

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.02.2016082201

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.

LI Zhihong, WANG Guangcai, SHI Zheming, et al. Review of permeable reactive barrier technology: The experimental study of filling materials, the example of remediation technology, and the longevity of the system[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2): 316-327.

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*

李志红^{1**} 王广才^{1,2} 史浙明^{1,3} 刘 菲¹ 康 飞¹ 徐芳斐¹ 黄丹丹¹

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京, 100083; 2. 生物地质与环境地质国家重点实验室, 中国地质大学(北京), 北京, 100083; 3. 地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 中国地质大学(北京), 北京, 100083)

摘 要 渗透反应格栅(PRB)相对于传统的抽出处理技术是一种新兴的原位处理技术,在大多数情况下,它的运行不依靠外部力量或能源的输入,而是应用原位的地下水流来带动污染物与反应材料接触,最终将污染物去除.本文以地下水中六价铬(Cr(VI))去除为例,总结了 PRB 材料筛选过程;介绍了部分 PRB 场地应用实例,包括不同材料、结构类型、尺寸和 PRB 处理目标污染物的效果,及以零价铁(Fe^0)为填充介质的 PRB 寿命研究现状. Fe^0 是实际场地 PRB 和实验室 PRB 材料研究中应用最广的材料.维持渗透反应墙的活性和渗透性能,是 PRB 能长期有效运行的重要条件.详细了解反应墙对污染物的去除机理,对于评价 PRB 的长期运行效果至关重要.

关键词 PRB, PRB 修复技术实例, 六价铬去除材料, 零价铁 PRB 寿命.

Review of permeable reactive barrier technology: The experimental study of filling materials, the example of remediation technology, and the longevity of the system

LI Zhihong^{1**} WANG Guangcai^{1,2} SHI Zheming^{1,3} LIU Fei¹
KANG Fei¹ XU Fangfei¹ HUANG Dandan¹

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China;
2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China;
3. MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Evolution, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China)

Abstract: Permeable reactive barrier (PRB) is a burgeoning technology compared with the traditional pump-treat technology. In most cases, it removes the pollutant by relying on the groundwater flow to drive the contact of pollutants with the reactive materials without the input of external force and energy. Using Cr(VI) removed in groundwater as an example, this paper summarized the selection process of the filling material, described some PRB applications including the materials, structure type, size and the treatment efficiency, and discussed the current situation of the longevity of Fe^0 -PRB. Zero valence iron is the most common material used in the experimental research and field project. It is significant to maintain the activity and permeability of the PRB. The

2016 年 8 月 22 日收稿(Received: August 22, 2016).

* 中国地质调查局地质调查项目(121201012000150009)资助.

Supported by Geological Survey Project of China Geological Survey (121201012000150009).

** 通讯联系人, Tel: 18810548306, E-mail: lzh19880611@126.com

Corresponding author, Tel: 18810548306, E-mail: lzh19880611@126.com

understanding of removal mechanism of the contaminant is essential to evaluate the long-time running effectiveness of PRB.

Keywords:PRB, examples of remediation technology, removal materials of Cr (VI) , longevity of PRB.

渗透反应格栅(PRB)是一种原位修复地下水的新技术,具有经济、便捷等特点.大量研究表明,渗透反应格栅可以有效去除重金属和氯代烃等污染物.根据美国环保局的定义,“PRB 是一个填充有活性反应介质的被动反应区,当污染地下水通过时污染物能被降解或固定.污染物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”.反应区中含有吸附剂、氧化还原剂、固定金属的络(螯)合剂、营养物或其它试剂.

PRB 的反应类型主要包括吸附、沉淀、氧化还原和生物降解^[1],因此 PRB 可以分为(1)吸附反应格栅,介质为吸附剂,如沸石、活性炭、铁的氢氧化物、黏土矿物等;(2)化学沉淀反应格栅,介质为沉淀剂(如羟基磷酸盐、CaCO₃等),可使水中的微量金属产生沉淀;(3)氧化还原反应格栅,介质为还原剂,目前主要集中于 Fe⁰、Fe(II) 矿物及双金属;(4)生物降解反应格栅,主要用于有机物的降解,降解过程有两种,一种是加入释氧材料(如 MgO₂、CaO₂等固态过氧化物)使有机污染物产生好氧降解,另一种是使有机物产生厌氧降解^[2].目前,对于前两种的研究较少,大部分集中于后两种的研究.

PRB 一般安装在地下含水层,垂直于地下水流方向,防止污染羽状体扩散,随着污染地下水流经此反应设施,污染物浓度降低.按结构类型不同,PRB 可分为隔水漏斗-导水门式、连续墙式、注射井结构处理带式及反应单元被动收集式,如图 1 所示.连续反应墙和注射井结构处理带式 PRB,适用于地下水污染羽状体较小的情况,墙体必须囊括整个羽状体的宽度和深度;隔水漏斗-导水门和反应单元被动收集式 PRB,适用于污染羽较宽的场地,引导地下水流进入导水门或反应单元,将水流汇聚后再通过渗透反应介质进行处理.

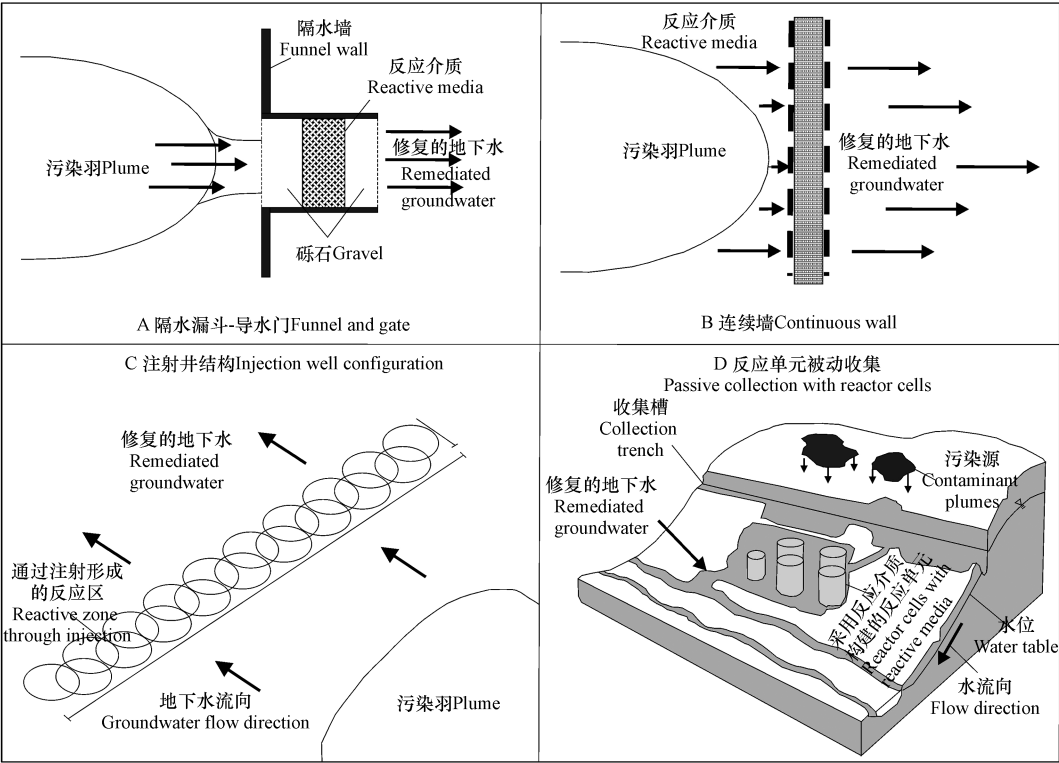


图 1 PRB 结构类型(引自 ITRC^[3],2005)

Fig.1 Types of PRB structure (Cited from ITRC^[3],2005)

PRB 是一个有效的地下水污染修复技术,尤其对工业和采矿场地有效,它可以在很少的维护条件

下长期运行^[4].在过去的几十年里 PRB 技术迅速地从室内实验研究发展到场地安装应用.

本文旨在介绍 PRB 反应材料的筛选过程(以 Cr(VI) 的去除材料的筛选为例);总结已有 PRB 场地应用实例,了解各 PRB 处理目标的污染物、材料、结构类型、尺寸及运行效果等以及 Fe⁰-PRB 寿命问题的研究现状.为实际场地 PRB 设计提供参考.

1 PRB 材料筛选 (Selection of PRB materials)

PRB 修复技术整个工程包括:场地评价,反应墙设计,安装,土壤处理及后续监测和维护^[5].场地评价包括:污染物的种类、污染物的分布、含水层结构、地下水流速和岩土工程条件的调查评价,并最后确定场地是否适合应用 PRB 技术.反应墙的设计包括:确定用于修复场地污染物的材料,确定污染物去除的反应速率或半衰期,确定墙的位置、布局 and 尺寸,分析 PRB 寿命情况,提出监测方案,最后预算费用^[6].其中筛选出最佳去除目标污染物的反应材料,确定反应速率以及研究分析 PRB 的寿命情况,为主要的室内研究工作.

PRB 中不同的反应材料可用来处理不同的地下水污染物,针对特定的污染物需要通过室内实验来选定材料.反应墙中的材料取决于污染物的类型,活性材料的选择是可渗透反应墙修复效果良好与否的关键.一般而言,活性材料应该具有以下特征:(1)对污染物吸附或降解能力强;(2)地下水环境中保持稳定,抗腐蚀性好;(3)活性保持时间长;(4)环境相容性好,反应介质不能导致有害副产品进入地下水^[7].

通常先通过批实验从一系列的反应和吸附材料中筛选出最好的反应材料,然后通过柱实验模拟 PRB 的修复过程,研究影响 PRB 长期运行的因素.本文以地下水中 Cr(VI) 的去除研究为例,阐述地下水中 Cr(VI) 去除材料的研究现状.

1.1 批实验

研究人员通常通过室内实验来选定去除某种污染物的材料.实验室研究表明 PRB 可以修复大量的无机污染物,包括 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Te、U、V、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻ 等^[8].

Cr(VI) 是一种化学致癌物,针对将其从地下水去除的研究已非常广泛.可用于去除地下水中六价铬的材料,不一定可用在六价铬的 PRB 修复技术中.用于 PRB 填充的材料必须具有相对强的渗透性,需为固体,即要能有效地与目标污染物反应,又要不溶于水,能长期保留在原地,且产物对环境无害^[9],比如绿泥石和木溜油对六价铬有很好的去除效果,但是由于其较低的渗透性不能作为 PRB 的填充材料^[10].

目前,去除水中 Cr(VI) 的活性材料研究较多的有:Fe⁰、纳米铁、含铁材料、沸石、活性炭等,其中以 Fe⁰ 的研究和应用最多.

(1) 零价铁 Fe⁰ 是典型的 PRB 材料,据报道,到 2004 年为止,60% 的 PRB 都含有 Fe⁰.Fe⁰ 具有很高的还原电势,达 -440 mV.在大部分 PRB 中 Fe⁰ 充当还原剂,污染物的去除速率主要取决于材料粒径和比表面积,通常所用的 Fe⁰,粒径为 0.25—2 mm,比表面积为 0.5—1.5 m²·g⁻¹.Fe⁰ 可用于处理氯化烃(如:三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、氯乙烯(VC)和二氯乙烷(DCE)),重金属、非金属和放射性核素(如:Cr、Cd、Pb、Cu、U、As 等),营养物(如:硝酸盐、磷酸盐和硫酸盐),以及杀虫剂(如:DDT、DDE 和 DDD)^[11].有研究表明,污水处理厂排出的中水经过零价铁墙处理后,硝氮浓度从 90 mg·L⁻¹ 迅速降解至 10 mg·L⁻¹ 以下;采用铁粉和铁屑作为铁墙的活性材料,可以加大反应表面,延长其使用年限,细粒状金属铁的活性可以保持 5 年以上.Blowes 等^[8] 证明 Fe⁰ 处理阴离子和阳离子都非常有效,尤其是处理铬酸盐阴离子.Cantrell 等^[12] 用 Fe⁰ 去除地下水中的 UO₂²⁺、MoO₄²⁻、TeO₄⁻ 和 CrO₄²⁻,结果显示 Fe⁰ 能有效去除这些污染物,且去除 CrO₄²⁻ 的速率最快,去除机理为还原沉淀,并得出污染物的去除速率与污染物的氧化还原电对(如 Cr⁶⁺/Cr³⁺)与氧化还原电对 Fe⁰/Fe²⁺ 的氧化还原半反应式 Pe 值的差(ΔPe)呈正比.

(2) 纳米铁 Sharma 等^[13] 开展了用纳米铁来去除水中六价铬的批实验,结果显示纳米铁可有效去除水溶液中的六价铬,且 pH 值越低温度越高越有利于六价铬的去除,可用于处理工业废水.在过去的十几年里纳米铁应用广泛,常通过直接注入地下的方式进行原位修复,它可处理的污染物范围广,且反应速率快.然而纳米铁由于其颗粒微小,易迁移,对环境及人类健康危害的风险还未知,因此不建议用于作

为 PRB 材料^[14]。

(3) 含铁材料 近年来各种各样的含铁材料被用于去除水中的 Cr(VI)。研究表明各种铁的氧化物对 Cr(VI) 的吸附能力相当强。Xu 等^[15]用 β -FeOOH 吸附 Cr(VI), 结果表明反应速率非常快, 1 h 内就达到了吸附平衡; 在酸性条件下更有利于吸附的进行, 且最适应 pH 值为 5; 符合 Langmuir 等温吸附过程; 吸附过程还受温度影响, 温度分别为 20 °C、30 °C 和 40 °C 时, β -FeOOH 吸附 Cr(VI) 的量分别为 15.45、16.87、18.48 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Liu^[16]以黄铁矿为反应介质, 通过批试验研究了黄铁矿对水中 Cr(VI) 的去除效果及其影响因素。结果表明黄铁矿对 Cr(VI) 的去除效果明显, 在 Cr(VI) 初始浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 5.5 的缺氧环境中黄铁矿对 Cr(VI) 的吸附能力为 0.6222 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 值对 Cr(VI) 的去除影响明显, 在酸性环境中更有利于 Cr(VI) 的去除, 溶解氧会阻止 Cr(VI) 的去除, 离子强度和天然有机物对 Cr(VI) 的去除影响不大。然而地下水的 pH 一般偏中性或弱碱性, 而黄铁矿要在 pH 值较低的条件下去除 Cr(VI) 效果较好, 因此不太适用于地下水中 Cr 的去除, 可用于偏酸性的工业废水的处理。

(4) 沸石 沸石是一种笼状结构的硅酸盐矿物, 具有很强的阳离子交换能力, 沸石表面有不同的孔结构, 可以选择性地吸附污染物。天然沸石颗粒较大, 很适合作为 PRB 的填充介质。由于沸石具有很少的有机碳成分, 使得其不适用于吸附无机络合物^[11]。有研究者用表面活性剂改性的沸石和黏土矿物及活性炭来去除 Cr(VI), 用表面活性剂活化的沸石/活性炭对 Cr(VI) 的去除速率是未活化的沸石/活性炭的 6 倍^[17]。

Lv 等^[18]分别以沸石和 Fe(II) 改性的沸石为材料, 开展 Cr(VI) 去除的批实验和柱实验, 结果表明 Fe(II) 改性的沸石去除水中 Cr(VI) 的效果较好, 可作为渗透反应墙的材料; 改性沸石对 Cr(VI) 的吸附量可增至 6 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cr(VI) 的吸附过程符合准二级反应动力学, 反应速率为 17 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Cr(VI) 的去除随着离子强度的增加和 pH 值的降低而增大。Du 等^[19]用加了 Fe(III) 的沸石作为材料去除水中的 Cr(VI), 结果表明该材料去除 Cr(VI) 的能力为 82 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其吸附过程符合准二级反应动力学及 Freundlich 等温吸附机理。Campos 等^[20]用 HDTMA- HSO_4 改性的沸石去除地下水中的 Cr(VI), 效果较好。Bowman 等^[21]证明用表面改性的沸石可以很好地去除 CrO_4^{2-} 和 PCE。

(5) 活性炭 活性炭是一种含碳材料, 具有化学异构的表面及很强的吸附性能。它们的表面含有大量的带酚和羟基的有机碳, 这些性质已被广泛应用于去除如酚类、BTE、XPC 和 ETCE 等污染物。有研究指出, 活性炭还可以用于去除重金属^[11]。Schneider 等^[22]用活性炭吸附三价铬, 研究了温度和 pH 对活性炭吸附铬的影响, 吸附过程符合 Freundlich 方程, 该吸附过程为非自发的吸热过程。Demiral 等^[23]用以橄榄渣为原材料制成的活性炭吸附 Cr(VI), 当 pH 值为 2 时, 活性炭吸附 Cr(VI) 的量最大, 可达 48 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附动力学满足准二级反应动力学方程, 且与 Langmuir 等温吸附过程拟合较好。Daoud 等^[24]用酸改性的活性炭来去除水中的 Cr(VI), 研究结果显示除活性炭容密度外, pH 值和初始 Cr(VI) 浓度对活性炭去除 Cr(VI) 的影响均较大。当 pH 值为 7, 活性炭容密度为 0.48 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Cr(VI) 为 12 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经过 22.7 h, Cr(VI) 的去除率可达 88.3%。

Choi 等^[25]研究表明, 用表面活性剂改性的活性炭, 对 Cr(VI) 的吸附能力和吸附速率都要强于未改性的活性炭。Liu 等^[26]用铁改性的活性炭去除 Cr(VI), 结果显示改性后的活性炭吸附能力是原始活性炭的 3 倍, 吸附过程符合 Pseudo 二级动力学模型, 由 Langmuir 等温吸附方程计算得, 常温下材料的最大吸附能力为 11.83 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(6) 其他材料 石灰石及其他碱性材料, 适合用于处理酸性矿床排水。连二亚硫酸钠也可用于去除水溶液中的 Cr(VI), 但是其与水接触后会释放大量的热和二氧化氢、硫化氢等有毒气体, 故不建议作为 PRB 的反应材料。通常金属氧化物具有较大的比表面积, 且具有非常快的金属吸附动力学, 可用氧化物处理的各种金属络阴离子和阳离子。此外, 很多工农业材料的废料或价值低廉的产品, 都是合适的活性材料, 使用它们不仅处理效果好, 而且达到了废品再利用的目的。如以石灰建造的反应墙, 在处理酸性采矿废液污染地下水方面尤其有效。

1.2 柱实验

柱实验的目的是为了评价在流体动力条件下反应是否足够快, 材料表面沉淀的形成是否会阻止反

应的进行,以及孔隙介质的堵塞是否会阻止污染水流通过反应材料^[9].柱实验能更好地模拟地下水流动环境,因此,柱实验是确定反应速率最常用的方法^[6].研究人员常通过柱实验来模拟地下水流动环境下材料对污染物的去除效果,并分析影响 PRB 长期运行的因素.

Lee 等^[27]设计了包含两个墙的 PRB,采用废钢屑和矿渣作为含铁的反应墙,用有生物活性的轮胎橡胶作为吸附材料,用于去除 TCE 和 PCE,实验结果显示该 PRB 可以去除 93% 的 TCE 和 77% 的 PCE.

Köber 等^[28]设计以 Fe^0 和粒状活性炭为材料的反应墙,来修复地下水中的一氯苯和三氯乙烯.实验包括 3 个不同的系统,第一个仅有活性炭,第二个为活性炭和 Fe^0 的混合,第三个先填充 Fe^0 后填充活性炭.结果显示第三个系统去除污染物的效果最好.

Zhou 等^[29]通过柱实验研究最理想的去除垃圾填埋场渗滤液污染物材料.柱子用不同粒径的 Fe^0 、沸石和活性炭填充,结果显示,去除有机和无机污染物的材料主要是 Fe^0 和活性炭,去除效果好又能维持材料渗透性的 3 种材料比值为 5:1:4.

在 PRB 的运行过程中常发生矿物的沉淀、气体的产生以及微生物活动.污染物在地下水中与材料的反应产物是影响反应墙寿命的主要因素,反应产物的沉淀方式及沉淀量影响反应材料的活性和渗透性.

Mackenzie 等^[30]通过柱实验研究 Fe^0 对含氯有机物去除的影响因素.主要研究进水带的堵塞和铁表面的沉淀,进水带堵塞主要是由于溶解氧促进矿物的沉淀,地下水的厌氧环境及矿物的沉淀导致铁介质孔隙度减少.

Kamolpornwiji 等^[31]研究了富含硝酸盐的地下水与 Fe^0 反应过程中的化学和水力参数的变化.示踪实验结果显示水力滞留时间与 pH 值关系密切.实验柱的进水口处,材料的空隙堵塞,主要是由于矿物的沉淀和聚集,生物过程产生的 N_2 也会导致材料水力性能降低.定量评价结果显示,加速运行 72 d 后,PRB 进水口附近的孔隙度由 0.6 减至 0.33.

综上所述,从材料的渗透性、与 Cr(VI) 反应性、能否在地下水中长期保存、产物对环境的影响、实际得到的难易程度以及经济方面考虑, Fe^0 、沸石和活性炭是比较理想的用于去除地下水中 Cr(VI) 的 PRB 填充介质. Fe^0 是 PRB 室内实验和野外应用最常用的材料,且国外已有用 Fe^0 填充 PRB 修复 Cr(VI) 污染地下水的成功实例.

2 PRB 场地实例 (Site instances of PRB)

目前,世界各地安装有超过 200 座的 PRB (ITRC, 2011),其中发展中国家占很少一部分.依据渗透反应格栅技术的定义及发展历程,渗透反应格栅技术的发展大致可以分为 2 个阶段,即 2000 年以前的传统 Fe^0 渗透反应格栅阶段和 2000 年以后的新型复合介质渗透反应格栅阶段^[32].

USEPA^[33]总结了美国、加拿大和其他地方的 47 座 PRB 野外应用的信息,其中美国 PRB 数量最多.47 座 PRB 中有 31 座是场地范围的应用,还有 16 座是中试规模的应用,处理的污染物主要为含氯溶剂、金属和无机物、放射性核素等,反应墙的类型主要为连续反应墙和漏斗-门式反应墙,反应材料以 Fe^0 为主.

PRB 修复技术是一种有效的地下水原位修复技术,然而并非所有的 PRB 安装都能达到预期的目的,大部分 PRB 的处理效果是比较成功的,也有部分是失败的.

2.1 PRB 成功实例

第一座 PRB 在 1991 年安装于加拿大军队基地博登,用于去除三氯乙烯 (TCE) 和四氯乙烯 (PCE),浓度分别达到 $268 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.PRB 建于污染源下游 5.5 m 处,尺寸为 $5.5 \text{ m} \times 1.6 \text{ m} \times 10 \text{ m}$ (长×宽×高).用 22% 的粒状铁和 78% 砂为反应材料,可将 90% TCE 和 86% PCE 去除^[34].

1995 年 8 月,加拿大的 Nickel Rim 采矿场地安装了一个 PRB 用于处理封存尾矿库释放的污染物,该墙去除了 Fe 、 SO_4^{2-} 、 Ni 以及其他金属,使得流出的水 pH 值呈中性,溶解的金属低于排放要求^[4].

1995 年,英国北爱尔兰芒克斯敦的一个工业场地修建了一座场地规模的漏斗-门式 PRB,以 Fe^0 为 PRB 的填充材料,用于处理高浓度聚集的去污剂污染物 (TCE).监测数据显示,地下水通过 PRB 后, TCE 浓度明显降低^[4].

1996 年 4 月,加州海军航空站的莫菲特场地安装了一座漏斗-门系统的 PRB,以粒状 Fe^0 为材料,门 3 m 长、5.5 m 深、3 m 厚,其中 Fe^0 厚 1.8 m,上游和下游各为 0.6 m 厚的砂砾.主要用于去除 TCE 和 *cis*-1,2-DCE,进水浓度分别为 $1200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $210 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,进入反应墙后,这两种污染物的量迅速降低^[35].

1996 年 7 月,美国北卡罗莱纳州伊丽莎白城东南 5 km,完全以粒径为 0.4 mm 的粒状铁为材料,填充了一座长 46 m,深 7.3 m,厚为 0.6 m,用于去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 TCE 污染物的 PRB.地下水通过 PRB 后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度由上游的 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TCE 由 $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于规定的最大浓度水平^[7].

美国科罗拉多州 Lowry 空军基地污染点,TCE 污染严重.采用铁屑作为活性材料,构建由 2 个 4.3 m 的障碍墙和一个深 1.5 m,厚度为 3 m 反应室组成的漏斗-门处理系统.经该系统处理后,地下水采样分析表明,TCE 在反应墙表面的前 0.6 m 内就已完全降解,修复达到预期目标^[7].

1999 年安装于美国蒙蒂塞洛的 PRB,用于修复被铀尾矿渗滤液污染的地下水,该 PRB 由两个不透水的墙,长分别为 29.6 m 和 73.2 m,及一个填有反应材料的渗透反应墙组成,长为 31.4 m,从反应墙的上游到下游分别是,0.6 m 厚的砂和 Fe^0 的混合材料,1.2 m 厚的 Fe^0 ,及 0.6 m 厚的砂,地下水通过该反应墙后所有的 Ca、U 和 V 都被去除^[36].

2002 年,匈牙利安装了一座以 Fe^0 为反应材料的 PRB,用于去除地下水中的铀.墙体为连续反应墙,在墙体的上游和下游分别加有一层砂,让水流更好地通过反应墙.地下水通过反应墙后,出水铀的浓度低于进水的 1%^[4].

2004 年,在保加利亚西部,以可降解的有机物固体、石灰石和含饱和磷酸铵的沸石为材料,修建 PRB,用于处理酸性铀矿床滤出液,含有放射性铀和镭,重金属,砷和硫酸盐.滤出液通过 PRB 后,铀、砷和非含铁的金属被土著硫酸还原细菌去除,部分污染物和大部分的镭被有机质吸附^[4].

2012 年,针对沈阳李官堡傍河水源地氨氮污染问题,以释氧材料和沸石为介质,构建了地下水氨氮污染复合介质渗透反应格栅修复示范工程.受氨氮污染的地下水进入 PRB 反应单元,释氧材料与地下水接触反应持续缓慢释放氧气,增加水中溶解氧浓度,氨氮发生化学氧化作用及微生物硝化反应转化为硝酸盐氮,反应剩余氨氮随地下水进入沸石层而被吸附,硝化作用同时能够使这部分氨氮进一步发生生物转化,实现沸石部分再生及地下水中氨氮长期有效的去除.运行 5 个月的监测数据表明 PRB 示范工程运行良好,地下水中氨氮浓度从 $2\text{—}10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,达到了氨氮的生活饮用水卫生标准^[37-38].

当地下水污染物为混合污染物时,采用单一材料不易去除,此时就应考虑采用多种材料作为 PRB 的填充介质,或者将 PRB 设计成多层不同介质的结构.

在阿拉米达岛的西北端,浅层含水层受到多种有机物污染,如二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烯、苯、甲苯和二甲苯等.因此,安装了一个长 4.5 m,宽 3.0 m,深 6.0 m 的多层漏斗-门系统的 PRB.第一道门由粒状铁填充,用于去除高氯乙烯,第二道门为生物降解带,用于去除石油烃和剩余的低氯有机物.结果显示,第一道门可去除 91% 的二氯乙烯,94% 的氯乙烯;在第二道生物降解带,二氯乙烯 65% 被生物降解,35% 挥发掉,氯乙烯 30% 被生物降解,70% 被挥发^[39].

2.2 PRB 失效实例

虽然 PRB 已经开始在地下水污染修复中广泛应用,特别是 Fe^0 -PRB,但在 PRB 技术的研究和应用方面还存在许多不足,需要通过全面、系统、长期和连续的监测,来获取各种类型 PRB 实际运行过程中的相关数据,以对 PRB 技术做出科学评价^[32].大部分的 PRB 能达到预期的效果,但是也有不少 PRB 是失效的.主要原因有场地水文条件的评价不足,比预期更快的地下水流速及不能完全捕获污染羽,都将使得 PRB 失效;水力条件的不均匀性也会产生很多的不确定性^[40].

污染物的分布是最重要的场地特征,包括污染羽的水平和垂直范围.在许多场地中,污染羽可能由一种或多种污染物组成.因为目标污染物的最大浓度通常是处理的目的,因此污染羽的外边界由这些物质的浓度来确定.绘制好污染羽的分布非常重要,它可以帮助设计出处理过程最优的反应墙的位置和布局.画出反应墙附近不同水文地质单元的深度、厚度和水位对于反应墙的设计和施工也至关重要.在加州海军航空站的莫菲特场地,污染羽几百英尺宽.但是,大部分污染物流过不连续的沙渠.在这种情况下

下,形成一个漏斗-门系统,沙渠为门,周围细粒沉积物为漏斗,可以有效地捕获并处理污染物^[6].

Borden^[41]以乳化油为材料建立了一个中试规模的 PRB,用于去除高氯酸盐、三氯乙烷和少量的三氯乙烯.742 d 后,PRB 下游所有的观测井中高氯酸盐含量均小于 $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而 PRB 上游的平均浓度为 $13100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,含氯有机物也有明显的降低.然而,由于滞留时间短,并非所有的污染物都被降解.监测结果显示,由于生物量的增长及气体的产生,使得反应介质渗透性能降低;但根据高氯酸盐污染羽的稳定示踪实验监测结果,这些渗透性的降低不会导致过多的绕流.质量平衡分析结果显示,在两年半的时间内注入的有机碳有 57% 被消耗,这使得反应墙的性能下降.

1997 年 11 月,在美国田纳西州橡树岭 Y-12 国家安全综合能源部,安装了一座以砂砾和铁粒为材料的 PRB,长 225 英尺,宽 2 英尺,深 30 英尺.PRB 两端各为 100 英尺的石英砂砾石,中间为 26 英尺的铁充填.用于拦截污染羽,并通过 Fe^0 来去除混合污染物 U 和 NO_3^- .运行 3.8 年后,根据矿物学分析,在 PRB 上游的界面处,反应材料的孔隙度减少到 41.7%.出现 Fe^0 腐蚀及孔隙度减少比其他场地严重,主要是由于 NO_3^- 含量高.示踪实验研究显示,反应墙水力性能恶化主要表现为,水流方向混杂,及由于材料界面板结水流绕过 Fe^0 流到 PRB 外侧.

2008 年 5 月,在瑞士的图恩安装了一座以灰口铁为材料的 PRB,用于处理地下水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$,该 PRB 为两列灌注柱,桩内含有铁屑和砾石,含水层内溶解氧处于饱和状态,地下水流速约为 $10\text{—}15 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$.运行两年后发现 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度一直未达到瑞士污染场地的修复标准.经研究发现,该 PRB 处理效果差的原因是,含水层中地下水流速快且溶解氧和碳酸钙处于饱和状态,在这种条件下,PRB 要长期有效运行非常困难,需要额外的修复措施,来限制环境因素的影响,才能使污染物达到目标浓度^[42].

为确保污染羽完全被 PRB 截获,并使得 PRB 能长期有效运行,需要对场地进行评估,并获得详细的场地特征.这些场地特征包括场地的水文地质特征、污染物的分布特征以及场地地下水的水化学特征^[11].同时还需要详细了解,反应介质对污染的去除机理.

3 Fe^0 -PRB 寿命研究 (Longevity study of Fe^0 -PRB)

由于污染物从污染源中释放的速率较慢,污染羽可能留存几十年或几百年,因此人们对渗透反应墙的活性和渗透性能维持多久感兴趣.为确保安装后 PRB 能长期有效的运行,需要维持反应材料的水力特征和反应性^[43-44].以下阐述以 Fe^0 为填充介质的 PRB 寿命研究现状.

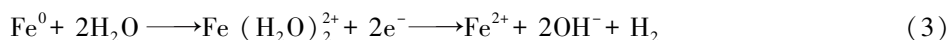
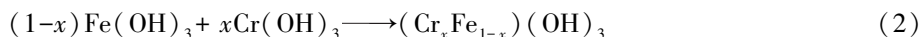
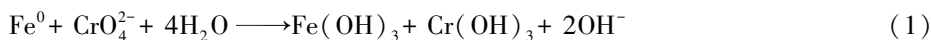
铁腐蚀产生的氧化物和氢氧化物沉淀以及其他矿物相沉淀会覆盖在铁表面,使铁的反应性能下降,同时产生的碳酸盐、氢氧化物等沉淀,占据孔隙空间,降低材料的渗透性^[45-48].水中矿物相的形成,主要取决于铁的氧化程度、地下水化学性质及微生物活动^[47,49].

3.1 Fe^0 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除机理

$\text{Cr}(\text{VI})$ 在水溶液中最可能的形式是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 H_2CrO_4 和 HCrO_4^- ,各组分的相对分配情况,由溶液 pH、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度和氧化还原电位决定. $\text{Cr}(\text{VI})$ 的这些物质形态都不能直接形成沉淀,直接将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 沉淀的方法不可行,而 $\text{Cr}(\text{III})$ 在 $\text{pH}=5\text{—}11$ 时,形成难溶相,因此要使 Cr 形成固相从水溶液中去除,需将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化为 $\text{Cr}(\text{III})$ ^[50].虽说 $\text{Cr}(\text{III})$ 是人体营养所必需的,但是大部分的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 物质组分都有毒性,将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化为 $\text{Cr}(\text{III})$ 至关重要^[51].

用 Fe^0 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的机理是还原沉淀,去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应动力学受 H^+ 浓度, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度及铁比表面积的影响,且当溶液中离子强度小于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,离子强度的增加会导致速率常数迅速降低,离子强度进一步增加,对速率常数的影响不明显^[52]. Fe^0 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的技术路线是,将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 还原成 $\text{Cr}(\text{III})$,使之水解成难溶的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,并从水中沉淀分离出来,同时反应产生的 Fe^{3+} 也从溶液中沉淀去除,这样出水中总铁含量不会超标,该方法的产物不会产生令人担忧的后续环境问题^[53].

对于含有 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的水溶液, Fe^0 是电子供体, $\text{Cr}(\text{VI})$ 是电子受体.在含有 Fe^0 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的水溶液中,可发生如下反应:





在 Fe^0 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的过程中,反应(1)和(2)为主要反应,反应(3)和(4)比(1)和(2)慢得多,相比其他反应,反应(5)更弱一些;反应(1)和(2)主要发生在铁固体表面,并控制 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的整个还原/吸附过程^[54-55]。

3.2 PRB 场地监测分析

监测 PRB 内部、上游和下游地下水的化学成分及反应介质表面矿物的形成,是最直接最有效的分析 PRB 反应机理和有效性的方法。

Wilkina 等^[56]通过对美国北卡罗莱纳州伊丽莎白城 PRB 进行详细的监测,获得运行 8 年后的数据,包括地下水分析,反应材料的矿物和微生物特征分析。研究了控制地下水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染羽的转化和去除的地球化学过程,详细了解了 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除机理,评价 PRB 长期运行效果及 Cr 在反应材料中的稳定性。运行 8 年后,PRB 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 仍非常有效,可将 PRB 上游的浓度大于 $1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$,降到 PRB 下游的小于 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应后材料的 XANES 光谱分析显示, Cr 主要以 $\text{Cr}(\text{III})$ 形式存在,说明 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要通过还原作用去除。

Flury 等^[43]通过对地下水样和反应材料的分析,评价了瑞士维利绍一座用铁屑为材料去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的 PRB(安装于 2003 年)长期运行效果。该 PRB 为两排注射井,井直径为 1.3 m,材料的注射深度为地表以下 12—23 m。结果显示,在进水处,铁的腐蚀产物主要为针铁矿和水铁矿,在铁表面形成铁的氢氧化物使得铁的反应性能降低。然而,运行 4 年后,反应材料孔隙空间的减小可以忽略。

Wilkina 等^[48]通过分析 PRB 内、上游及下游地下水化学成分及微水实验方法,对运行了 15 年的美国北卡罗莱纳州伊丽莎白城 PRB 的水力传导性能进行了评估,结果显示 PRB 的水力传导性能没有明显的降低。

3.3 数值模拟

本文数值模拟主要包括地下水流数值模拟、污染物反应运移数值模拟及地球化学模拟。数值模拟可以检验人们对地下水水化学组分在 PRB 中的反应运移过程的理解是否正确,同时可帮助识别出合理的反应过程机理。数值模拟主要用于评价 PRB 修复污染地下水的效果,并确定 PRB 的设计参数;重现污染羽的分布,并对将来污染羽的发展进行预测;模拟 PRB 中发生的化学反应及水力传导性能的变化;以及预测 PRB 的寿命等。

污染物运移数值模拟是评价 PRB 修复污染地下水效果及确定 PRB 参数的重要手段,可为场地 PRB 的设计提供依据。邓红卫等^[57]采用数值分析方法,构建了地下水渗流和硝酸盐污染迁移三维耦合模型,用 GMS 软件模拟 Fe^0 -PRB 对地下水中硝酸盐的修复效果。模拟结果显示 6 m 厚反应墙对硝酸盐的修复效果明显好于 4 m 厚的反应墙,运行 10 年后,6 m 和 4 m 厚的反应墙分别可将硝酸盐从 PRB 上游的 $600 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降解到下游 1 号监测孔的 $0.52 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.71 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该模型能够得到地下水污染物的迁移特征,可为制定修复措施提供依据。Wanner 等^[42]采用二维反应运移模型并结合 Cr 同位素分馏理论,证明瑞士图恩 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染场地经 PRB 修复后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 一直未达到瑞士污染场地修复标准的原因是,由于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染羽在流经 PRB 的过程中发生绕流导致,且污染羽绕流主要是由于 PRB 的渗透性不足造成的。谭勇等^[58]建立地下水 PRB 的水流和溶质运移数值模型,研究 PRB 与含水层渗透系数的比、PRB 离污染源的距离及 PRB 墙体厚度对水力停留时间和捕获区域宽度的影响,结果显示墙体厚度具有显著影响,且捕获区宽度随着 PRB 与含水层渗透系数比的增加而变小,超过某一值时不变化,污染源与 PRB 距离越近,捕获区域越小,所需墙体的厚度越大。

污染物运移数值模拟方法也可用于重现目前的污染羽分布状况,并对将来污染羽的发展进行预测。通常对正在运行的 PRB 进行反应介质和地下水监测和取样分析,根据场地水文地质条件及野外分析数据,建立概念模型,用水流和水化学模拟软件,模拟地下水中化学成分的反应运移过程,模拟结果与野外实测数据进行对比,调整参数,最后将模型用于 PRB 修复效果的预测。Carniatoa 等^[59]构建了地下水反应运移数值模型,模拟了 2005 年安装在比利时安特卫普省的维尔赖克的一个用细铁屑和砂的混合介质修复多种有机物的 PRB 场地运行效果。模拟结果可以很好地与场地的水位和污染物浓度观测值拟合,该

模型重现了自 1957 年以来污染物浓度运移历史,并且预测了将来污染羽的发展趋势.同时指出,污染物运移预测的准确性,与地下水的补给模型和水流参数的确定密切相关,模型的准确性应该同时用实测的水头和污染物浓度来识别.

已有研究也常将水流模型与地球化学模型结合,模拟地下水与 PRB 介质作用过程中 PRB 中发生的化学反应及水流传导性能的变化^[5,44,49].Li 等^[60]用 MODFLOW 和 RT3D 模拟了以 Fe^0 为反应材料的 PRB 中影响矿物结垢和孔隙空间减少的关键因素.结果显示,在进水口到中部,由于碳酸盐矿物的沉淀,孔隙度减少量最大,从中部到出水口,孔隙度减少量小,主要沉淀矿物是氢氧化亚铁、 CaCO_3 、 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 等 3 种矿物占所预期孔隙度减小量的 99%.对孔隙度减少的敏感因素有: HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 及溶解氧浓度,厌氧铁腐蚀速率, CaCO_3 和 FeCO_3 的形成速率.含水层的异质性及含水层与 PRB 水力传导系数的差异,是影响孔隙度减少的最重要的水力参数.Mayer 等^[61]用 MIN3P 反应运移模型,模拟了美国北卡罗莱纳州伊丽莎白城 Fe^0 -PRB 的多组分反应运移过程.在渗透反应墙内包含了以下反应过程:污染物的去除、地下水中其他电子受体的还原、微生物参与的硫酸盐还原、次生矿物的沉淀以及氢气的排出.结果显示,硫酸盐还原和水对铁的腐蚀控制着反应墙中水的演化,长期运行后次生矿物的形成降低了反应墙的孔隙度,且矿物的沉淀主要发生在反应墙的上游部分.Steven 等^[35]用反应运移模拟软件(OS3D)模拟了 Fe^0 -PRB 中的多组分对流弥散运移以及化学反应.地下水中各化学组分在 PRB 系统中的行为包括:TCE 的降解,铁的腐蚀,次生矿物的沉淀及络合反应.地下水与反应墙中 Fe^0 反应后,TCE 和 *cis*-1,2-DCE 被去除,pH 和重碳酸根增加,Eh、碱度、溶解 O_2 和 CO_2 以及主要离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、硫酸盐、硝酸盐)减少.主要沉淀物为氢氧化亚铁、菱铁矿、文石、水镁石及硫化铁.在反应墙的进水附近,沉淀物对孔隙空间的减少影响较大.

通过数值模拟还可以预测经 PRB 处理后的地下水污染物浓度不能满足处理目标要求(即 PRB 失去足够的渗透性或活性)的时间,从而预测 PRB 的寿命.Pathirage 等^[62]对将要构建碱性 PRB 的具有酸性地下水的澳大利亚伍伦贡南部的河漫滩场地进行野外监测,并通过地球化学模拟评估出最佳反应墙厚度及考虑地下水流速和矿物沉淀的条件下 PRB 的寿命,模拟得到所需 PRB 的厚度为 0.45 m,考虑安全因子后厚度确定为 1.2 m,预测在平均地下水流速为 $0.05 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$,并考虑次生矿物沉淀的影响的条件下,PRB 的寿命为 19.5 年.该研究也指出,材料反应性能的丧失可能比孔隙度减小对 PRB 长期运行效果的影响更大,即次生矿物的沉淀对 PRB 的堵塞威胁也许并不大,而次生矿物附着在反应材料的表面使材料活性降低才是影响 PRB 长期运行的重要因素.然而,目前对 PRB 中矿物沉淀引起孔隙空间减少的研究居多,对材料活性降低影响 PRB 寿命的研究较少.

4 结语 (Conclusion)

Fe^0 是场地实例中最常用的 PRB 材料,它可用于处理氯化烃、重金属、非金属、放射性核素、营养物以及杀虫剂等,同时也是室内实验研究最多的去除水中各种污染物的材料.

针对特定的污染物,通常通过批实验来确定最佳反应介质,然后通过柱实验模拟地下水流动条件下材料对污染物的去除效果,确定材料的最佳填充方式,并研究影响材料对污染物去除的因素.去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的活性材料研究较多的有, Fe^0 、纳米铁、含铁材料、沸石、活性炭等,其中以 Fe^0 的研究和应用最多.

PRB 的寿命倍受研究人员所关注.维持渗透反应墙的活性和渗透性能,是 PRB 能长期有效运行的重要条件.详细了解反应墙对污染物的去除机理,对于评价 PRB 的长期运行效果至关重要.场地地下水化学成分、反应介质表面矿物的形成和渗透性变化的监测及反应运移模拟,是评价 PRB 寿命的可行方法.此外,有研究人员正在研究通过各种物理化学方法抑制 PRB 的堵塞或恢复反应材料的活性^[63-65].

目前, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除材料的研究主要集中于用一种或某种改性后的材料,然而,实际用于场地反应墙的材料用量非常大,对原材料进行改性工程量大且花费高.有实验研究^[66]表明,混合材料比单一材料对污染物的去除效果更好,因此可以用混合材料代替改性材料去除 $\text{Cr}(\text{VI})$,如 Fe^0 与沸石混合、 Fe^0 与活性炭混合等.对 PRB 寿命问题的研究,目前对反应材料渗透性或孔隙度变化的研究较多,而对 PRB 材料活性变化的研究还需进一步加强.

参考文献 (References)

- [1] STARR R C, CHERRY J A. *In situ* remediation of contaminated ground water: The funnel-and-gate system[J]. Ground Water, 1994, 32 (3): 465-476.
- [2] 胡莺. 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[J]. 云南地理环境研究, 2007, 19(1): 11-15.
HU Y. Research on groundwater remediation—application and practice of Fe^0 -PRB[J]. Yunnan Geographic Environment Research, 2007, 19(1): 11-15 (in Chinese).
- [3] ITRC. Permeable reactive barriers: lessons learned/new directions[M]. Interstate Technology & Regulatory Council, 2005: 2-3.
- [4] PHILLIPS D H. Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries[J]. Desalination, 2009, 248(1/3): 352-359.
- [5] U.S. EPA. An *in situ* permeable reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in ground water: Volume 1 design and installation [M]. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development Washington DC, 1999.
- [6] GAVASKAR A R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 68 (1/2): 41-71.
- [7] 陆泗进,王红旗. 地下水污染修复的可渗透性反应墙技术[J]. 上海环境科学, 2005, 24(6): 231-236.
LU S J, Wang H Q. Permeable reactive barrier technology for remedy of contaminated groundwater[J]. Shanghai Environmental Science, 2005, 24(6): 231-236 (in Chinese).
- [8] BLOWES D W, PTACEK C J, BENNER S G, et al. Treatment of dissolved metals using permeable reactive barriers[J]. Groundwater Quality: Remediation and Protection, 1998, 250:483-490.
- [9] BLOWES D W, PTACEK C J. In-situ remediation of Cr(VI) -contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(12): 3348-3357.
- [10] LI Z H, JONES H K, ZHANG P F, et al. Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets[J]. Chemosphere. 2007, 68(10): 1861-1866.
- [11] FRANKLIN O N, JOHANA G M S, GRZEGORZ M. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation[J]. Chemosphere, 2014, 111: 243-259.
- [12] 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.
- [13] SHARMA Y C, SRIVASTAVA V, WENG C H, et al. Removal of Cr(VI) from wastewater by adsorption on iron nanoparticles[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87(6):921-929.
- [14] GRIEGER K D, FJORDBOGE A, HARTMANN N B, et al. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: Risk mitigation or trade-off? [J].Journal of Contaminant Hydrology, 2010, 118: 165-183.
- [15] XU C H, CHENG D D, YUE Q Y, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution with nano β - FeOOH [C]. Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on, 2010:1-4. <http://dx.doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5518316>.
- [16] LIU Y Y, MOU H Y, CHEN L Q, et al. Cr(VI) -contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: Environmental factors and effectiveness[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 298: 83-90.
- [17] LI Z, JONES H K, BOWMAN R S, Helferich R. Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(23): 4326-4330.
- [18] LV G C, LI Z H, JIANG W, et al. Removal of Cr(VI) from water using Fe(II) -modified naturalzeolite[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92:384-390.
- [19] DU G X, LI Z H, LI B L, et al. Cr(VI) retention and transport through Fe(III) -coated natural zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 221-222: 118-123.
- [20] CAMPOS V, MORAIS L C, BUCHLER P M. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite[J]. Environmental Geology, 2006, 52(8): 1521-1525.
- [21] BOWMAN R S, HAGGERTY G M, HUDDLESTON R G, et al. Surfactant-enhanced subsurface remediation[M]. ACS Symposium Series 594. American Chemical Society, Washington, DC, 1995:54-64
- [22] SCHNEIDER R M, CAVALIN C F, BARROS M A S D, et al. Adsorption of chromium ions in activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1): 355-362.
- [23] DEMIRAL H, DEMIRAL I, TÜMSEK F, et al. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 188-196.
- [24] DAOUD W, EBADI T, FAHIMIFAR A. Optimization of hexavalent chromium removal from aqueous solution using acid-modified granular activated carbon as adsorbent through response surface methodology [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(6): 1119-1128.
- [25] CHOI H D, JUNG W S, CHO J M, et al. Adsorption of Cr(VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon [J]. Journal of

- Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 642-646.
- [26] LIU W F, ZHANG J, ZHANG C L, et al. Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(2): 677-684.
- [27] LEE J Y, MOON C H, KIM J H, et al. Feasibility study of the bio-barrier with biologically-active tire rubbers for treating chlorinated hydrocarbons[J]. Journal of Geosciences. 2007, 11(2): 131-136.
- [28] KÖBER R, SCHÄFER D, EBERT M, et al. Coupled *in situ* reactors using Fe⁰ and activated carbon for the remediation of complex contaminant mixtures in groundwater//Thornton S F, Oswald S E (Eds.), Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference. IAHS [C]. Sheffield, UK, 2002: 18-21.
- [29] ZHOU D, LI Y, ZHANG Y B, et al. Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2014, 168: 1-16.
- [30] MACKENZIE P D, HORNEY D P, SIVAVEC T M. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 68(1/2): 1-17.
- [31] KAMOLPORNIWIT W, LIANG L, WEST O R, et al. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: Column study[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 66(3/4): 161-178.
- [32] 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 F, CHENG L, WANG G C. Permeable reactive barrier for groundwater pollution remediation: An review[J]. Advance in Earth Science, 2015, 30(8): 863-877 (in Chinese).
- [33] U.S. EPA. Field applications of *in situ* remediation technologies: Permeable reactive barriers[M]. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 2002.
- [34] HANNESIN S F, GILLHAM R W. Long-term performance of an *in situ* "Iron Wall" for remediation of VOCs[J]. Ground Water, 1998, 36(1): 164-170.
- [35] STEVEN Y, KIRK C, BRUCH S, et al. Multicomponent reactive transport in an *in situ* zero-valent iron cell[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(7): 1493-1503.
- [36] MORRISON S. Performance evaluation of a permeable reactive barrier using reaction products as tracers[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(10): 2302-2309.
- [37] 侯国华. 傍河区地下水氨氮污染修复的 PRB 技术研究及工程有效性分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- HOU G H. Study on the PRB technology and analysis of its engineering effectiveness for the remediation of riverside groundwater contaminated by ammonium[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014 (in Chinese).
- [38] HOU G H, LIU F, LIU M Z, et al. Performance of a permeable reactive barrier for *in situ* removal of ammonium in groundwater[J]. Water Science and Technology, 2014, 14(4): 585-592.
- [39] MORKIN M, DEVLIN J, BARKER J, et al. *In situ* sequential treatment of a mixed contaminant plume[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 45(3/4): 283-302.
- [40] KORTE N E. Zero-valent iron permeable reactive barriers: A review of performance [R]. Environmental Sciences Division Publication No. 5056, U.S. Department of Energy, Washington DC, 2001. <http://dx.doi.org/10.2172/814389>.
- [41] BORDEN R C. Concurrent bioremediation of perchlorate and 1,1,1-trichloroethane in an emulsified oil barrier[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, 94(1/2): 13-33.
- [42] WANNER C, ZINK S, EGGENBERGER U, et al. Assessing the Cr(VI) reduction efficiency of a permeable reactive barrier using Cr isotope measurements and 2D reactive transport modeling[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 131(1): 54-63.
- [43] FLURY I, 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 and Technology, 2009, 43(17): 6786-6792.
- [44] COURCELLES B, MODARESSI F A, GOUVENOT D, et al. Influence of precipitates on hydraulic performance of permeable reactive barrier filters[J]. International Journal of Geomechanics, 2011, 11(2): 142-151.
- [45] POWELL R M, PULS R W. Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(8): 1913-1922.
- [46] PRATT A R, BLOWES D W. Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(9): 2492-2498.
- [47] ROH Y, LEE S Y, ELLESS M P. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers[J]. Environmental Geology, 2000, 40(1/2): 184-194.
- [48] WILKINA R T, ACREEA S D, ROSSA R R, et al. Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate, trichloroethylene in groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468-469: 186-194.
- [49] WEBER A, RUHL A S, AMOS R T. Investigating dominant processes in ZVI permeable reactive barriers using reactive transport modeling[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2013, 151: 68-82.
- [50] CARLOS E B, VIOLETA L L, BILYEU B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 223-224: 1-12.

- [51] KASSEM T S. Kinetics and thermodynamic treatments of the reduction of hexavalent to trivalent chromium in presence of organic sulphide compounds[J]. Desalination, 2010, 258 (1/3): 206-218.
- [52] GOULD J P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron[J]. Water Research, 1982, 16(6): 871-877.
- [53] 黄园英, 刘菲, 鲁雅梅. 零价铁去除 Cr(VI) 的批实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 349-351.
HUANG Y Y, LIU F, LU Y M. Batch experiments on the removal of chromium (VI) by zero valent iron[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2003, 22(4): 349-351 (in Chinese).
- [54] LI Y C. Chromate reduction in wastewater at different pH levels using thin iron wires-A laboratory study[J]. Environmental Progress, 2005, 24(3): 305-316.
- [55] 李雅, 张增强, 唐次来, 等. Fe₀ 去除地下水中六价铬的研究[J]. 中国农业大学学报, 2011, 16(2): 160-164.
LI Y, ZHANG Z Q, TANG C L, et al. Simulation on reduction of hexavalent chromium from groundwater using zerovalent iron[J]. Journal of China Agricultural University, 2011, 16(2): 160-164 (in Chinese).
- [56] WILKINA R T, SU C M, FORD R G, et al. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(12): 4599-4605.
- [57] 邓红卫, 贺威, 胡建华, 等. Fe₀-PRB 修复地下水硝酸盐污染数值模拟[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8): 2375-2381.
DENG H W, HE W, HU J H, et al. Numerical simulation of Fe⁰-PRB in rehabilitating groundwater contaminated by nitrate[J]. China Environmental Science, 2015, 35(8): 2375-2381 (in Chinese).
- [58] 谭勇, 梁捷, 曾光明, 等. 基于数值模拟和响应面法的 PRB 设计影响研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 655-661.
TAN Y, LIANG J, ZENG G M. Effects of PRB design based on numerical simulation and response surface methodology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(2): 655-661 (in Chinese).
- [59] CARNIATOA L, SCHOUPSA G, GIESENA N V D, et al. Highly parameterized inversion of groundwater reactive transport for a complex field site[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015: 38-58.
- [60] LI L, BENSON C H, LAWSON E M. Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2006, 83(1/2): 89-121.
- [61] MAYER U K, FRIND E O, BLOWES D W. Reactive transport modeling of an *in situ* reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater[J]. Water Resources Research, 2001, 37(12): 3091-3103.
- [62] PATHIRAGE U, INDRARATNA B. Assessment of optimum width and longevity of a permeable reactive barrier installed in an acid sulfate soil terrain[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2015, 52(7): 999-1004.
- [63] LI L, BENSON C H. Evaluation of five strategies to limit the impact of fouling in permeable reactive barriers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/3): 170-180.
- [64] LU X, LI M, DENG H, et al. Application of electrochemical depassivation in PRB systems to recovery Fe⁰ reactivity[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(4): 1-9.
- [65] DAOUDA W, EBADIA T, FAHIMIFARA A. Regeneration of acid-modified activated carbon used for removal of toxic metal hexavalent chromium from aqueous solution by electro kinetic process[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(15): 7009-7020.
- [66] 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.
MENG F S, WANG Y Y, WANG C X. A PRB remediation test of Cr-polluted groundwater[J]. Industrial Water & Wastewater, 2005, 36 (2): 22-25 (in Chinese).