原溶液中 U(VI) 的实验研究证明: 零价铁去除溶液中 U(VI) 的过程以还原沉淀和吸附作用为主, 吸附-还原反应遵循一级化学反应动力学方程。

2) 纳米零价铁

纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, nZVI), 由纳米级 (1~100 nm) 的零价铁颗粒所组成。它不仅具有一般零价铁的性质, 且相比而言其颗粒比表面积更大、反应活性更强、尺寸更小, 比一般零价铁具有更强的吸附性和还原性, 且极易与溶液中的氧和 H_2O 发生反应, 被氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 形成一个“壳-核”结构。在该结构当中, Fe 的氧化物或氢氧化物形态主要存在于表层中, 内核中主要为零价铁。在近几年的地下水和土壤原位修复研究中, 纳米零价铁已然成为研究热点^[50]。徐佳丽等^[51]通过批实验考察了 pH 值、离子强度、铀的初始浓度、固液比和温度等因素对 nZVI 去除水溶液中低浓度铀的影响, 结果显示当溶液的 pH=3.0~5.0 时有较好的去除效果; 在铀

初始质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$, pH 值为 5.0 的条件下, 铀的去除率可达 78%, 而离子强度和温度对去除效果没有明显的影响。结论认为是还原沉淀作用使 U(VI) 变为 U(IV) 进而达到去除的目的。nZVI 去除水溶液中低浓度铀的过程主要是化学反应控制。万小岗^[52]等在研究 nZVI 处理初始质量浓度为 10 mg/L 的含 U(VI) 模拟废水时, 主要考察了 pH、投加量及竞争离子对处理效果的影响。在模拟含 U(VI) 废水 pH=5 时, nZVI 对铀的去除率高达 99%; Na^+ 等常见阳离子不会影响铀的去除效果, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以及 Al^{3+} 的存在可以在一定程度上提高使铀的去除率, SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等二阶阴离子则会显著影响铀的去除。在相同条件下, 相比于普通铁粉, nZVI 对 U(VI) 的还原速率提高了 15 倍。

与此同时 nZVI 在实际应用中也存在一些问题^[53]: 1) 在其制备的过程中极易受到多种因素的影响, 难以人为控制; 2) nZVI 颗粒比表面积巨大, 在空气中非常容易被氧化从而使得其反应活性下降; 或是发生团聚反应, 形成亚微米级或者微米级的较大颗粒, 导致其纳米材料的优势下降; 3) 纳米单质金属具有一定的生物毒性, 且在具体应用中纳米零价铁难回收、易流失, 会对周边环境形成潜在的二次污染^[54]。

为解决这些问题, 很多学者开始研究纳米零价铁改性技术, 如利用包覆物的特性对纳米零价铁进行表面改性的包覆型纳米零价铁^[55]、利用分散剂和稳定剂对纳米零价铁进行改造^[56]、将纳米零价铁负载于其他材料上组成负载型纳米零价铁^[57]等方法, 以提高纳米零价铁在介质中的反应性能、稳定性和流动性等。其中, 含铀废水处理应用较多的是负载型纳米零价铁, 如: 蒙脱石负载纳米零价铁去除水溶液中的铀^[58]、石墨烯负载纳米零价铁去除水溶液中的铀^[59]、明胶碳负载纳米零价铁去除水溶液中的铀^[60]、膨润土负载纳米零价铁去除水溶液中的铀^[61]、伊利石负载纳米零价铁对溶液中的 ^{238}U 进行修复^[62]等。

3) 混合介质

考虑到 Fe^0 -PRB 技术在含铀废水处理方面的广阔前景以及零价铁本身存在的一些不足, 很多学者开始研究在 Fe^0 -PRB 中再加入其它物质组成混合反应介质, 以提高其处理含铀废水的效率。

(1) 二元金属体系。在零价铁的表面镀上适当比例的其他还原电位较高的金属用以增加铁表面

的活性吸附点,形成 Fe^0 核-贵金属壳的结构,具有稳定的热力学性质,防止了零价铁的氧化.常见的金属有镍、铜、钯等.目前该技术多用于脱氯反应,研究表明^[63],改变Ni/Fe二元体系中Fe与Ni的配合比,腐蚀速率或反应寿命会随之产生变化,同时脱氯反应速率仍能保持较高的数值.

(2) 零价铁与非金属载体.在表面积较大的非金属载体上添加活性较强的零价铁,这些载体可以给电子提供转移途径,有利于有毒污染物的预富集.或将活性较高的反应介质包裹在零价铁颗粒的表面,增大其比表面积,增强反应活性,从而更大限度地去除污染物^[64].高芳^[65]将羟基磷灰石包裹在纳米零价铁颗粒表面上,用以去除水溶液的铀.当溶液pH值为3.0,投加量为0.05 g(1.0 g/L),反应时间为60 min,铀的质量浓度为10 mg/L时,复合材料对铀的去除率达到91.33%,吸附量为9.13 mg/L.彭燕^[66]等利用零价铁-四钛酸甲晶须对铀浓度为50 mg/L的实际铀矿山废水进行联合处理后,废水中的铀含量降至0.1mg/L,去除率达到99.8%.凌辉^[67]等通过研究发现铁负载膨润土能够有效吸附水体中的U(VI),但其过程受到pH值和离子强度的影响较大.

(3) 零价铁与生物治理技术相结合.周泉宇等^[68]采用柱实验对硫酸盐还原菌(SRB)和零价铁(ZVI)协同处理废水中铀和硫酸盐等污染物的潜力进行了研究,其结果表明SRB+ZVI对于铀矿山废水中的污染物U(VI)和 SO_4^{2-} 有很好的去除效果,U(VI)的去除率高达99.4%,而硫酸根离子的去除率达到86.2%,废水中的pH值接近于中性.结论认为废水pH值的提高和厌氧还原性环境的形成在某种程度上得益于ZVI的腐蚀作用,且ZVI的腐蚀作用还可以加强SRB的生存与代谢反应,进而对SRB去除废水中的U(VI)和 SO_4^{2-} 起到协同增强作用.

(4) GAC-ORC- Fe^0 修复技术.GAC(granular activated carbon)指活性炭颗粒,ORC(oxygen-releasing compound)指释氧材料,通常是固体的过氧化物如过氧化镁(MgO_2)、过氧化钙(CaO_2)等,这些化合物能够与水反应产生氧气,加速地下水中污染物的生物降解过程^[59].该技术能使温度、压力以及二氧化碳的浓度保持稳定,且不易形成沉淀.当过多的溶解氧进入水体会引起微生物数量的急剧增多时,易发生反应单元的“生物堵塞”现象,而活性碳的存在可以阻止这一现象的发生,微生物附载在活性碳表面时会形成一层生物膜,

并通过不断吸收氧气来降解水中的有机物^[60].但该技术对释氧格栅的选择要求较高.

3 Fe^0 -PRB技术在含铀废水处理的应用展望

Fe^0 -PRB技术在含铀废水处理方面得到了研究与应用,但也存在许多缺陷与不足,制约了该技术的进一步发展和实际应用的推广.因此,对这些问题的研究与改进,将会成为 Fe^0 -PRB技术在含铀废水处理方面的研发重点.

1) Fe^0 -PRB技术的除铀机理.其作用机理是通过氧化还原形成难溶矿物,还是铀在零价铁墙样品中以U(VI)的形式被吸附在水合铁氧化物上面,又或者是其他作用机理,有待于进一步的深入研究.

2) 添加前置反应区^[69].pH值对于零价铁的修复速率也存在很大影响,实际上铀废石渗滤液与铀尾矿渗滤液中的酸性较高,有些矿山的含铀渗滤液的pH<2,这些渗滤液若直接进入 Fe^0 -PRB中势必影响其修复效率.因此可以考虑在PRB前端添加前置反应区,对铀尾矿渗滤液进行碱化处理.

3) Fe^0 -PRB在实际应用当中的安装设计问题.现阶段,针对反应单元的安装方法主要有:传统沟槽开挖法、沉箱式安装法、芯轴式安装法、连续式开挖安装;针对隔水墙的安装方法有:钢板桩和泥浆墙法^[61].但铀尾矿地区往往地质情况和地下水环境十分复杂,不存在一种适用于所有矿区的万能安装方法,因此必须加强对尾矿地区地质情况的勘察,在实际应用前要做大量的模拟实验,避免出现安装的 Fe^0 -PRB不适用于当地环境或无法长期有效运行的情况.

4) Fe^0 -PRB的反应介质问题.通过物理方法,添加分散剂和稳定剂及与其他材料复合,从而提高零价铁在水体中的反应性能、稳定性和流动性,使其更好地适用于复杂多变的地下水环境,更高效地处理成分复杂的污染物;以及反应介质饱和后的再生和循环利用,也将是今后的研发重点.

5) 合理的投融资方式和途径.只有选择合理的投融资体系才能将PRB技术的经济性和效益性发挥到极致.姜雪松^[70]提出应当建立以政府为主导,企业和居民为辅的地下水修复资金投融资模式,在引进 Fe^0 -PRB技术时也可以参考这种模式.

6) PRB产物的最终处理问题.随着PRB运行

时间的增长,其上富集了较高浓度的放射性等物质,一般可以采用固化处理,或者采用更加安全可靠的处理方法,也是还有待进一步的开发与研究。

总之,随着中国核工业的发展,对天然铀的开采力度会越来越大,铀尾矿地区的地下水修复问题不容忽视。Fe⁰-PRB克服了传统处理方法的许多缺点,能够长期有效运行,具有经济、高效等诸多优势,目前该技术在中国的应用尚处于起步阶段,需要广大科研工作者不断探索、改进其技术方法,以使Fe⁰-PRB技术早日实际应用于铀尾矿区,改善当地生态环境和地下水环境。

参考文献:

- [1] 周书葵,侯康龙,刘迎九,等.不同固定剂对铀尾矿库中铀稳定效果的试验研究[J].原子能科学技术,2018,52(4):583-589.
- [2] ZHOU S K, LIU Y J, JIANG H Y, et al. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by a novel chelating adsorbent functionalized with amine groups: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Environmental engineering science, 2018, 35(1):53-61.
- [3] 唐志坚,张平,左社强.低浓度含铀废水处理技术的研究进展[J].工业用水与废水,2003,34(4):9-12.
- [4] 赵素芬,史梦洁,安小刚,等.零价铁处理含铀废水的试验研究[J].工业水处理,2011,31(7):71-73.
- [5] 李乐乐,张卫民.渗透反应墙技术处理铀尾矿库渗漏水的研究现状[J].环境工程,2016,34(1):168-172.
- [6] PHILLIPS D H. Permeable reactive barriers: a sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries[J]. Desalination, 2009, 248(1):352-359.
- [7] FLURY B, FROMMER J, EGGENBERGER U, et al. Assessment of long-term performance and chromate reduction mechanisms in a field scale permeable reactive barrier[J]. Environmental science & technology, 2009, 43(17):6786-6792.
- [8] GIBERT O, CORTINA J L, PABLO J D, et al. Performance of a field-scale permeable reactive barrier based on organic substrate and zero-valent iron for in situ remediation of acid mine drainage[J]. Environmental science and pollution research international, 2013, 20(11):7854-7862.
- [9] 吕俊文,熊正为,杨勇.PRB技术处理铀水冶尾矿酸性渗滤水的可行性研究[J].怀化学院学报,2007,26(2):64-66.
- [10] 刘翔,唐翠梅,陆兆华,等.零价铁PRB技术在地下水原位修复中的研究进展[J].环境科学研究,2013,26(12):1309-1315.
- [11] 诸毅.污染地下水可渗透反应墙(PRB)修复技术及其应用设计[J].环境工程,2017,35(增刊2):484-488.
- [12] 郎印海,聂新华,贾永刚.零价铁渗透反应格栅原位修复地下水中氯代烃的应用及研究进展[J].土壤,2006,38(1):25-30.
- [13] 邓一荣,林挺,肖荣波,等.EKR-PRB耦合技术在污染场地修复中的应用研究进展[J].环境工程,2015,33(10):152-157.
- [14] 仓龙,周东美.场地环境污染的电动修复技术研究现状与趋势[J].环境监测管理与技术,2011,23(3):57-62.
- [15] 邱锦安,张澄博,李洪艺,等.PRB在地下水污染修复中的应用与研究进展[J].广东农业科学,2011,38(13):144-146.
- [16] 李小燕,刘义保,花明,等.纳米零价铁去除溶液中U(VI)的研究[J].核动力工程,2013,34(2):160-163.
- [17] 彭利群,张澄博,李洪艺,等.介质材料在可渗透反应墙中的应用进展[J].环境科学与管理,2011,36(10):47-52.
- [18] WILKIN R T, MCNEIL M S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage[J]. Chemosphere, 2003, 53(7):715-725.
- [19] 吴旭红,徐乐昌,魏广芝.用零价铁从含铀溶液中去铀的试验研究[J].湿法冶金,2014,33(5):389-393.
- [20] 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,2015,43(19):245-247.
- [21] 狄军贞,江富,朱志涛,等.Fe⁰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,2014,8(12):5111-5116.
- [22] 李志红,王广才,史浙明,等.渗透反应格栅技术综述:填充材料实验研究、修复技术实例和系统运行寿命[J].环境化学,2017,36(2):316-327.
- [23] STARR R C, CHERRY J A. In situ remediation of contaminated ground water: the funnel-and-gate system[J]. Ground water, 2010, 32(3):465-476.
- [24] 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.
- [25] JEEN S W, GILLHAM R W, PRZEPIORA A. Predictions of long-term performance of granular iron permeable reactive barriers: field-scale evaluation[J]. Journal of contaminant hydrology, 2011, 123(1):50-64.
- [26] 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,2012,12(4):58-63.
- [27] 熊雪萍,李福林,陈学群.地下水污染修复中的PRB技术研究[J].水科学与工程技术,2010(4):51-53.
- [28] 朱敬涛,韩志勇,魏相君,等.地下水原位治理的渗透性反应墙技术[J].环境科学与管理,2010,35(9):74-78.

- [29] 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.
- [30] LIU S J,JIANG B,HUANG G Q,et al.Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier[J].Water research,2006,40(18):3401-3408.
- [31] WICKRAMANAYAKE G B,GAVASKAR A R,CHEN A.Chemical oxidation and reactive barriers:remediation of chlorinated and recalcitrant compounds[C]//Proc of the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds,Monterey,California,May 22-25,2000.Columbus:Batelle Press,2000.
- [32] 崔海炜,孙继朝,向小平,等.PRB技术在地下水污染修复中的研究进展[J].地下水,2010,32(3):81-83.
- [33] 祁宝川,韩志勇,陈吉祥.PRB修复重金属污染地下水的反应介质研究进展[J].应用化工,2017,46(4):749-754.
- [34] 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.
- [35] MUELLER N C,BRAUN J,BRUNS J,et al.Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe [J]. Environmental science & pollution research international,2012,19(2):550-558.
- [36] O'HANNESIN S F,GILLHAM R W.Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs [J].Ground water,2010,36(1):164-170.
- [37] PHILLIPS D H,VAN N T,BASTIAENS L,et al.Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater [J]. Environmental science & technology,2010,44(10):3861-3869.
- [38] CANTRELL K J,KAPLAN D I,WIETSMA T W.Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater [J]. Journal of hazardous materials,1995,42(2):201-212.
- [39] PHILLIPS D H.Permeable reactive barriers:a sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries[J].Desalination,2009,248(1):352-359.
- [40] 邵小宇,王冬杰,盛国栋,等.零价铁去除U(VI)的作用机理及其影响因素[J].核化学与放射化学,2013,35(1):1-7.
- [41] 张纯,谢水波,周星火,等.用零价铁渗滤墙技术修复我国铀尾矿地下水的探讨[J].铀矿冶,2007,26(1):44-47.
- [42] WILKIN R T,SU C,FORD R G,et al.Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier [J]. Environmental science & technology,2005,39(12):4599-4605.
- [43] 杜浪,马雪,李玉香.零价铁和改性膨润土处置含铀废水的实验对比研究[J].环境科学与技术,2014,37(10):81-85.
- [44] GU B,LIANG L,DICKEY M J,et al.Reductive precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent iron [J]. Environmental science & technology,1998,32(21):3366-3373.
- [45] 刘振中,邓慧萍,詹健.零价铁在水处理技术中的研究现状及发展趋势[J].工业水处理,2007,27(10):13-16.
- [46] 李娜娜,朱育成.PRB技术在铀矿探采工程坑道涌水治理中的应用研究 [C]//中国核学会.中国核科学技术进展报告:第二卷.北京:中国原子能出版社,2011:62-67.
- [47] 陈迪云,张志强,占永革,等.零价铁去除含铀废水中的铀[J].广州大学学报(自然科学版),2012,11(4):84-89.
- [48] 曾华,郭亚丹,高柏,等.零价铁吸附-还原溶液中U(VI)的实验研究[J].铀矿地质,2015,31(5):536-540.
- [49] 曾华,高柏,赵素芬,等.零价铁去除堆浸采铀工艺废水中U(VI)的研究 [J].工业安全与环保,2015,41(11):23-25.
- [50] KLIMKOVA S,CERNIK M,LACINOVA L,et al.Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching [J].Chemosphere,2011,82(8):11-78.
- [51] 徐佳丽,李义连,景晨.纳米零价铁去除水溶液中低浓度U(VI)的试验研究[J].安全与环境工程,2014,21(6):70-73.
- [52] 万小岗,杨胜亚.纳米级零价铁处理含铀废水初步实验研究[J].工业水处理,2012,32(3):42-44.
- [53] 邱心泓,方战强.修饰型纳米零价铁降解有机卤化物的研究[J].化学进展,2010,22(2):291-297.
- [54] 高园园,周启星.纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望 [J].农业环境科学学报,2013,32(3):418-425.
- [55] 罗驹华,张振忠,张少明.包覆型纳米铁颗粒的制备新进展[J].科技通报,2006,22(4):557-561.
- [56] 王超,张振忠,江成军,等.不同分散剂对纳米铁粉分散性能的影响[J].铸造技术,2007,28(5):614-617.
- [57] 乐兰,王向宇,刘坤乾.纳米零价铁的强化改性及其对水污染治理最新研究进展[J].化学世界,2015,56(1):56-64.
- [58] 徐佳丽.蒙脱石负载纳米零价铁对水溶液中铀的去除研究[D].武汉:中国地质大学,2014:73-75.

(下转第36页)

移,最终第三道盾构井内支撑轴力最大。

5)由现场施工施工实际情况反馈,因为钢支撑内力变化较大,钢围檩变形情况较多,建议钢围檩安装时,钢围檩与围护桩之间填充一定要密实,确保钢支撑轴力不消失,避免事故发生。

参考文献:

- [1] 张玉荣.地铁产业为中国城市发展注入蓬勃动力[J].小康,2017(14):18-23.
- [2] 曲音昊.东北地区大学校园特色景观设计策略与方法研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [3] 刘杰,姚海林,任建喜.地铁车站基坑围护结构变形监测与数值模拟[J].岩土力学,2010,31(增刊2):456-461.
- [4] 潘隆武,张红波,吴从师.地铁车站基坑盾构井部分围护结构变形的模拟分析[J].中外公路,2012,32(5):208-212.
- [5] 万志辉,刘红艳,步艳洁.深基坑围护结构变形监测与数值模拟分析[J].施工技术,2015,44(7):83-86.
- [6] WANG J X, LIU X T, WU Y B, et al. Field experiment and numerical simulation of coupling non-Darcy flow caused by curtain and pumping well in foundation pit dewatering[J]. Journal of hydrology, 2017, 549: 277-293.
- [7] 黄明,刘新荣,张乃焯,等. Calculation of foundation pit deformation caused by deep excavation considering influence of loading and unloading[J]. Journal of central south university, 2017, 24(9): 2164-2171.
- [8] YANG X H, WU F W, CHEN T, et al. Analysis of monitoring results of a deep foundation pit with pile-anchor retaining structure[J]. Applied mechanics and materials, 2014, 580-583: 28-33.
- [9] YANG T. The simulation of foundation pit construction on basis of strength reduction method and the research on its stability[J]. Advanced materials research, 2014, 926-930: 699-702.
- (责任编辑:扶文静)
- (上接第8页)
- [59] LI Z J, WANG L, YUAN L Y, et al. Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 290: 26-33.
- [60] WANG X K, WANG X, ZHANG S, et al. Fabrication of Fe/Fe₃C@ porous carbon sheets from biomass and its application for simultaneous reduction and adsorption of uranium(VI) from solutions[J]. Inorganic chemistry frontiers, 2014, 1(8): 641-648.
- [61] SHENG G, SHAO X, LI Y, et al. Enhanced removal of Uranium(VI) by nanoscale zerovalent iron supported on Na-Bentonite and an investigation of mechanism[J]. Journal of physical chemistry A, 2014, 118(16): 2952-2958.
- [62] JING C, LI Y, CUI R, et al. Illite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of ²³⁸U from aqueous solution: characterization, reactivity and mechanism[J]. Journal of radioanalytical & nuclear chemistry, 2015, 304(2): 859-865.
- [63] 任蓉,马邕文,万金泉.包覆型纳米铁的制备及对氯酚类化合物的降解研究[J].工业水处理,2012,32(10):54-56.
- [64] 周忠诚,李松林,周晨,等.聚合物包覆纳米Fe的液相法制备与磁性能分析[J].中南大学学报(自然科学版),2013,44(5):1787-1790.
- [65] 高芳.PRB处理地下水中铀污染物的介质材料筛选及其效果研究[D].南昌:东华理工大学,2015:60-61.
- [66] 彭燕,陈迪云,张志强.零价铁-四钛酸钾晶须处理铀矿山废水[J].环境工程,2014,32(3):1-5.
- [67] 凌辉,唐振平,谢水波,等.铁负载膨润土对铀(VI)的吸附特性及机理研究[J].南华大学学报(自然科学版),2014,28(3):26-32.
- [68] 周泉宇,谭凯旋,曾晟,等.硫酸盐还原菌和零价铁协同处理含铀废水[J].原子能科学技术,2009,43(9):808-812.
- [69] 纪冬丽.电动-渗透性反应格栅联合修复砷污染土壤效能与机理研究[D].北京:中国地质大学,2016:96-97.
- [70] 姜雪松,王玲.我国地下水修复与保护融资方式理论分析[J].合作经济与科技,2009(7):80-82.
- (责任编辑:扶文静)