

天然矿物组合材料渗透反应墙 修复地下水镉污染

曾婧滢^{1 2 3} 秦迪岚^{1 2} 毕军平^{1 2} 罗岳平^{1 2*} 朱润良^{3 4}
廖希谷^{1 2} 张建新⁵ 吕焕哲⁵

(1. 湖南省环境监测中心站, 长沙 410014; 2. 国家环境保护重金属污染监测重点实验室, 长沙 410014; 3. 湘潭大学环境科学与工程系, 湘潭 411105; 4. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 5. 湖南省地质研究所, 长沙 410007)

摘要 实验模拟地下环境,以天然矿物材料石灰石、海泡石和膨润土作为可渗透反应墙(PRB)填充材料,采用正交实验法设计了16种可渗透反应器,研究了天然矿物组合材料组合对污染地下水模拟液中镉污染的修复效果、出水pH、有效孔隙度和渗透系数的影响,同时对机理进行了分析。实验结果显示,组合材料对镉去除率达99.8%以上,石灰石对处理效果贡献最大,增加石灰石用量,处理效果明显改善,当石灰石含量为10%及更高时,对含镉1.0 mg/L的污染地下水模拟液处理后镉浓度低于0.7 $\mu\text{g/L}$,达到地下水质量标准GB/T 14848-93规定的II类水质标准;石灰石用量的增加对渗透系数影响不大,但出水pH呈弱碱性($7 < \text{pH} < 9$)。随反应时间延长逐渐降低并稳定于8。增加海泡石和膨润土用量对处理效果改善作用不大,但显著降低体系渗透系数,影响透水性。以正交实验直观分析法计算得到修复效果最优的PRB填充材料组配为石灰石/海泡石/膨润土=20/10/2(质量分数)。

关键词 渗透反应墙 污染修复 重金属 石灰石 海泡石 膨润土 镉

中图分类号 X523 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)06-2435-08

Remediation of cadmium contaminated ground-water using natural mineral combination materials based permeable reactive barrier

Zeng Jingying^{1 2 3} Qin Dilan^{1 2} Bi Junping^{1 2} Luo Yueping^{1 2} Zhu Runliang^{3 4}
Liao Xigu^{1 2} Zhang Jianxin⁵ Lü Huanzhe⁵

(1. Hunan Province Environmental Monitoring Centre, Changsha 410014, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410014, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 5. Hunan Institute of Geology, Changsha 410007, China)

Abstract In this work, the combination materials of natural minerals including bentonite, sepiolite and limestone were used as permeable reactive barrier (PRB) filling materials and 16 permeable reactors were designed with orthogonal test method to study the feasibility and efficiency of the PRB technology in the remediation of cadmium contaminated ground-water. The influences of the combination ratio of the minerals on the treatment effect of Cd contamination, the pH of effluents, the porosity and permeability of the barriers were studied. Moreover, the remediation mechanism was also analyzed. The experimental results showed that the Cd removal rates of the applied combination materials were above 99.8%. The dosage of limestone was the main factor controlling to the treatment effect of Cd, which was obviously improved by increasing the amount of limestone. When the limestone content reached 10%, the Cd concentration of simulated Cd-polluted ground-water after treatment was less than 0.7 $\mu\text{g/L}$, which can meet the class II water quality standard according to groundwater quality criteria (GB/T 14848-93). Increasing the amount of limestone had little effect on the permeability of the barrier, but it led to a weakly alkaline effluent ($7 < \text{pH} < 9$). The pH of the effluent slowly decreased to about 8 as the reaction continued. Increasing the dosage of sepiolite and bentonite could slightly improve the treatment effect, but it would significantly decrease the permeability of barrier. The optimal composition of the filling materials for PRB obtained with the orthogonal design-direct analysis method was 20% of limestone, 10% of sepiolite and 2% of bentonite in mass.

Key words permeable reactive barrier; pollution remediation; heavy metals; limestone; sepiolite; bentonite; cadmium

镉是一类具有难降解性、高毒性、高稳定性以及可蓄积性的金属元素,电镀、化石燃料、化肥等都是其潜在来源,并主要通过工业“三废”排入环境^[1,2]。进入土壤的镉通过溶解沉淀、氧化还原、络合螯合等物理化学作用,被土壤颗粒所吸附而滞留在土壤中,当土壤环境条件发生改变时,如pH的降低、可溶性

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(201111016-1)

收稿日期:2013-05-28; 修订日期:2013-07-08

作者简介:曾婧滢(1989~),女,硕士研究生,主要从事废水处理新技术研究。E-mail: zjy2567402@126.com

* 通讯联系人, E-mail: shancunyelao@tom.com

有机物的引入等,土壤中的重金属会发生纵向、横向迁移,污染地表和地下水资源,威胁生态环境的平衡和人类健康^[3-5]。目前对污染的土壤和含水层的恢复治理方法主要包括原位修复(气提法、冲洗法、加热法等)、异位修复(抽取处理法等)和自然衰减监测法(自然修复)3种^[6-8],但在理论和应用方面均存在不足,开发一种廉价易得、吸附性强、可操作性大的新型除镉材料及处理技术是当务之急。

可渗透反应墙(permeable reactive barrier, PRB)技术是近年来兴起的一项新型地下水污染原位修复技术。该方法通过在地下安装透水的活性材料墙体来拦截污染羽状体,以达到净化地下水的目的,其中污染物与反应介质发生沉淀、吸附、氧化还原和生物降解反应而得以去除^[9]。PRB技术运行、管理成本低,而且对生态环境扰动较小,欧美等国进行过大量试验研究及工程研究,并已投入商业应用,迄今为止在北美和欧洲已经建立安装了120座以上^[10]。目前,国内外研究墙体填充物主要是活性炭、零价铁、硅酸盐、沸石、堆肥等,主要用于修复垃圾渗滤液、石油类、重金属类污染等^[11-14]。天然矿物材料作为一种廉价吸附剂,具有较大的比表面积,对重金属离子具有吸附、离子交换和化学活性作用,利用天然矿物材料作为PRB墙体填充进行地下水处理,具有工艺简单、投资少、效果好且二次污染小等优点。近年来,将单一的天然矿物材料用于处理重金属的研究比较多,在吸附效果和机理研究方面都取得了较好成果,但将天然矿物材料混合用于重金属吸附的研究较少^[15-17]。考虑到组合材料可能有更好的吸附效果且进一步降低成本,本文选取廉价易得且吸附能力强的膨润土、海泡石和石灰石作为粘土矿物和碳酸盐矿物的代表,并拟为研究对象,研究天然矿物组合材料作为PRB墙体材料用于修复地下水镉污染的可行性与有效性,同时,也创新性的研究了材料对比对渗透系数和孔隙度的影响情况,为地下水污染修复工程的实施提供必要的理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验材料、仪器及实验样品

通过从湖南省粘土矿产资源中选择比较优势的天然岩石矿物材料,结合实验区土壤的理化性质及其重金属元素的地球化学特征,开展了湖南省几种主要优势天然岩矿材料对实验区土壤重金属吸附能

力的单因素实验,比较确定了对试验区土壤重金属修复有效的天然岩矿材料种类。最终确定选择石灰石、膨润土和海泡石3类天然岩矿材料作为PRB墙体填充材料。其中,膨润土取自湖南省常德市桃源县马宗岭镇木槎村,主要矿物组成为:蒙脱石87.8%、石英11.6%、白云母0.6%;海泡石取自湖南省常德市石门县夹山镇新岗村二组,主要矿物组成为:海泡石57.6%、滑石32.2%、石英10.1%;石灰石取自湖南省长沙市宁乡县喻家坳乡神武石灰厂,主要矿物组成为:方解石94.8%、透辉石3.3%、石英1.9%。

主要仪器: VARIAN-240FS 火焰原子吸收仪、VARIAN-240Z 石墨炉原子吸收仪、Theron 3-star pH计。

采集湖南省株洲市霞湾港重金属污染场地土壤,按GB/T 5086.1-1997方法浸提,在土壤浸出液中定量添加 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 模拟受污染的地下水, Cd终浓度约1.0 mg/L, pH为7.67,以下简称模拟镉液,其中各离子浓度为: Zn和总铬分别低于0.01 mg/L, Pb为0.01 mg/L, Ni为0.07 mg/L, Mn为0.11 mg/L, Fe为0.04 mg/L, Cu为0.14 mg/L, K为3.56 mg/L, Na为4.34 mg/L, Ca为13.95 mg/L, Mg为2.12 mg/L, Cl^- 为3.91 mg/L, NO_3^- 为4.93 mg/L, SO_4^{2-} 为7.38 mg/L。

1.2 PRB反应柱设计、组配与运行

反应柱设计如图1所示,柱高100 cm、内径4 cm的有机玻璃柱。柱两端各填充10 cm的石英砂,粒径为0.29~0.71 mm,主要起过滤、缓冲和保护的作用;柱体中间均匀填充反应介质80 cm,材料粒径为0.25~1.7 mm,此部分为模拟含水层,入出水端和采样支口处均铺80目的滤网以防材料流失。

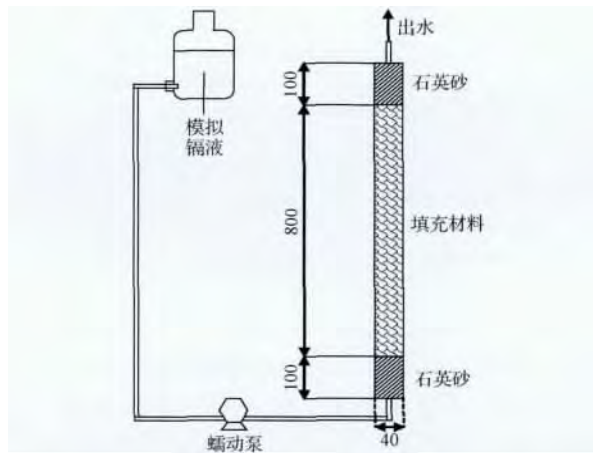


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

根据 PRB 反应介质的种类不同确定影响因素为:A-石灰石用量(%)、B-海泡石用量(%)和 C-膨润土用量(%)。采用 3 因素 4 水平的正交实验表进行填充介质组配设计,如表 1 所示。实验号 0 为对照实验(即反应器中只有砂子,没有其他活性介质,以便与活性介质形成对照)。

通过参考文献[18,19]和工程应用要求确定可满足 PRB 设计施工要求的各参数的值,如实际流速(0.5~1.0 m/d)等。实验将反应器垂直摆设,用蠕动泵将污染地下水模拟液从柱的底端泵入,顶端流出。各反应器同步运行,各柱流量为 200 mL/d,确保实际流速在 0.5~1.0 m/d 之间;每 2 天采集一次样品,待结果相对稳定即运行 70 d 后,每 25 天采集一次样品,每次采集 10 mL 样品监测。运行模拟镉液前,运行去离子水冲洗装置 7 d。

表 1 填充介质组配 3 因素 4 水平正交实验设计表

Table 1 Composition of PRB filling materials designed with 3 factors 4 level orthogonal test (%)				
实验号	因素水平(编号)			
	石灰石用量 (A)	海泡石用量 (B)	膨润土用量 (C)	砂子用量
0	0	0	0	100
1	0	0	10	90
2	0	5	5	90
3	0	10	2	88
4	0	20	0	80
5	5	0	5	90
6	5	5	10	80
7	5	10	0	85
8	5	20	2	73
9	10	0	2	88
10	10	5	0	85
11	10	10	10	70
12	10	20	5	65
13	20	0	0	80
14	20	5	2	73
15	20	10	5	65
16	20	20	10	50

1.3 测定方法

Cd 和 pH 的测定方法:Cd 的测定采用石墨炉原子吸收法,参照国标方法(GB/T 7475-1987)。pH 的测定采用玻璃电极法,参照国标方法(GB 6920-86)。

渗透系数的测定方法:根据达西定律计算填充材料的渗透系数。如式(1)所示,在常水头条件下,

水流在单位时间内透过填充材料空隙的流量 Q (m^3/s)与材料的断面面积 ω (m^2)、水力梯度 I 成正比。分别测定柱流量、渗透途径。填充材料断面面积和水头差,由式(2)计算出渗透系数。

$$Q = K\omega \frac{\Delta H}{L} = K\omega I \tag{1}$$

$$K = \frac{QL}{\omega H} \tag{2}$$

式中: $I = \Delta H/L$ 称为水力梯度,其中 ΔH 为两断面水头差(cm) L 为两断面高度差(cm); K 为渗透系数(m/d)。

有效孔隙度的测定方法:至下而上往反应柱注水至出水端开始出水为止,打开水槽底端进水口,让水自由流出,计算流出水的体积 V_p , V_p/V_B 即有效孔隙度。

$$\varphi = \frac{V_p}{V_B} \times 100\% \tag{3}$$

式中: V_p 为多孔介质内的微小空隙的总体积(mL);
 V_B 为该多孔介质总体积(mL)。

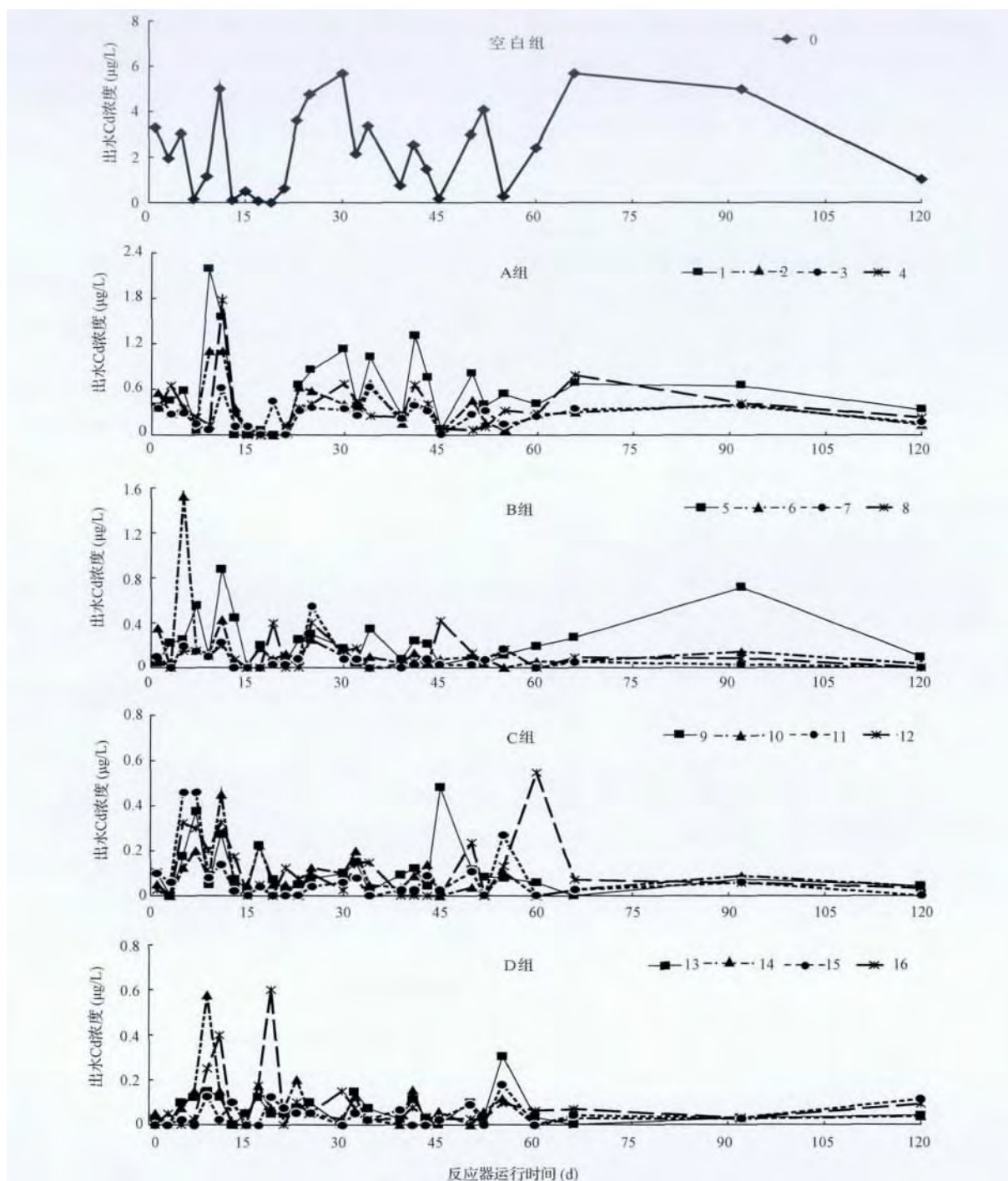
1.4 数据分析方法

采用直观分析法确定正交实验的最佳水平组合与影响因素的主次顺序。对于一个 $L_n(t^c)$ 的正交实验表(n ——实验次数 t ——水平数 c ——因素数),计算各因素同一水平针对某一评价指标的平均值 K_{ct} ,则某个因素各个水平中 K_{ct} 的最值所代表的水平即最佳水平;而某个因素的极差,为 $\text{Max}(K_{ct}) - \text{Min}(K_{ct})$,根据极差的大小来判断主次因素的顺序,极差越大的因素,其对评价指标的影响越大。

2 结果与讨论

2.1 反应柱对 Cd 的去除效果

运行去离子水 7 d 内监测各反应柱 Cd 浓度均低于仪器检出限 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。各柱运行模拟镉液 120 d 期间出水 Cd 浓度如图 2 所示。从图 2 可以看出,模拟镉液的初始浓度约为 1.0 mg/L ,经各反应柱处理后出水浓度降至小于 6 $\mu\text{g/L}$,低于地下水质量标准(GB/T 14848-93)规定的Ⅲ类的水质镉标准限值 0.01 mg/L ,去除率达 99.4% 以上。由于模拟地下水环境,反应柱内固液比极大,对照组 0 号柱纯砂子对镉也有一定的去除能力,出水浓度主要在 0.1~6.0 $\mu\text{g/L}$ 之间波动,但其属于物理吸附,作用力是固体表面与液体分子之间的范德华引力,以及目标物离子之间的静电吸附。因此,这种吸附并不



石灰石含量 A 组为 0% ;B 组为 5% ;C 组为 10% ;D 组为 20%

图 2 反应器出水 Cd 浓度随反应时间的变化曲线

Fig. 2 Change of Cd(II) concentration with reaction time

稳定。随着外界环境的变化已被吸附目标物容易解吸,吸附效果明显劣于其他反应柱,且数据波动较大。

根据吸附效果差异,按组合材料中石灰石不同的含量水平将 16 种反应柱分为 A、B、C、D 4 组。A

组为 1~4 号柱,不含石灰石,各柱处理后的出水浓度主要在 $0.1 \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 之间波动,吸附效果较对照组更优,但此时主要存在的吸附形式是砂子的表面吸附和吸附材料非稳定的外层络合物物理吸附,使得出水 Cd 浓度存在微小波动,并且随运行时间延

长波动仍然存在。A组反应柱除镉机理以海泡石和膨润土吸附为主。海泡石和膨润土同属粘土矿物,表面积大,具有高效吸附重金属的能力。海泡石对重金属的吸附机制主要表现在以下几个方面^[20]:其一,硅氧四面体外缘存在的大量Si—OH,或因Si—O—Si间断裂在水中产生的Si—OH,可与重金属离子形成表面络合,为稳定的内层络合化学吸附或非稳定的外层络合物物理吸附;其二,当金属离子达到一定浓度时,与海泡石表面存在的大量—OH和溶液中的OH⁻共同作用,发生表面沉淀;其三,某些金属阳离子可以进入海泡石晶格内部取代镁氧八面体中的Mg,从而发生同晶置换完成吸附作用;其四,海泡石的特殊结构决定了它拥有包括贯穿整个结构的沸石水通道和孔洞以及大的表面积,在通道和孔洞中可以吸附大量的极性物质和低极性物质。膨润土中蒙脱石的独特晶体结构使其对重金属离子有良好的交换性和选择吸附性,同时膨润土颗粒表面还可以形成水合氧化物覆盖层,有利于络合吸附重金属离子。关于膨润土对镉离子的吸附机理,普遍认为离子交换和表面络合反应是膨润土吸附镉离子的主要形式^[21]。

B组为5~8号柱,含石灰石5%,出水浓度主要在0.1~0.6 μg/L之间波动;C组为9~12号柱,含石灰石10%,出水浓度主要在0.1~0.4 μg/L之间波动;D组为13~16号柱,含石灰石20%,出水浓度主要在0.1~0.2 μg/L之间波动。B、C、D组吸附效果较A组更好且数据更为稳定,去除率基本都达到99.9%以上。从各柱出水Cd浓度可以见,石灰石含量高的反应柱吸附效果优于含量低柱。石灰石对重金属的吸附机制主要是升高pH值使得形成金属氢氧化物同时降低金属溶解度。Stipp等^[22]研究表明,除了形成沉淀,Cd²⁺等还可与Ca²⁺发生离子交换作用而保留在材料中。因此,在石灰石存在的情况下,Cd²⁺除了被材料吸附的一部分,另一部分以沉淀的方式保留在反应柱中,故吸附效果更优。为了分析反应柱镉处理效果随着材料组成的变化规律,采用直观分析法对正交实验的结果进行统计分析。分别以不同矿物材料同一含量水平的反应柱在运行期间出水镉浓度的平均值对含量水平作图,如图3所示,海泡石、石灰石水平1~4分别为0%、5%、10%、20%;膨润土水平1~4分别为0%、2%、5%、10%。从图3可以看出,在3种矿物材料中,石灰石含量的变化对反应柱镉处理效果的影响最大,

且石灰石用量越大,出水Cd浓度越低,除镉效果越好;出水Cd浓度随海泡石和膨润土用量增大都呈现先减小后增大趋势,出水Cd浓度最低的水平为海泡石10%、膨润土2%。

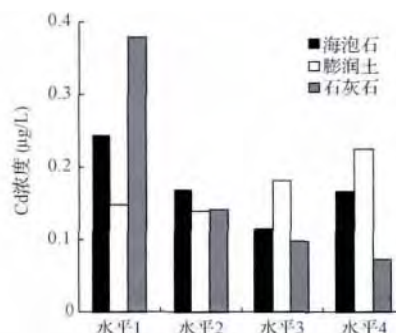


图3 出水Cd浓度随材料质量分数变化

Fig. 3 Changes of Cd(II) concentration of outlet water with mass fraction of different materials

2.2 出水pH值变化规律

综合17种反应柱出水pH值数据发现,石灰石是影响出水pH值的主要因素,因此将石灰石含量水平相同的各柱出水pH取平均值,考察其随时间的变化规律。在运行去离子水冲洗材料的7d内,对照柱和石灰石含量水平为0的柱出水pH基本稳定于7左右,其余各柱pH基本稳定于9左右,石灰石含量越多,出水pH越大。运行浓度约为1.0 mg/L的模拟镉液时出水Cd浓度变化情况如图4所示。从图4可以看出,运行模拟镉液后,各柱pH呈现不同程度的减小过程,随着反应时间的增加,逐渐稳定于8左右。由于模拟镉液呈中性,因此,填充材料是导致pH升高的主要因素。石灰石的主要成分是CaCO₃,几乎不溶于水,研究^[23]发现,石灰石用于地下水修复时地下水呈碱性,并且随反应时间的延长,碱性剂会有所流失。出水pH呈现下降并趋于稳定的主要原因是模拟镉液中的Cd²⁺与水溶液中OH⁻结合形成Cd(OH)₂沉淀,进而消耗OH⁻,致使pH值降低。另一方面,反应柱填充的过程中,材料相互碰撞挤压,小部分硬度相对较低的材料被进一步粉碎,变成更细小的颗粒,因此运行初期,小颗粒材料随水流失,引起pH变化;随运行时间延长,小颗粒材料逐渐减少,直至消失,pH基本稳定。

2.3 材料组配对孔隙度和渗透系数的影响

根据PRB设计施工的要求,保证墙体的安装不会影响到现场的水文条件,填充材料渗透系数应是含

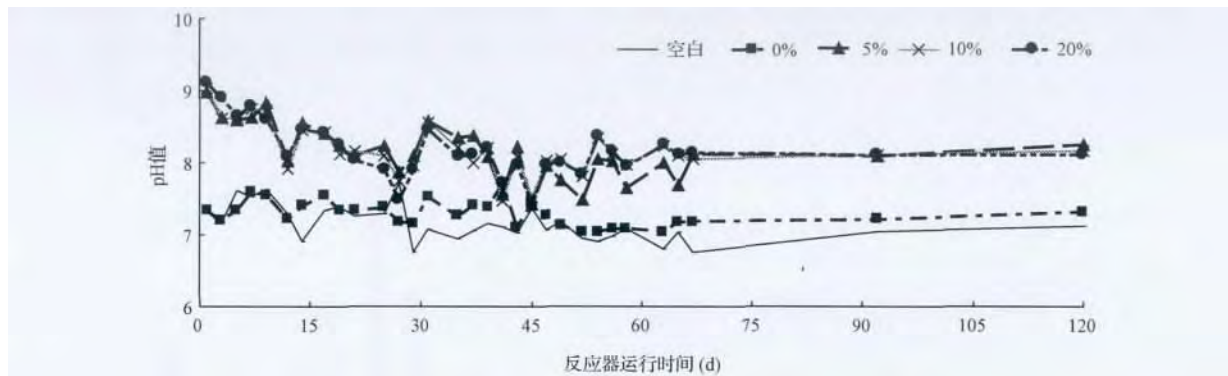


图4 不同石灰石含量水平的出水 pH 随时间的变化曲线

Fig. 4 Effluent pH from the reactors with different limestone

水层渗透系数的 2 倍以上甚至更多。而材料孔隙度大小直接反映材料的密实程度。材料的孔隙度高,则表示密实程度小,水流所受阻力小,更易流经。经测定,各反应柱有效孔隙度在 7.89% ~ 16.45% 之间,渗透系数在 1.34 ~ 24.55 m/d 之间,是霞湾港实验场地地下水含水层砂砾岩层渗透系数 (1.15 m/d) 的 1.1 ~ 21.4 倍,受介质组配的影响较大。为了分析影响反应柱渗透系数和孔隙度的主要因素,采用直观分析法对正交实验的结果进行统计分析。分别以不同矿物材料同一含量水平的平均渗透系数或孔隙度对含量水平作图,如图 5 所示,海泡石、石灰石水平 1 ~ 4 分别为 0%、5%、10%、20%;膨润土水平 1 ~ 4 分别为 0%、2%、5%、10%。从图 5 可以看出,随着海泡石用量增大,材料孔隙度和渗透系数均显著减小,有效孔隙度由 15.4% 减小到 8.2%,渗透系数由 21.3 m/d 减小至 1.8 m/d;膨润土用量增大,渗透系数呈略微减小趋势,孔隙度变化不明显;石灰石用量增大,渗透系数和孔隙度变化均不明显。表 2 根据直观分析法计算得到的各因素的极差,确定影响柱反应器渗透系数和孔隙度的因素按影响程度由大到小依次为:海泡石 > 膨润土 > 石灰石。实验所用海泡石是纤维状海泡石集合体,具有强烈的吸水性,遇水易成浆糊状胶体;而膨润土的主要成分是蒙脱石,蒙脱石层间阳离子通过强烈的水化作用,使得水分子进入蒙脱石的片层间,引起晶格定向膨胀,体积可膨胀数倍至几十倍^[24]。这 2 种材料的存在使得组合材料间原本空隙处吸水后被填满,致使材料间孔隙减少,有效孔隙度下降,渗透性变差。石灰石遇水性质稳定,体积变化不大,对孔隙度和渗透系数影响不大。

2.4 最佳组配

采用正交实验结果的直观分析法确定 PRB 填

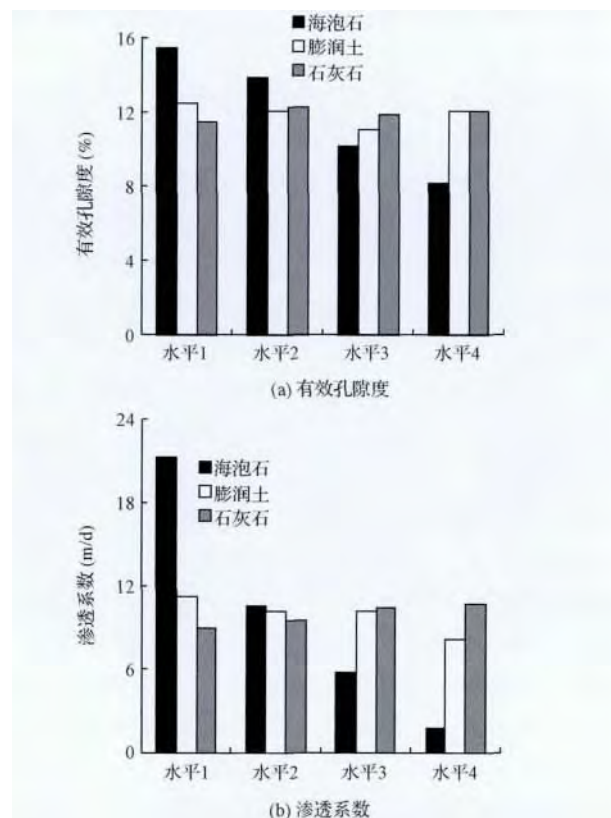


图5 有效孔隙度和渗透系数随材料质量分数变化

Fig. 5 Change of effective porosity and permeability coefficient with mass fraction of different materials

充材料的最佳配比,即计算各矿物材料同一含量水平针对某一评价指标的均值,则评价指标最值所代表的水平为该矿物材料的最佳水平。评价指标有 3 个:出水镉浓度、出水 pH 和组合材料的渗透系数。出水镉浓度值越小越好,出水 pH 以接近 7.0 最好,渗透系数越大越好。实际确定最佳组配时以出水镉浓度为主要评价指标,并综合考虑出水 pH 和渗透

系数的影响。针对各评价指标计算得到的最佳组配如表 2 所示。从表 2 可以看出,以出水镉浓度为评价指标获得的 PRB 填充介质的最佳组配为:石灰石/海泡石/膨润土 = 20/10/2 (质量分数,%)。该配比介于 14 号柱(20/5/2)和 15 号柱(20/10/5)之间,根据填充介质组配对出水 pH、组合材料渗透系数的影响规律推断,该配比的材料渗透系数在 6.27 ~ 13.27 m/d 之间,是霞湾港试验场地地下水含水层砂砾岩层的渗透系数(1.15 m/d)的 5.5 倍以上,满足 PRB 设计施工的要求,即填充材料渗透系数应是含水层渗透系数的 2 倍以上甚至更多。处理液 pH 虽然在运行初期偏弱碱性,但运行一段时间后,pH 值逐渐趋近并稳定于 8,达到地下水质量标准(GB/T 14848-93)规定的 I ~ III 类水质 pH 的要求(6.5 ~ 8.5)。因此,确定 PRB 填充介质最佳组配为:石灰石/海泡石/膨润土 = 20/10/2 (质量分数,%)。

表 2 正交实验结果直观分析				
Table 2 Analysis of orthogonal experiment results				
指 标	各因素最佳水平			各因素 影响排序
	石灰石用量 (A) (%)	海泡石用量 (B) (%)	膨润土用量 (C) (%)	
孔隙度	5	0	0	B > C > A
渗透系数	20	0	0	B > C > A
出水 Cd 浓度	20	10	2	A > B > C
出水 pH	20	5	5	A > C > B

3 结 论

(1)在海泡石和石灰石质量分数 0% ~ 20%、膨润土 0% ~ 10% 的变化范围内,天然矿物组合材料对 Cd 浓度约 1.0 mg/L 的污染地下水模拟大,石灰石用量越大,除镉效果越好;当石灰石含量不低于 10%,出水 Cd 浓度小于 0.7 μg/L,达到地下水质量标准 GB/T 14848-93 规定的 II 类水质标准。出水 Cd 浓度随海泡石和膨润土用量增大都呈现先减小后增大的趋势。对于镉处理效果的影响程度:石灰石 > 海泡石 > 膨润土。出水 pH 呈中性或弱碱性(7 < pH < 9),主要受组合材料中石灰石含量的影响。石灰石含量为 0 时,各柱 pH 基本稳定在 7 左右;当石灰石质量分数在 5% ~ 20% 时,各柱初始 pH 在 9 左右,石灰石含量越多,出水 pH 越大,随运行时间延长,出水 pH 逐渐降低并稳定在 8 左右。

(2)在海泡石和石灰石质量分数 0% ~ 20%、膨润土 0% ~ 10% 的变化范围内,天然矿物组合材料

的有效孔隙度和渗透系数随海泡石用量增加显著减小;随膨润土用量增大,渗透系数呈略微减小趋势,孔隙度变化不明显;随石灰石用量增加,渗透系数和孔隙度变化均不明显。对于组合材料有效孔隙度和渗透系数的影响程度:海泡石 > 膨润土 > 石灰石。

(3)利用直观分析法分析正交实验结果得出:对镉吸持能力最佳的材料配比为质量分数是石灰石 20%、海泡石 10%、膨润土 2% 的组合材料。

参 考 文 献

[1] Salim R. , Al-Subu M. M. , Sahrhage E. Uptake of cadmium from water by beech leaves. J. Environ. Sci. Health A ,1992 ,27(3) : 602-627

[2] 王佳佳,马慧敏,张田林. 新型多功能螯合树脂的合成及对水中 Cd(II) 离子的吸附特征. 环境工程学报, 2013 ,7(4) : 1378-1382

Wang J. J. , Ma H. M. , Zhang T. L. Synthesis of multi-functional chelating resin and its adsorption properties for Cd(II) in water. Chinese Journal of Environmental Engineering ,2013 ,7(4) : 1378-1382(in Chinese)

[3] 罗锦洪,郑丙辉,付青,等. 基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全度研究. 环境科学,2012 ,33(2) : 342-345

Luo J. H. , Zheng B. H. , Fu Q. , et al. Safety concentration of genotoxic carcinogens in water pollution accident based on human health risk. Environmental Science , 2012 ,33(2) : 342-345(in Chinese)

[4] Ashworth D. J. , Alloway B. J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter , copper , nickel and zinc. Environ. Pollution ,2004 ,127(1) : 137-144

[5] Richards B. K. , Steenhuis T. S. , Peverly J. H. , et al. Effect of sludge-processing mode , soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. Environ. Pollution ,2000 ,109(2) :327-346

[6] Hashim M. A. , Mukhopadhyay S. , Sahu J. N. , et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. Journal of Environmental Management ,2011 ,92(10) : 2388-2388

[7] 张永祥,梁建奎,王然,等. 地下水 PRB 原位生物修复中一种释氧材料的改进技术及效果分析. 环境工程学报,2012 ,6(11) : 3910-3914

Zhang J. X. , Liang J. K. , Wang R. , et al. Application of improving oxygen releasing material in situ polluted groundwater PRB bioremediation. Chinese Journal of Environmental Engineering ,2012 ,6(11) : 3910-3914(in Chinese)

[8] 崔海炜,孙继朝,张英,等. 可渗透反应墙原位修复垃圾渗滤液污染地下水. 环境工程学报,2012 ,6(8) : 2698-2704

- Cui J. H. , Sun J. C. , Zhang Y. , et al. In situ remediation of leachate-polluted groundwater with permeable reactive barrier technique. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , **2012** , 6(8) : 2698-2704 (in Chinese)
- [9] Kamolpornwijit W. , Liang L. , West O. R. , et al. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology* , **2003** , 66(3/4) : 161-178
- [10] Thiruvengkatachari R. , Vigneswaran S. , Naidu R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , **2008** , 14(2) : 145-156
- [11] Andrew D. H. , Demond A. H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review. *Environmental Engineering Science* , **2007** , 24(4) : 401-423
- [12] David W. B. , Ptacek C. J. , Benner S. G. , et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* , **2000** , 45(1-2) : 123-137
- [13] Suponik , Tomasz. Groundwater treatment with the use of zero-valent iron in the permeable reactive barriers technology. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* , **2013** , 49(1) : 13-23
- [14] 孟庆玲, 任群, 王显胜, 等. 组合材料渗透反应墙对硝基苯污染地下水的修复研究. *北京大学学报(自然科学版)* , **2010** , 46(3) : 413-416
- Meng Q. L. , Ren Q. , Wang X. H. , et al. Research on remediation of nitrobenzene contaminated ground-water with combination materials of permeable reactive barrier. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* , **2010** , 46(3) : 413-416 (in Chinese)
- [15] Karapinar N. , Donat R. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. *Desalination* , **2009** , 249(1) : 123-129
- [16] Sevgi Kocaoba. Adsorption of Cd(II) , Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination* , **2009** , 224(1-3) : 24-30
- [17] Hamidi A. A. , Mohd N. A. , Kamar S. A. , et al. Heavy metals (Cd , Pb , Zn , Ni , Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology* , **2008** , 99(6) : 1578-1583
- [18] Ralph D. Ludwig , McGregor R. G. , Blowes D. W. , et al. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water* , **2002** , 40(1) : 59-66
- [19] Guerin T. F. , Horner S. , McGovern T. , et al. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Research* , **2002** , 36(1) : 15-24
- [20] 孙约兵 徐应明 史新 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究. *环境科学学报* , **2012** , 32(6) : 1465-1472
- Sun Y. B. , Xu Y. M. , Shi X. , et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil. *Acta Scientiae Circumstantiae* , **2012** , 32(6) : 1465-1472 (in Chinese)
- [21] 宋和付, 陈安国, 夏畅斌. 膨润土吸附去除 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的研究. *材料保护* , **2001** , 34(9) : 40-41
- Song F. H. , Chen A. G. , Xia C. B. , et al. Study on the adsorption of Zn^{2+} Cd^{2+} ions with activated bentonite. *Journal of Materials Protection* , **2001** , 34(9) : 40-41 (in Chinese)
- [22] Stipp S. L. , Hochella M. F. , Parks G. A. , et al. Cd^{2+} uptake by calcite , solid-state diffusion , and the formation of solid-solution: interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS , LEED , and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* , **1992** , 56(5) : 1941-1954
- [23] ITRC. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions. PRB-4. Interstate Technology & Regulatory Council , Permeable Reactive Barriers Team , Washington D. C. , **2005**
- [24] 孙洪良. 复合改性膨润土对水中有机物和重金属的协同吸附研究. 杭州: 浙江大学博士学位论文 , **2010**
- Sun H. L. Study on simultaneous sorption of organic pollutants and heavy metals to bentonite modified by surfactant and organic ligands from water. Hangzhou: Doctoral Dissertation of Zhejiang University , **2010** (in Chinese)