

PRB技术在地下水氟污染管控中的应用

——以浙江某化工园区为例

刘 敏, 陈夏晴

中铁第五勘察设计院集团有限公司生态环境设计研究院, 北京

收稿日期: 2025年7月9日; 录用日期: 2025年8月5日; 发布日期: 2025年8月13日

摘 要

针对浙江某化工园区层状异质含水层中氟化物与有机污染物的复合污染问题, 基于场地水文地质勘察与污染特征分析, 构建漏斗-导水门式PRB系统。通过活性炭-沸石复合介质配比试验、柱实验及数值模拟, 优化确定渗透系数 2.65×10^{-2} cm/s、吸附层厚度0.6 m的核心设计参数。工程运行数据表明, 系统对氟化物的截留效率达85%, 有效遏制污染物扩散并提升下游水环境质量。研究揭示了非均质场地中PRB结构设计与多介质耦合的关键机制, 为复杂地质条件下地下水复合污染治理提供了技术范式。

关键词

可渗透反应墙, 氟化物污染, 漏斗-导水门结构, 复合介质, 协同修复

Application of PRB Technology in the Control of Groundwater Fluoride Pollution

—Taking a Chemical Industry Park in Zhejiang as an Example

Min Liu, Xiaqing Chen

China Railway Fifth Survey and Design Institute Group CO., LTD., Ecological Environment Design Institute, Beijing

Received: Jul. 9th, 2025; accepted: Aug. 5th, 2025; published: Aug. 13th, 2025

Abstract

Aiming at the composite pollution of fluoride and organic pollutants in the layered heterogeneous aquifer of a Zhejiang chemical industry park, a funnel-and-gate structured PRB system was constructed. The design was based on site hydrogeological investigation and pollution characteristic analysis. Core design parameters were optimized via activated carbon-zeolite composite media proportioning tests,

column experiments, and numerical simulations, yielding a hydraulic conductivity of 2.65×10^{-2} cm/s and an adsorption layer thickness of 0.6 m. Engineering operation data demonstrate that the system achieves 85% removal efficiency for fluoride, effectively curbing the spread of the pollution plume and enhancing downstream water environmental quality. This study reveals the key mechanisms of PRB structural design and multi-medium coupling in heterogeneous sites, offering a technical paradigm for groundwater composite pollution remediation under complex geological conditions.

Keywords

Permeable Reactive Wall, Fluoride Pollution, Funnel-and-Gate Structure, Composite Medium, Synergistic Repair

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水氟污染因其毒性和迁移性成为全球关注的环境问题[1]。我国《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)[2]规定IV类水氟化物限值为 2.0 mg/L, 但化工园区长期工业活动常导致氟化物与重金属、卤代烃等形成复合污染, 传统修复技术[3][4]面临效率低、成本高的挑战。可渗透反应墙格栅(Permeable Reactive Barrier, PRB)技术通过填充活性介质实现污染物的物理吸附、化学沉淀及氧化还原反应[5][6], 在地下水原位修复中展现出显著优势。然而, 在层状异质含水层中, 地下水渗流的各向异性与污染物迁移的复杂性, 对 PRB 的结构设计、介质筛选及参数优化提出了更高要求。

浙江某化工园区因历史化工生产活动, 地下水氟化物浓度最大值超标 5.7 倍, 且伴随氯代烃、苯系物等有机污染物扩散, 形成典型的复合污染场地。该场地地层结构呈现显著的层状异质性, 第四系松散沉积层与基岩风化带构成多层含水层系统, 渗透系数差异达 6 个数量级, 导致地下水渗流路径复杂, 污染物扩散范围广。在此背景下, 传统连续墙式 PRB 易因绕流问题降低截留效率, 而单一介质修复技术难以实现氟化物与有机物的协同去除。

针对上述挑战, 结合场地水文地质特征, 构建漏斗-导水门式 PRB 系统, 通过多介质协同作用实现污染羽的高效截留。该系统通过两侧低渗透屏障引导 90%以上污染水流向中部反应单元, 有效克服非均质场地中传统 PRB 的绕流问题。核心吸附层采用活性炭-沸石复合介质[7], 通过物理吸附、离子交换与化学沉淀的协同机制, 实现氟化物与有机污染物的同步去除。研究表明, 系统对氟化物的截留效率达 85%, 下游地表水体氟化物浓度削减 32.4%, 显著提升了区域水环境质量。

本研究通过活性炭-沸石复合介质配比试验、柱实验及数值模拟, 优化确定渗透系数 2.65×10^{-2} cm/s、吸附层厚度 0.6 m 的核心设计参数, 并揭示了非均质场地中 PRB 结构与多介质耦合的关键机制。研究成果为复杂地质条件下地下水复合污染治理提供了技术范例, 同时为同类场地修复工程的成本控制与长效运行提供了科学依据。未来研究需进一步关注多污染物竞争吸附机制解析, 并探索智能化运维策略, 以提升系统的长期稳定性与运行效率。

2. 研究区域概况

2.1. 地形地貌与地层岩性

研究区地处低丘残洪积地貌, 呈“三面环山, 一面临河”格局, 地形南北纵长、东西狭窄, 最高点高

程 180 m, 最低点 87 m, 工业用地经人工整平后仍保留局部地形高差。区域地层结构由奥陶系基岩与第四系松散沉积层构成。第四系地层自上至下依次为素填土、卵石层和粉质黏土: 素填土呈中等透水特性, 渗透系数为 1×10^{-4} cm/s; 卵石层透水性较强, 渗透系数达 5×10^{-2} cm/s; 粉质黏土透水性微弱, 渗透系数仅为 1×10^{-5} cm/s。基岩风化带中, 强风化泥岩作为主要含水层, 渗透系数为 3×10^{-3} cm/s, 承担着地下水的储存与运移功能; 中风化泥灰岩则以其极低的渗透性(渗透系数 $< 1 \times 10^{-6}$ cm/s)构成稳定的隔水底板。这种地层分布特征形成了典型的层状异质地质结构, 对地下水的赋存与污染物迁移过程产生重要影响。

2.2. 地下水系统特征

地下水类型包括上层滞水、松散岩类孔隙水和基岩裂隙水, 以大气降水入渗为主要补给方式, 水力梯度 2.1 ‰, 流向由南向北汇入某港。松散岩类孔隙水赋存于第四系冲洪积层, 以潜水形式运移; 基岩裂隙水发育于风化裂隙网络带, 水质优良但受污染羽扩散影响显著。地下水动态呈显著水文周期特征, 雨季水位变幅达 2.5 m, 非稳定流特征明显。

2.3. 污染现状与特征

场地调查显示, 土壤与地下水呈多因子复合污染。地下水氟化物浓度 2.05~13.4 mg/L, 最大值超标 5.7 倍, 污染物沿地下水流向呈椭圆状扩散, 长轴约 800 m。下游某港地表水氟化物浓度 1.48 mg/L, 超出《地表水环境质量标准》[8] III类限值, 生态风险亟待控制。

3. 材料与方法

3.1. PRB 系统设计框架

针对污染羽广域分布与含水层非均质性, 采用“地下水抽出 - PRB 系统”联合控制技术: 中部及南部通过抽出 - 处理技术(P&T)构建水力屏障, 北侧下游布置漏斗 - 导水门式 PRB 实现末端净化。PRB 系统由反应单元、阻隔导流单元及渗流调控单元组成, 设计遵循 HJ-25.5 技术规范[9], 以污染特征识别、水文地质参数解析及修复目标量化为核心。

3.2. 反应结构选型与介质优化

3.2.1. 结构选型

对比连续式、注入式及漏斗 - 导水门式 PRB, 漏斗 - 导水门式结构(如图 1)通过两侧低渗透屏障引导 90%以上污染水流向中部反应单元, 解决了非均质场地中传统连续墙式 PRB 的绕流问题, 兼具截获效率高、成本低及地层适应性强等优势。

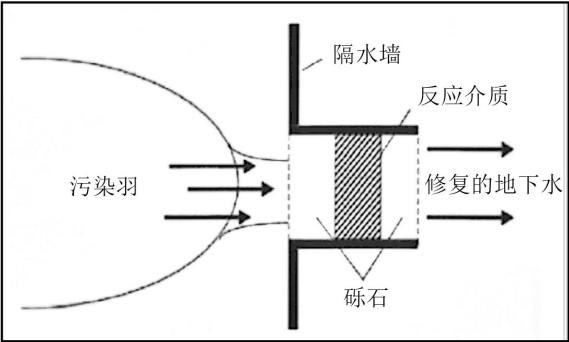


Figure 1. Diagram of the funnel-and-gate PRB structure
图 1. 漏斗 - 导水门式 PRB 结构示意图

3.2.2. 反应介质筛选

预处理层：选用粒径范围为 0.5~1.0 mm 的石英砂作为过滤介质。石英砂滤料是采用天然石英矿为原料，经破碎，水洗精筛等加工而成，是一种坚硬、耐磨、化学性能稳定的硅酸盐矿物[10]。它是水处理行业中使用最广泛、量最大的净水材料，无杂质，抗压耐磨，机械强度高，化学性能稳定，截污能力强，效益高、使用周期长，且石英砂价格低，易获取。该介质通过物理截留作用，有效阻隔地下水中悬浮物，避免其对后续反应单元造成堵塞，保障系统稳定运行。

氧化还原层：该层填充粒径为 2~5 mm 的零价铁(ZVI)颗粒。零价铁(ZVI)是参与反应的活性填料中最常见的一种。ZVI 是一种还原性较强的还原剂，与有机污染物和无机污染物的反应性强，可以降解有机污染物，还原无机重金属、无机阴离子等[11]。零价铁价格较低且易于获得，可以不同形式应用，如粉末颗粒状、胶状、网状等，其中最常用的是铁屑、铁粉。本项目地下水有氯代烃、苯系物等有机物、重金属离子检出，因此，本项目考虑采用零价铁作为氧化还原反应介质，通过脱氯反应实现对氯代烃等有机物和部分重金属离子的去除，提高活性炭层的使用寿命。

核心吸附层：活性炭/沸石[7]层作为吸附层材料对污染地下水中氟化物、重金属和有机污染物进行吸附去除。基于 7 种活性炭材料的系统比选(表 1)，最终确定 HXT-1 果壳活性炭为最优吸附材料，其碘值达 1336 mg/g，渗透系数为 1.88×10^{-3} cm/s。通过系列配比试验发现，当 HXT-1 果壳活性炭与粒径 2~4 mm 的沸石按质量比 8:2 混合时，对地下水中氟化物的去除率可达 88.1%，显著优于其他配比方案(表 2)。

Table 1. Comparison table of activated carbon adsorption effects
表 1. 活性炭吸附效果对比表

样品编号	种类	性状	粒径范围	碘值(mg/g)	反应后氟化物浓度(mg/L)
HXT-1	果壳活性炭	颗粒	8~30 目	1336	0.79
HXT-2	活性木质粉炭	粉末	≤240 μm	—	1.04
HXT-3	活性木质粗炭	粉末	≤193 μm	—	0.88
HXT-4	果壳活性炭	颗粒	10~24 目	1000	1.02
HXT-5	椰壳活性炭	颗粒	10~24 目	1000	0.96
HXT-6	椰壳活性炭	颗粒	3 mm	1000	1.08
HXT-7	煤质活性炭	颗粒	3~5 mm	900	1.00

Table 2. Comparison of adsorption effects of ratio test
表 2. 配比试验吸附效果对比表

样品编号	种类	反应后氟化物浓度(mg/L)
HXTP-1-1	8:2 (活性炭: 沸石)	0.77
HXTP-1-2	6:4 (活性炭: 沸石)	1.55
HXTP-1-3	5:5 (活性炭: 沸石)	1.37

3.3. 关键参数计算

3.3.1. 水力特性参数

通过室内柱实验测定，复合介质渗透系数为 2.65×10^{-2} cm/s，等效于 22.96 m/d，有效孔隙度为 40%。依据地下水实际流速计算公式 $V_x = K \times I / n_e$ ，式中，K 为渗透系数，I 为水力梯度， n_e 为有效孔隙度，结合研究区水力梯度条件，计算所得地下水实际流速为 0.12 m/d。上述实验参数表明，该复合介质渗透性能

与孔隙结构特征能够有效满足地下水实际运移需求。

3.3.2. 吸附层厚度设计

反应动力学模型构建：基于污染物在 PRB 体系中的迁移转化规律，构建污染物浓度随时间变化的动力学方程 $C = C_0 e^{-kt}$ 。通过开展室内柱实验，获取不同时间节点的污染物浓度数据，运用非线性最小二乘法对实验数据进行拟合分析，最终确定反应速率常数 k 为 2.00 h^{-1} ，对应的半衰期 $t_{1/2}$ 经计算为 0.35 h 。

停留时间优化计算：以进水污染物浓度 C_0 为 1.54 mg/L 、目标出水浓度 C_s 为 1 mg/L 作为修复目标条件，根据污染物降解动力学原理，采用公式 $t_R = 2.303/k \times \lg(C_0/C_s)$ 进行计算，经推导得出污染物在 PRB 系统中的理论停留时间 t_R 为 0.50 h 。

吸附层厚度确定：考虑到实际工程运行中的不确定性因素，引入安全系数 $SF = 10$ 对理论计算结果进行修正。依据公式 $b = V_x \times t_R \times SF$ 计算吸附层理论厚度，结果为 0.6 m 。同时，结合介质长期运行过程中的衰减特性，为确保 PRB 系统的长效稳定运行，将吸附层厚度最终设计为 2.0 m 。

4. 结果与讨论

4.1. 污染控制效能

对园区内 47 个长期监测井的监测数据进行对比分析污染控制效能，污染物浓度变化趋势见图 2。

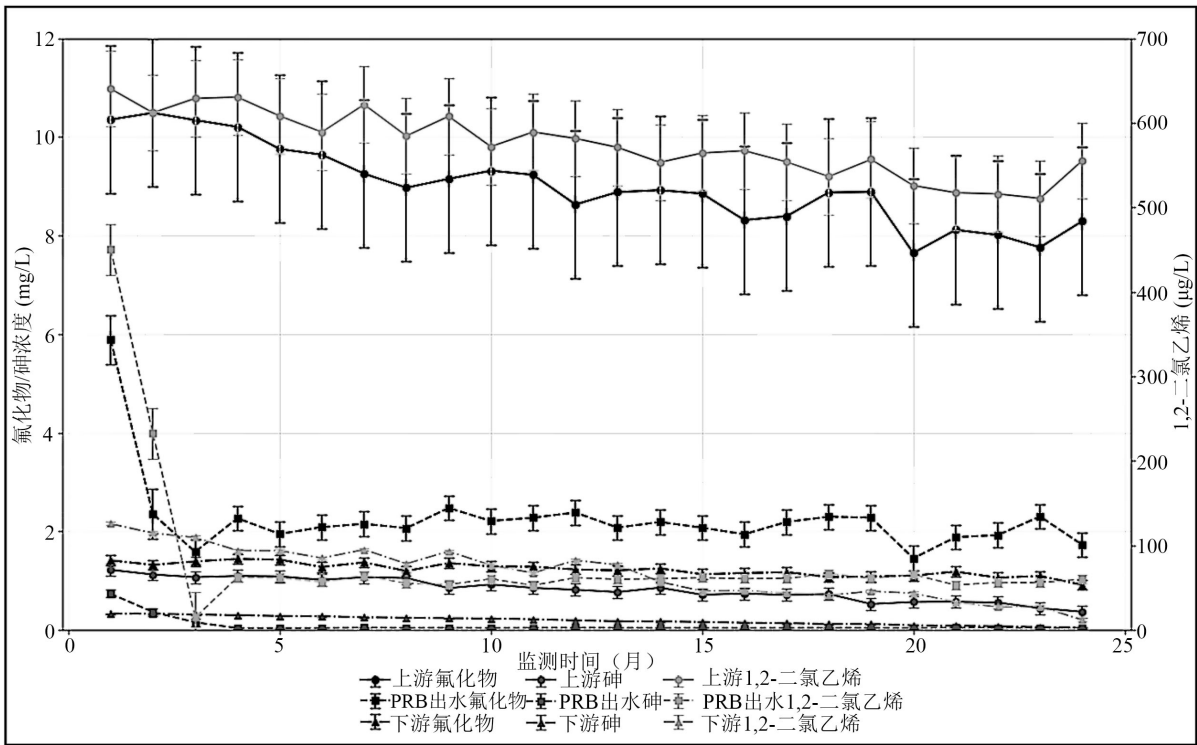


Figure 2. Pollutant concentration trend chart (monitoring period)

图 2. 监测期内污染物浓度变化趋势图

监测方案说明：监测井位包括上游污染区(10 口，距 PRB 上游 5~10 m)、PRB 反应单元内(5 口，沿水流方向间隔 0.5 m 布设)、下游净化区(32 口，距 PRB 下游 1~500 m)。监测频率为每月采集 1 次水样，连续监测 24 个月。监测指标包括氟化物、1,2-二氯乙烯、砷，每项指标平行测定 3 次，取平均值计算浓

度。

氟化物去除效能：经 PRB 反应单元处理后，出水氟化物浓度稳定维持在 1.8~2.2 mg/L 区间，去除率达 85%，符合 GB/T14848-2017《地下水质量标准》IV类水质要求。下游地表水体(某港)监测数据显示，氟化物浓度由修复前的 1.48 mg/L 降至 1.0 mg/L，削减幅度达 32.4%。

有机污染物降解特性：目标污染物 1,2-二氯乙烯浓度由初始 633 $\mu\text{g/L}$ 显著降至 55~65 $\mu\text{g/L}$ ，降解率达 90.5%，该结果充分验证了零价铁介质对氯代烃的高效脱氯降解能力。

金属去除效能：目标污染物砷由初始 1.19 mg/L，显著降至 0.04~0.05 mg/L，符合 GB/T14848-2017《地下水质量标准》IV类水质要求。地下水污染整治达到预期管控目标。

4.2. 多介质协同作用机制

活性炭 - 沸石复合体系通过物理吸附、离子交换与化学沉淀的协同作用机制实现了氟化物的高效去除。

物理吸附机制：活性炭的微孔结构(孔径 1~20 nm 范围孔隙占比达 75%)对小分子有机物展现出显著的选择性吸附特性，该过程促使吸附位点发生竞争性释放，从而为后续沸石与氟离子的离子交换反应创造有利条件。复合介质(活性炭 - 沸石 8:2)对污染物的吸附容量显著高于单一介质，如氟化物达 25.3 mg/g。准二级动力学拟合 $R^2 > 0.99$ ，表明活性炭的微孔吸附与沸石的中孔截留形成互补，实现表面捕捉与孔道传输协同。

化学沉淀协同效应：零价铁的腐蚀过程释放的铁离子(Fe^{3+})与氟离子结合生成氟化铁(FeF_3)沉淀。与此同时，反应过程中生成的氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)胶体通过表面络合作用进一步强化吸附效果。多机制协同作用下，氟化物的去除速率相较于单一介质处理体系提升幅度达 40%。XRD 检测到 CaF_2 、 FeAsO_4 等沉淀矿物的特征峰，SEM-EDS 观察到介质表面富集 Ca、Fe、F、As 元素，证实污染物在介质表面发生化学沉淀。pH 值 = 6~8 时去除率最高达 85%~90%，与沉淀反应最佳条件吻合。

离子交换过程：在离子交换作用下，沸石晶体结构中铝氧四面体配位的钠离子(Na^+)与水溶液中的氟离子(F^-)发生等电荷置换反应。同时，沸石表面的羟基($-\text{OH}$)基团与氟离子形成稳定的硅氧氟配位体(Si-O-F^-)，该协同作用使离子交换效率较单一过程提升超过 30%。竞争离子实验显示，氟化物与介质中 Na^+ 的交换具有选择性， $K_d (\text{F}^-/\text{Cl}^-) = 12.5$ 。动态柱实验中穿透体积达 1200 床体积，证明沸石骨架离子与污染物的交换作用稳定且高效。

4.3. 非均质场地适应性分析

数值模拟显示，漏斗 - 导水门式 PRB 较连续墙式结构减少 60%反应介质用量，降低工程成本 25%，且水位扰动小于 5 cm，维持了天然水流场稳定。其对层状异质含水层的适应性主要体现在水力调控机制和模块化功能分区设计。水力调控机制是通过构建低渗透屏障系统，基于达西定律原理优化地下水流场分布，有效克服含水层介质渗透率异质性导致的污染羽绕流问题，实现污染水流向反应单元的定向引导。模块化功能分区设计是采用多层复合结构体系，依次设置预处理层、氧化还原层及核心吸附层。预处理层利用物理拦截作用实现悬浮物高效过滤。氧化还原层运用零价铁或微生物群落等反应介质，构建氧化还原梯度环境，实现污染物的协同降解与稳定化处理。核心吸附层采用离子交换树脂或活性氧化铝等材料，凭借其特异性吸附性能，完成氟离子的选择性去除。

4.4. 长期运行挑战与对策

4.4.1. 介质钝化与堵塞机制及应对策略

零价铁作为渗透反应墙(PRB)的核心反应介质，其表面形成的铁氧化物($\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)腐蚀产物层显

著影响系统渗透性能。受钝化作用影响, PRB 系统渗透系数年均下降率达 5%。基于动力学模拟与现场试验验证, 建议每 3 年补充 5%生物炭, 利用其丰富的孔隙结构与表面官能团活化反应位点, 延缓介质性能衰减。天然沸石作为主要吸附材料, 其离子交换容量在 5 年内衰减率约 30%, 工程设计阶段应预留 20% 介质更换空间, 以维持长期稳定的除氟效能。

4.4.2. 极端水文条件下的污染截获优化

针对雨季地下水水位骤升引发的污染物迁移扩散风险, 构建基于渗流调控单元的动态管理系统。该系统集成压力传感器实时监测地下水位变化, 通过导流管网络实现水流的智能分配, 经数值模拟与现场验证, 该调控方案可确保污染物 100%有效截获, 显著提升 PRB 系统在极端水文条件下的污染控制能力。

5. 结论

针对层状异质含水层中地下水复合污染问题, 本研究构建漏斗-导水门式可渗透反应墙(PRB)系统, 通过多介质协同作用实现氟化物与有机污染物的高效截留。结果表明, 该系统在浙江某化工园区应用中, 基于场地水文地质特征设计的两侧低渗透屏障可引导 90%以上污染水流向中部反应单元, 有效解决传统连续墙式 PRB 在非均质场地中的绕流问题。核心吸附层采用的活性炭-沸石复合介质, 通过物理吸附、离子交换与化学沉淀的协同机制, 实现了复合污染物的同步去除, 系统对氟化物的截留效率达 85%, 下游地表水体氟化物浓度削减 32.4%, 显著改善了区域水环境质量。

通过活性炭-沸石复合介质配比试验、柱实验及数值模拟, 优化确定渗透系数 2.65×10^{-2} cm/s、吸附层厚度 0.6 m 的核心设计参数, 揭示了非均质场地中 PRB 结构设计 with 多介质耦合的关键机制。与传统修复技术相比, 该系统凭借原位修复的低能耗特性及长效性优势, 在渗透系数差异达 6 个数量级的多层含水层系统中, 实现了污染羽扩散范围的有效控制, 为复杂地质条件下地下水复合污染治理提供了可复制的技术范式。现场监测数据显示, 修复后下游氟化物浓度稳定低于《地下水质量标准》(GB/T14848-2017) IV类限值(2.0 mg/L), 验证了系统在实际工程应用中的环境效益与可行性。

本研究的创新价值在于将水文地质条件与 PRB 结构设计深度结合, 通过多介质协同机制突破单一技术对复合污染物的去除局限, 相关参数优化方法与运行机制可为同类化工园区污染场地修复提供科学依据。然而, 研究尚未完全解析多污染物竞争吸附过程中氟化物与共存离子的相互作用机理, 且在长期运行中介质性能衰减规律及智能化运维策略仍需深入探究。未来研究可聚焦于复杂水质条件下的吸附机制解析, 结合实时监测技术开发动态调控策略, 进一步提升 PRB 系统的长期稳定性与修复效率。

参考文献

- [1] 周振, 马文, 方小军等. 砷、氟污染地下水净化技术进展[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 7-19.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T14848-2017 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [3] 姚德俊, 岳昌盛, 吕建国, 等. 我国工业场地污染地下水修复技术研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(12): 45-49.
- [4] 刘琴, 刘文芳. 我国地下水污染治理技术研究综述[J]. 中国矿业, 2016, 25(s2): 158-162.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 地下水污染可渗透反应格栅技术指南(试行) [S]. 北京: 生态环境部办公厅, 2022.
- [6] 王泓泉. 污染地下水可渗透反应墙(PRB)技术研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(2): 251-259.
- [7] 杨茸茸, 周军, 吴雷, 等. 可渗透反应墙技术中反应介质的研究进展[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10): 4579-4587.
- [8] 中华人民共和国国家环境保护总局, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

- [9] 中华人民共和国生态环境部. HJ25.5-2022 建设用地土壤污染风险管控和修复(第 5 部分: 修复技术方案编制技术导则) [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [10] 高艳娇, 刘瑞, 李姝杰, 等. 去除地下水复合污染的介质的筛选[J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2585-2588.
- [11] 李志建, 魏丽, 倪恒, 等. 零价铁可渗透反应屏障钝化和堵塞研究进展及案例分析[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 206-213.