



组合材料应用于可渗透反应墙技术的研究进展

李 亮^{1,2}, 徐 建^{1,2}

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042;

2. 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 江苏南京 210042)

[摘要] 因暴露于农业和工矿业等来源的各类污染物, 地下水资源受到严重威胁。可渗透反应墙(Permeable reactive barrier, PRB)是一种地下水污染原位修复的创新技术, 该技术的关键在于选取适宜的墙体反应介质, 如广泛研究的零价铁(ZVI)、碳材料、沸石等。介绍了 PRB 技术的原理、介质材料类型与选取所需考虑的因素; 回顾了含铁、含碳和含硅(矿物)组合材料应用于 PRB 修复地下水污染的研究进展, 并聚焦了批量实验和柱试验中目标污染物的去除效果及作用机理。通过固定、表面修饰与混合等方式, 组合材料在一定程度上可解决 ZVI 的聚集或表面钝化现象, 并新增作用机制以助力污染物的去除; 通过改性或混合等形式, 组合材料还可增强含碳或含硅(矿物)材料对某些特定污染物的去除性能。最后, 还展望了未来 PRB 技术中组合材料的开发和应用方向, 以期研发长效和环境友好型 PRB 反应介质提供参考。

[关键词] 地下水污染; 可渗透反应墙; 组合材料; 修复

[中图分类号] X523 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0053-08

Research progress of combined materials applied in permeable reaction barrier technology

LI Liang^{1,2}, XU Jian^{1,2}

(1. *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China;*

2. *State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China*)

Abstract: Groundwater resources has been under serious threat due to their exposure to contaminants emanating from a variety of sources including agriculture, industries, and mines. Permeable reactive barrier (PRB) is an innovative technology for in-situ remediation of contaminated groundwater, the key of which is the choice of suitable reactive materials, such as widely applied zero valent iron (ZVI), carbon materials and zeolite. In this paper, the principle of PRB, types of reactive materials, and factors influencing the choice of reactive media, were introduced. Recent findings of combined materials containing iron, carbon and silicon (minerals) applied in PRB for the remediation of groundwater were reviewed, and the removal efficiency and mechanism of target pollutants in batch and column experiments were highlighted. Aggregation and passivation of ZVI could be solved to some extent in the combined materials by fixation, surface modification or mixing, and new interaction mechanisms might be introduced to facilitate the removal of pollutants. By means of modification or combination, removal potential of carbon- or silicon (minerals)-containing materials for specific pollutants could be enhanced. Finally, the future development and application of combined materials in PRB technology were prospected, collating references for development of long-term efficient and environmentally friendly PRB reactive materials.

Key words: groundwater contamination; permeable reactive barrier; combined materials; remediation

因暴露于农业和工矿业等来源的各类污染物, 地下水资源质量已受到严重威胁。抽提处理(Pump

and treat, P&T)是传统的地下水污染修复技术, 但该技术不仅价格高昂, 而且难以实现污染物的完全清

除^[1]。因此,许多研究聚焦于新型可持续地下水修复技术的开发与应用^[2]。其中,可渗透反应墙(Permeable reactive barrier, PRB)是一种地下水污染原位修复的创新技术^[3]。

PRB技术由美国环保署于1982年首次提出,但直到20世纪90年代初才得到深入研究^[4]。美国环保署发行的《污染物修复PRB技术》^[5]与州际技术和管理委员会(ITRC)^[6]明确了PRB技术的定义:PRB技术是一种以原位可渗透墙体作为修复主体的地下水修复技术,借助地下水天然水力梯度和使用特定反应介质,通过物理、化学和生物降解等方法,去除地下水中的有机物和无机物等污染物质,使污染组分转化为环境可接受的形式,从而达到阻隔和修复地下水污染的目的。PRB技术对多种目标污染物(如苯系物、石油烃、氯代烃与重金属等)具有良好的处理效果,适用于潜水含水层。

PRB技术的关键在于针对地下水目标污染物(单一或复合污染物)选取适宜的墙体反应介质材料。基于介质材料的变化,工程实践中PRB技术大致可分为2000年以前以传统零价铁(ZVI)作为反应介质的PRB阶段和2000年以后以复合材料作为反应介质的PRB阶段^[7]。从首次将ZVI运用于PRB技术并获得发明专利至今,ZVI仍是国内外大多数PRB装置中最常见的反应介质;而其他材料仍处于实验室模拟研究或中试阶段,如活性炭(AC)、生物炭(BC)、无机矿物和黏土等,未能大规模运用于地下水修复工程实践。鉴于此,研发经济长效绿色的反应介质材料是PRB技术发展与推广的核心。

1 PRB反应介质概述

污染物的去除过程主要发生在PRB反应介质填充区域内,一些反应介质通过物理接触方式实现污染物的去除,另一些则是通过改变处理区域内的生物地球化学过程,从而促进污染物固定或(生物)降解。PRB技术去除地下水中污染物的示意图见图1。

PRB反应介质材料的选取通常需要考虑下列因素^[8]:(1)污染物类型(无机或有机物)、浓度以及去除机理(吸附、沉淀或生物降解);(2)含水层的水文地质和生物地球化学条件;(3)对环境/健康的影响;(4)机械稳定性(材料随时间推移保持水力传导性和反应性的能力);(5)材料的来源和成本。当某种材

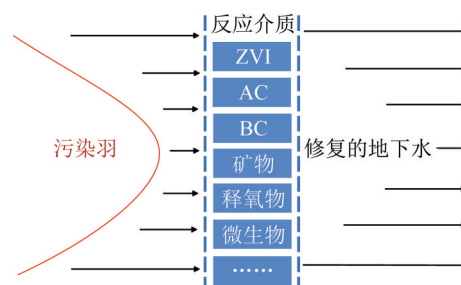


图1 PRB技术去除地下水中污染物示意

Fig. 1 Schematic diagram of pollutants removal in groundwater by PRB technology

料被用作反应介质时,重要的是评估该材料对目标污染物的去除效率和动力学(反应性)、使用寿命、水力传导性,以及与污染物相互作用时释放有毒有害副产物的潜在可能,其中首要关注的是污染物的去除效果和速率。PRB技术运用于工程实践时,运行周期较长,为此,介质材料的机械稳定性和经济性也需要重点关注。目前多类材料被选作PRB技术的反应介质材料,其中ZVI最为频繁,而AC、BC、沸石、泥炭、木屑和释氧化合物等材料也得到使用和评估,不过大多数反应介质材料存在价格较高、获取困难或仅对某类污染物有效等局限^[8]。鉴于此,寻找更为合适和更具经济效益的材料,有助于拓宽PRB技术可处理污染物的范围,提升处理效果,增加其现场实践的应用前景^[9]。

2 组合材料在PRB技术中的应用

PRB技术的早期研究常使用单一材料作为反应介质,但单一材料在使用中存在一定的不足之处。表1列举了部分PRB反应介质的优缺点与应用场景^[10]。

表1 PRB反应介质的优缺点与应用场景

Table 1 Advantages, disadvantages and application scenarios of PRB reactive materials

反应介质	优点	缺点	应用场景
ZVI	比表面积大、还原性强、可吸附和氧化(ZVI表面的氧化铁)污染物	易团聚或钝化、粒径小易导致堵塞	还原环境、低水压工况;最优条件为接近中性或微酸性的环境
碳质材料	比表面积大、多孔结构、官能团丰富、表面带电荷、可吸附和络合污染物	制备成本高、处理效率有限、机械强度弱	各种水力工况、低浓度污染物
矿物材料	多孔结构、机械强度高、成本低、可维持水力传导率吸附;可与污染物发生离子交换(沸石)、沉淀(羟基磷灰石)、酸中和(石灰石)反应	处理效率有限、化学组分复杂、潜在二次污染、回收困难	各种水力工况、低浓度污染物、酸性条件

实际污染场地修复中,复合污染物是常态。对于复合污染物的处理与反应材料长效性问题,单一材料难以较好地解决。鉴于此,研究人员尝试选用组合材料,有针对性地克服单一材料的缺点,如改善渗透性、降低使用成本、提高和加快去除率等,为现场实践中增强墙体的长效性提供参考和借鉴。

目前组合材料应用于PRB修复地下水污染的研究多针对特定污染物,开展静态批量实验和动态填充柱试验,重点关注污染物的去除效果和速率,为后续实际运用提供有效参数和建议。

2.1 含铁组合材料

PRB技术的实验室研究和现场实践中,使用最为频繁的反应介质为ZVI。ZVI具有 -440 mV 的高还原电位,在大多数PRB系统中主要充当还原剂,而污染物的去除效率取决于铁的粒径和比表面积以及含水层的地球化学条件。ZVI可处理的污染物包括氯代烃^[11-12]、重金属^[13]、类金属^[14]、放射性核素^[15]、无机盐^[16]和农药^[17]等。

国内外的工程案例表明,ZVI-PRB系统对氯代烃、苯系物和石油烃等污染物的去除取得了比较理想的效果。不过,由于水力失效、pH敏感性、去除率降低和成本高等因素,ZVI-PRB系统的性能随时间推移而下降。ZVI-PRB系统面临的主要挑战之一便是pH逐步升高使得ZVI表面因铁(氢)氧化物沉积而钝化^[18]。为此,研究人员希望通过对ZVI进行固定、表面修饰以及与其他材料结合等方式来尽可能延长ZVI-PRB系统的修复性能。

S. TASHARROFI等^[19]研究得出,钠基沸石-nZVI组合材料对重金属Cd展现出很好的去除性能,Cd吸附量可达 20.6 mg/g ,钠基沸石可提供大量特定离子交换位点用作nZVI的稳定剂,以防止其聚集并进一步浸出。Yuling ZHANG等^[20]通过柱试验探究了柱撑膨润土与ZVI的组合是否能增强Cr(VI)的去除效果并延长铁基PRB的寿命,结果表明,柱撑膨润土吸附和ZVI还原的协同作用使得Cr(VI)去除率提升,且组合材料的应用使得铁表面较少发生沉淀,从而有助于延长反应介质的使用寿命。

nZVI表面添加其他金属,如Pd^[21]、Ni^[22]和Ag^[23]等,可提高nZVI的氧化还原电势并降低其聚集性。O. ELJAMAL等^[24]通过填充柱试验考察了以双金属nZVI/Cu组合材料作为PRB反应介质去除地下水

中磷元素的性能,结果表明,表面掺杂Cu对nZVI具有抗聚集作用,且相较于nZVI,nZVI/Cu组合材料的除磷性能提高了2.2倍。

黄铁矿(FeS_2)是地球上最常见的硫化铁矿物种类,其作为微生物还原硫酸盐的主要产物,广泛分布于厌氧环境中^[25]。与ZVI不同, FeS_2 与某些氧化剂(如 O_2 和 Fe^{3+})的反应伴随着 H^+ 的生成,这一特性使其可以补偿ZVI与某些污染物反应过程中消耗的 H^+ 。Ying LÜ等^[26]开展的柱试验证实 FeS_2 和ZVI之间的协同作用使得ZVI/ FeS_2 组合材料对Cr(VI)的去除率远高于单一ZVI或 FeS_2 ; FeS_2 与 Fe^{3+} [Cr(VI)还原过程中产生]的反应使得再生的 Fe^{2+} 具有更高的反应性,而且 FeS_2 还可抑制pH上升,阻止表面钝化。

ZVI-PRB系统中添加 MnO_2 有助于减轻ZVI的钝化、提升表面活性、增强ZVI表面的电子转移,从而延长PRB系统的寿命。Guihua DONG等^[27]的研究进一步证实,相比单一介质ZVI,在以ZVI- MnO_2 组合材料作为介质的柱试验中,四环素的降解率提高约20%,且至少持续了一个月。这是因为在ZVI- MnO_2 PRB系统中, MnO_2 可加速 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化,并与 Fe^{3+} 结合以降解四环素,该过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)扮演了关键角色。

Qiang ZENG等^[28]选用含有天然黑云母的矿物合成了一种新型 $\text{SiO}_2/\text{nano-FeC}_2\text{O}_4$ 组合材料,批量实验表明该组合材料适用于宽pH(6~10)范围,柱试验证实碱性条件下该组合材料是修复地下水Cr(VI)污染的理想材料,其去除Cr(VI)的机理涉及还原、沉淀和表面络合等作用。

ZVI-PRB系统中碳质材料的引入是组合材料研究的主要方向之一。Dandan HUANG等^[29]开展了铸铁和AC组合系统去除Cr(VI)的柱试验,组合材料对Cr(VI)的去除率高于单一材料,组合材料质量比为1:1时Cr(VI)的去除量为 3.806 mg/g ,且没有二次污染。Tiehong SONG等^[30]比较了颗粒活性炭(GAC)、ZVI和两者组合对三氯乙烯(TCE)的去除效率,静态吸附条件下,GAC/ZVI组合材料对TCE的去除率(90%)高于椰壳GAC(55.2%)和ZVI(68.3%);动态条件下,GAC/ZVI组合材料于 25 mL/min 流速下能达到超过85%的TCE去除率。Ji YANG等^[31]使用二甲基二氯硅烷对GAC改性以改善其表面疏水性,并将改性后的GAC与ZVI一同用作PRB介质材料以去除2,4-二氯苯酚(2,4-

DCP), 结果表明, 改性 GAC/ZVI 对 2,4-DCP 的吸附性能提升 20%, 脱氯作用更为有效。Ruozhu HE 等^[32]测试了负载 Fe 的 BC 去除水中 As(V) 的有效性, Fe 的负载增强了 BC 对 As(V) 的吸附性能(吸附量 6.80 mg/g), 而未改性 BC 的吸附量为 0.017 mg/g; 复合材料对 As(V) 的吸附机理包括通过表面孔隙和含氧官能团的化学吸附、静电吸引, 以及生成砷酸铁的化学沉淀作用。M. LAWRENKO 等^[33]将木质素和磁铁矿混合后于 900 °C 热解, 成功制得负载 ZVI 的大孔碳材料, 柱试验和模拟结果表明, BC/ZVI 可通过吸附和降解作用去除 TCE。

组合材料在一定程度上能解决 ZVI 聚集或表面钝化问题, 从而维持其修复性能, 而且其他材料的引入也可新增作用机制以助力污染物的去除。近些年的研究多针对地下水中特定污染物而制备开发组合材料, 而其对复合污染物的去除效果仍有待评估。

2.2 其他组合材料

2.2.1 含碳组合材料

AC 已广泛应用于有机污染物如苯酚、苯系物(BTEX)和氯代溶剂等^[34-36]的去除, 还可有效去除重金属^[37-38]。AC 作为 PRB 技术早期阶段的一类常用材料, 主要通过吸附作用去除污染物, 但易受 pH 影响。此外, AC 性能还受地下水组分的潜在影响, 如天然有机质可能会与污染物竞争结合吸附位点, 导致 AC 吸附量下降。基于此, 当 AC 用作 PRB 反应介质时, 需要充分掌握应用场地的水文地质状况。

关于 AC 组合材料的制备开发, 大多数研究聚焦于阐明 AC/Fe 组合材料对于各类污染物的去除行为和作用机理。Yulong WANG 等^[39]则关注了 MnO_2/AC 组合材料对 As 的去除效果, 批量吸附实验结果表明, pH=4.0 条件下, MnO_2/AC 组合材料对 As(V) 和 As(III) 的最大吸附量分别为 13.30、12.56 mg/g; XPS 分析发现, MnO_2/AC 组合材料表面近 93.3% 的 As(III) 被氧化为 As(V); 该组合材料促进了地下水中亚砷酸盐的去除和氧化, 在地下水砷污染去除方面具有较好的应用前景。

另一类碳质材料 BC, 是由各类生物质于较低热解温度和缺氧条件下烧制而得。原始 BC 具有比表面积大和孔结构丰富的特点, 已应用于环境中重金属^[40]和有机污染物^[41]的修复。不过, BC 通常在较低的热解温度(<700 °C)下制得, 且其对污染物的去除能力主要取决于其吸附性能, 在地下水修复应用中面临一些挑战。鉴于此, 研究人员希望通过不同方

法对 BC 进行改性以增强其性能, 如碱处理、紫外线改性、将 BC 与其他功能材料组合以形成 BC 组合物等。而这当中, BC/Fe 组合材料得到了广泛开发并进行了相应的地下水污染修复研究。

另有一些研究致力于制备开发 BC 与其他物质的组合材料以提供更多潜在的 PRB 反应介质。Shaobo LIU 等^[42]研究了磁性壳聚糖/BC 组合材料对 As(V) 的吸附效果, 结果表明, 改性后的组合材料对 As(V) 的吸附性能明显增强, 其与 As(V) 的相互作用包括静电吸引和吸附。Jianguo WANG 等^[43]探讨了铜改性柚皮生物炭(La-BC)吸附地下水中氟化物的性能和机理, 与初始 BC 相比, La-BC 具有较强的阴离子交换能力, 从而显著提高了吸附性能; La-BC 可有效去除 pH=5.2 的实际地下水中的氟化物, 其中 NO_3^- 通过阴离子交换作用对氟化物的吸附贡献最大。Ruihong MENG 等^[44]分别对玉米秸秆进行 Cs(I)、Zn(II) 和 Zr(IV) 预处理后制得离子交换能力增强和比表面积增大的改性生物炭 Cs-BC、Zn-BC 和 Zr-BC, 并关注其对地下水中钒(V)的去除效果, Cs-BC、Zn-BC 和 Zr-BC 对钒(V)的吸附量分别为 41.07、28.46、23.84 mg/g; Cs-BC 和 Zr-BC 对钒(V)的吸附机理为离子交换, 而 Zn-BC 主要通过表面沉淀和静电吸引发挥作用; Zn-BC(4 g/L)对实际受污染地下水中钒(V)的去除率达到 100%。

2.2.2 含硅(矿物)组合材料

沸石是具有笼状结构的铝硅酸盐矿物, 因其阳离子交换量(CEC)高和比表面积大而常被用作 PRB 反应介质, 以期去除地下水中的重金属和有机污染物^[45-48]。通过阳离子交换作用, 沸石可有效去除多种重金属。不过, 在强酸性条件下, 沸石结构或遭破坏或因 H^+ 占优而排斥重金属离子, 导致其对重金属的去除性能减弱。F. OBIRI-NYARKO 等^[49]通过柱试验评估了沸石和堆肥-沸石混合物从酸性(pH=2.4)水溶液中去除 Pb^{2+} 的有效性, 结果表明, 堆肥-沸石混合物去除 Pb^{2+} 和缓冲酸性溶液 pH 的能力均优于单独沸石, 二者对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 0.151 mg/g 和 0.097 mg/g; Pb^{2+} 主要通过离子交换和吸附作用被去除。沸石还可通过离子交换进行金属改性, 其中阳离子对含氧阴离子具有亲和力。A. MEDINA-RAMIREZ 等^[50]使用氯化亚铁对沸石表面进行化学处理以增强其对亚砷酸盐的吸附性能, 研究提出使用粉煤灰制备的铁改性沸石有可能成为去除地下水中 As(III) 的绿色且低成本的替代方案。

天然沸石通常具有较大的粒径,适宜用作反应介质,但其低有机碳含量的性质限制了其对有机污染物的吸附去除性能。为此,M. WOŁOWIEC等^[51]开展了沸石和经表面活性剂修饰的沸石对挥发性有机物(VOCs)和多环芳烃(PAHs)的去除实验,十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)修饰的沸石对BTEX、蒽和萘的吸附性能有所提升,作用机理包括VOCs和PAHs溶解进入表面活性剂有机层和有机溶液在沸石孔结构中的渗透。氯硅烷包裹的铵基沸石被证实具有良好的甲苯吸附、养分释放和再生能力,成为一类有前景的材料,可应用于PRB以增强原位生物修复^[52]。

黏土矿物适用于对重金属污染的修复,得益于其CEC高、表面积大、成本低廉和来源丰富的特点,而且其处置不会对环境造成不利影响。Fei WANG等^[53]研究发现,经十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)修饰的膨润土对Cr(VI)的吸附量(1.962 mg/g)比天然膨润土(0.101 mg/g)高约19倍。壳聚糖-黏土组合材料近年来因可生物降解、成本低、环境友好、吸

附性能优和机械稳定性增强等优点而受到关注^[54-55],J. J. YEE等^[56]在膨润土表面负载壳聚糖并用于PRB系统以处理受砷酸盐污染的地下水,FT-IR表征结果显示,壳聚糖富含的羟基和氨基官能团参与了As(V)的吸附。

黏土矿物如蒙脱石,对某些有机污染物(硝基芳香物^[57]、四环素^[58]和染料^[59]等)展现出一定的截留能力,还可通过无机^[60]、有机^[61]和无机-有机改性增强其对有机物的去除性能,但近些年关于黏土矿物组合材料用作PRB反应介质以修复地下水有机污染的文献报道较少。考虑到黏土矿物的低渗透性,通常需要掺杂其他材料(如石英砂)以改善其水力传导性,这也在一定程度上限制了黏土矿物在PRB系统的应用前景。

PRB作为一种地下水污染原位修复技术,拥有广阔的应用前景。静态批量和动态填充柱试验表明,多种组合材料对地下水中特定污染物展现出良好的去除效果(表2),为后续组合材料在现场工程实践中的应用提供了理论依据和数据支撑。

表2 应用于PRB修复地下水污染的组合材料
Table 2 Combined materials in PRB for the remediation of contaminated groundwater

组合材料	污染物	去除效果	作用机理	参考文献
钠基沸石-nZVI	Cd	Cd吸附量20.6 mg/g	吸附	[19]
柱撑膨润土-ZVI	Cr(VI)	柱撑膨润土和ZVI等比例均匀混合时,Cr(VI)去除率为100%维持了近100孔体积	还原、吸附、沉淀	[20]
Cu/nZVI	磷	相较于nZVI,Cu/nZVI的除磷性能提升2.2倍	吸附、共沉淀	[24]
含铁材料 黄铁矿-ZVI	Cr(VI)	黄铁矿与ZVI均匀混合时,Cr(VI)去除率可保持90%以上(50-100孔体积),高于ZVI(约30孔体积)	还原、共沉淀	[26]
MnO ₂ /ZVI	四环素	相比单一ZVI,MnO ₂ /ZVI对四环素的去除率提高约20%	降解	[27]
SiO ₂ /nano-FeC ₂ O ₄	Cr(VI)	90 min后,Cr(VI)去除率为95.45%	还原、沉淀、表面络合	[28]
活性炭/铸铁	Cr(VI)	Cr(VI)去除量为3.806 mg/g	还原、吸附、沉淀	[29]
ZVI/GAC	TCE	静态实验中TCE去除率为90%	还原、吸附	[30]
ZVI/二甲基二氯硅烷-GAC	2,4-DCP	相比GAC,改性GAC/ZVI对2,4-DCP的吸附量提升20%	还原、吸附	[31]
含碳材料 Fe-BC	As	Fe-BC对As(V)的吸附量为6.80 mg/g;未改性BC为0.017 mg/g	吸附、静电吸引、沉淀	[32]
ZVI/BC	TCE	在快流速和慢流速下,ZVI/BC对TCE的去除率分别为96%和99%	吸附、还原	[33]
MnO ₂ /AC	As	MnO ₂ /AC对As(V)和As(III)的最大吸附量分别为13.30、12.56 mg/g	吸附、氧化	[39]
磁性壳聚糖/BC	As	25 °C,磁性壳聚糖/BC对As(V)最大吸附量为14.928 mg/g	静电吸引、吸附	[42]
La-BC	氟化物	25 °C,pH=6.5,La-BC对氟化物的最大吸附量为19.86 mg/g	吸附、离子交换	[43]
Cs-BC,Zn-BC和Zr-BC	钒(V)	Cs-BC,Zn-BC和Zr-BC对钒(V)的吸附量分别为41.07、28.46、23.84 mg/g	离子交换、沉淀、静电吸引	[44]
堆肥-沸石	Pb(II)	堆肥-沸石对Pb(II)的最大吸附量为0.151 mg/g;单一沸石为0.097 mg/g	离子交换、吸附	[49]
Fe ²⁺ -沸石	As(III)	35 °C,Fe ²⁺ -沸石对As(III)的最大吸附量为15.64 mg/g	吸附	[50]
含硅(矿物)材料 HDTMA-沸石	VOCs和PAHs	HDTMA-沸石对二甲苯的吸附量为6.82 mg/g,对二苯并[a,h]蒽的吸附量为0.65 mg/g	溶解、渗透	[51]
氯硅烷-铵基沸石	甲苯	氯硅烷-铵基沸石对甲苯的吸附量为9.355 μmol/g	吸附	[52]
CTMAB-膨润土	Cr(VI)	CTMAB-膨润土对Cr(VI)的吸附量为1.962 mg/g;天然膨润土为0.101 mg/g	吸附	[53]
壳聚糖-膨润土	As(V)	壳聚糖-膨润土对As(V)的最大吸附量为1.47 mg/g	吸附	[56]

3 展望

组合材料应用于 PRB 修复地下水污染的研究, 未来可从以下方向开展:

(1) 含铁、含碳或含硅(矿物)组合材料对单一或某类污染物展现出很强的去除性能, 但实际污染地下水中存在多种不同类型的污染物, 该状况下组合材料是否能达到修复效果需要进一步考察和评估。

(2) 污染场地含水层状况存在差异(如 pH、离子强度和溶解性有机质等), 这在一定程度上会影响反应介质与污染物间的相互作用, 后续研究可以细致阐明各类因素的影响, 为 PRB 运行提供数据支撑与参考。

(3) 为维持或增强含铁、含碳和含硅(矿物)材料的反应活性, 同时保证引入的其他材料成本低廉、制备简单且能提供额外的去除能力, 需要持续研究以优化组合材料。

(4) 已有研究着眼于将各类固体废弃物(如煤渣、水泥窑粉尘和污泥等)作为前体材料的反应介质用于 PRB 技术, 以实现资源循环利用, 未来可开发更多基于废弃物的反应介质组合材料并运用于工程实践。

参考文献

- [1] BLOWES D W, PTACEK C J, JAMBOR J L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3348-3357.
- [2] HENDERSON A D, DEMOND A H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review [J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(4): 401-423.
- [3] U. S. EPA. Field applications of in-situ remediation technologies: Permeable reactive barriers [R]. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 2002.
- [4] 赵勇胜. 地下水污染场地污染的控制与修复 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2007, 37(2): 303-310.
ZHAO Yongsheng. Groundwater pollution control and remediation [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2007, 37(2): 303-310.
- [5] POWELL R M, BLOWES D W, GILLHAM R W, et al. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation [R]. Washington D. C.: U. S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1998.
- [6] Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC). Permeable reactive barrier: Lessons learned/new directions [R]. Washington, D. C.: Permeable Reactive Barriers Team, 2005.
- [7] 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.
LIU Fei, CHEN Liang, WANG Guangcai, et al. Permeable reactive barrier for groundwater pollution remediation: An overview [J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(8): 863-877.
- [8] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA S J, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 243-259.
- [9] GOLAB A N, PETERSON M A, INDRARATNA B. Selection of potential reactive materials for a permeable reactive barrier for remediating acidic groundwater in acid sulphate soil terrains [J]. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 2006, 39(2): 209-223.
- [10] SONG Jiangmin, HUANG Guanxing, HAN Dongya, et al. A review of reactive media within permeable reactive barriers for the removal of heavy metal (loid)s in groundwater: Current status and future prospects [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128644.
- [11] XIN Jia, FAN Shufen, YUAN Mengjiao, et al. Effects of co-existing nitrate on TCE removal by mZVI under different pollution load scenarios: Kinetics, electron efficiency and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137111.
- [12] VOGAN J L, FOCHT R M, CLARK D K, et al. Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 68(1/2): 97-108.
- [13] LI Meiqi, MU Yi, SHANG Huan, et al. Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr(VI) removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118364.
- [14] RASHID U S, SAINI-EIDUKAT B, BEZBARUAH A N. Modeling arsenic removal by nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(2): 1-7.
- [15] ISHAG A, LI Ying, ZHANG Ning, et al. Environmental application of emerging zero-valent iron-based materials on removal of radionuclides from the wastewater: A review [J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109855.
- [16] WESTERHOFF P, JAMES J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1818-1830.
- [17] SAYLES G D, YOU Guanrong, WANG Maoxiu, et al. DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3448-3454.
- [18] GUAN Xiaohong, SUN Yuankui, QIN Hejie, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. *Water Research*, 2015, 75: 224-248.
- [19] TASHARROFI S, ROUZITALAB Z, MAKLA VANY D M, et al. Adsorption of cadmium using modified zeolite-supported nanoscale

- zero-valent iron composites as a reactive material for PRBs [J]. Science of the Total Environment, 2020, 736: 139570.
- [20] ZHANG Yuling, LI Yimin, LI Jianfa, et al. Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185/186: 243-249.
- [21] HOU Xiaolu, CHEN Xi, BI Shiyin, et al. Catalytic degradation of TCE by a PVDF membrane with Pd-coated nanoscale zero-valent iron reductant [J]. Science of the Total Environment, 2020, 702: 135030.
- [22] ZHU Fang, WU Yuanyuan, LIANG Yukun, et al. Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activated by BC@nZVI/Ni [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124276.
- [23] ZAHEER Z, AL-ASFAR A, AAZAM E S. Adsorption of methyl red on biogenic Ag@Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 283: 287-298.
- [24] ELJAMAL O, THOMPSON I P, MAAMOUN I, et al. Investigating the design parameters for a permeable reactive barrier consisting of nanoscale zero-valent iron and bimetallic iron/copper for phosphate removal [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 112144.
- [25] PICARD A, GARTMAN A, CLARKE D R, et al. Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2018, 220: 367-384.
- [26] LÜ Ying, LI Zhanfeng, LI Jianfa, et al. Synergetic effect of pyrite on Cr(VI) removal by zero valent iron in column experiments: An investigation of mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 522-529.
- [27] DONG Guihua, HUANG Lihui, WU Xueyuan, et al. Effect and mechanism analysis of MnO₂ on permeable reactive barrier (PRB) system for the removal of tetracycline [J]. Chemosphere, 2018, 193: 702-710.
- [28] ZENG Qiang, HUANG Yongji, HUANG Leiming, et al. Efficient removal of hexavalent chromium in a wide pH range by composite of SiO₂ supported nano ferrous oxalate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123209.
- [29] HUANG Dandan, WANG Guangcai, SHI Zheming, et al. Removal of hexavalent chromium in natural groundwater using activated carbon and cast iron combined system [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 165: 667-676.
- [30] SONG Tiehong, GAO Yanjiao. Removal of trichloroethylene (TCE) from groundwater by GAC and ZVI [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(31/32/33): 5990-5994.
- [31] YANG Ji, CAO Limei, GUO Rui, et al. Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2,4-dichlorophenol in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/2/3): 782-787.
- [32] HE Ruozhu, PENG Zhongya, LÜ Honghong, et al. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal [J]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 1177-1186.
- [33] LAWRIENKO M, WANG Zhuangji, HORTON R, et al. Macroporous carbon supported zerovalent iron for remediation of trichloroethylene [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(2): 1586-1593.
- [34] KUMAR A, JENA H M. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 137: 1246-1259.
- [35] ANJUM H, JOHARI K, GNANASUNDARAM N, et al. Impact of surface modification on adsorptive removal of BTX onto activated carbon [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 280: 238-251.
- [36] KRASNOVA T A, BELYAEVA O V, GORELKINA A K, et al. Trichloroethylene adsorption from aqueous solutions by activated carbons [J]. Carbon Letters, 2020, 30(3): 281-287.
- [37] 阙金涛, 刘传彝, 王敬阳, 等. 光核桃壳活性炭对 Cr(VI) 的吸附机理探究 [J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 76-80.
- KAN Jintao, LIU Chuanben, WANG Jingyang, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium with activated carbon of *Prunus mira* shell [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 76-80.
- [38] KYZAS G Z, BOMIS G, KOSHELEVA R I, et al. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 91-97.
- [39] WANG Yulong, LIU Hupeng, WANG Shaofeng, et al. Simultaneous removal and oxidation of arsenic from water by δ -MnO₂ modified activated carbon [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 94: 147-160.
- [40] 康彩艳, 李秋燕, 刘金玉, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd²⁺ 的吸附影响 [J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 68-72.
- KANG Caiyan, LI Qiuyan, LIU Jinyu, et al. Effect of biochar at different pyrolysis temperatures on the adsorption of Cd²⁺ [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 68-72.
- [41] DAI Yingjie, ZHANG Naixin, XING Chuanming, et al. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review [J]. Chemosphere, 2019, 223: 12-27.
- [42] LIU Shaobo, HUANG Binyan, CHAI Liyuan, et al. Enhancement of As(V) adsorption from aqueous solution by a magnetic chitosan/biochar composite [J]. RSC Advances, 2017, 7(18): 10891-10900.
- [43] WANG Jianguo, CHEN Nan, FENG Chuanping, et al. Performance and mechanism of fluoride adsorption from groundwater by lanthanum-modified pomelo peel biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(16): 15326-15335.
- [44] MENG Ruihong, CHEN Tan, ZHANG Yaxin, et al. Development,

- modification, and application of low-cost and available biochar derived from corn straw for the removal of vanadium (V) from aqueous solution and real contaminated groundwater [J]. RSC Advances, 2018, 8(38): 21480–21494.
- [45] VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ N, NUIĆ I, UGRINA M, et al. Evaluation of natural zeolite as a material for permeable reactive barrier for remediation of zinc-contaminated groundwater based on column study [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, 229(11): 1–14.
- [46] ZHANG Yunhui, JIN Fei, SHEN Zhengtao, et al. Kinetic and equilibrium modelling of MTBE (methyl tert-butyl ether) adsorption on ZSM-5 zeolite: Batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 347: 461–469.
- [47] ZHANG Yunhui, JIN Fei, SHEN Zhengtao, et al. Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration [J]. Chemosphere, 2019, 220: 422–431.
- [48] VAEZHIR A, BAYANLOU M B, AHMADNEZHAD Z, et al. Remediation of BTEX plume in a continuous flow model using zeolite-PRB [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 230: 103604.
- [49] OBIRI-NYARKO F, KWIATKOWSKA-MALINA J, MALINA G, et al. Assessment of zeolite and compost-zeolite mixture as permeable reactive materials for the removal of lead from a model acidic groundwater [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 229: 103597.
- [50] MEDINA-RAMIREZ A, GAMERO-MELO P, RUIZ-CAMACHO B, et al. Adsorption of aqueous As(III) in presence of coexisting ions by a green Fe-modified W zeolite [J]. Water, 2019, 11(2): 281.
- [51] WOŁOWIEC M, MUIR B, ZIEBA K, et al. Experimental study on the removal of VOCs and PAHs by zeolites and surfactant-modified zeolites [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(8): 8803–8812.
- [52] MA Junchao, STEVENS G W, MUMFORD K A. The performance of diphenyldichlorosilane coated ammonium exchange zeolite and its application in the combination of adsorption and biodegradation of hydrocarbon contaminated ground water [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 415–423.
- [53] WANG Fei, XU Wangqi, XU Zhaochen, et al. CTMAB-modified bentonite-based PRB in remediating Cr(VI) contaminated groundwater [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(1): 1–11.
- [54] WANG Li, WANG Aiqin. Adsorption behaviors of Congo red on the N, O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 143(1/2/3): 43–50.
- [55] FUTALAN C M, YANG J H, PHATAI P, et al. Fixed-bed adsorption of copper from aqueous media using chitosan-coated bentonite, chitosan-coated sand, and chitosan-coated kaolinite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(20): 24659–24670.
- [56] YEE J J, ARIDA C V J, FUTALAN C M, et al. Treatment of contaminated groundwater via arsenate removal using chitosan-coated bentonite [J]. Molecules, 2019, 24(13): 2464.
- [57] LI Liang, SHENG G D. Cation-group interaction as the predominant force for adsorption of substituted dinitrobenzenes by smectite clays [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(23): 24223–24234.
- [58] CHEN Ning, HUANG Meiyang, LIU Cun, et al. Transformation of tetracyclines induced by Fe(III)-bearing smectite clays under anoxic dark conditions [J]. Water Research, 2019, 165: 114997.
- [59] TEEPAKAKORN A P, BUREEKAWE S, OGAWA M. Adsorption-induced dye stability of cationic dyes on clay nanosheets [J]. Langmuir, 2018, 34(46): 14069–14075.
- [60] YAN Feng, SPYROU K, THOMOU E, et al. Smectite clay pillared with copper complexed polyhedral oligosilsesquioxane for adsorption of chloridazon and its metabolites [J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(2): 424–436.
- [61] DURÁN E, BUENO S, HERMOSÍN M C, et al. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water [J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 743–751.
-
- [作者简介] 李亮(1988—), 助理研究员。E-mail: liliang198808@126.com。通讯作者: 徐建, 副研究员。E-mail: xujian@nies.org。
- [收稿日期] 2022-10-19(修改稿)