

某废弃煤矿有机污染场地地下水修复治理中试研究

刘玉仙¹⁾, 朱俊民²⁾, 丁冠涛¹⁾, 斯克诚²⁾, 韩昱¹⁾, 胡培良²⁾, 张学斌¹⁾,
刘玉想¹⁾, 孙中瑾¹⁾, 罗启仕²⁾, 倪冲²⁾

1) 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 济南, 250014;

2) 永清环保股份有限公司, 长沙, 410330

内容提要:某废弃煤矿竖井经倾倒有机废液, 导致环境污染事件, 造成巷道及采空区内地下水污染。本文结合场地实际情况, 选取倾倒竖井(事故井)及周边区域为中试区域, 采用“抽出处理+原位氧化循环”两阶段联合修复技术对污染场地开展中试研究。本文介绍了场地污染概况、地下水修复中试方案设计和实施, 以及对修复效果进行评价。结果表明, 中试处理后地下水中 COD 和二氯甲烷最高去除率分别为 97.88% 和 99.74%。中试试验表明, “抽出处理+原位氧化循环”两阶段修复技术, 对处理矿区内巷道及采空区等复杂地层结构下深层地下水中有有机污染物具有较好的去除效果, 可以结合现场实际情形对整个污染场区进行规模应用。

关键词:废弃煤矿; 地下水修复; 有机污染物; 抽出处理; 原位氧化

随着我国经济进入转型阶段, 传统产业转型升级, 导致大量煤矿关闭(Wu Qiang et al., 2018; Ren Hui et al., 2019)。北方矿区较多, 地下水位埋深深, 不法分子利用废弃煤矿地下空间的储存量及隐蔽性, 将废液、废渣等污染物向地下灌注, 导致地下水污染(Yin Xiuzhen, 2018)。

国外对地下水污染治理研究较早, 已积累了大量研究成果及工程经验(Zhang Tao et al., 2019)。常见地下水修复技术有抽出处理、可渗透反应墙、原位化学氧化、监测自然衰减、原位生物修复、植物修复等(Pu Min, 2017; Li Yuanjie et al., 2018; Li Xiaoping et al., 2018)。

地下水抽出处理技术是通过布设一定数量的抽提井, 将污染的地下水抽提到地面, 再经过废水处理设施及设备将水中的污染物进行去除, 达到规定的排放标准后排入相应的管网或水体, 或者直接回注到地下水环境中(Zhao Yongsheng, 2012; Yin Xiuzhen, 2018)。抽提处理技术应用范围广, 是常见的地下水修复技术之一。据美国环保署统计, 1982

~2014 年期间, 在美国超级基金计划完成的地下水修复工程中, 涉及抽出处理和其他技术组合的项目 834 个(EPA 2017)。

原位化学氧化技术是指利用药剂注入设备, 通过向原位土壤或地下水中投加化学氧化剂(芬顿试剂、臭氧、过氧化氢和过硫酸盐等), 与污染物质发生化学反应, 使污染物降解或转化为低毒产物, 从而实现污染物去除净化的目的(Li Yinghui, 2016)。该技术在国外已经形成了较完善的技术体系, 应用广泛。据美国环保署统计, 2012~2014 年应用该技术的案例占地下水修复工程案例总数的 23%(EPA 2017)。

我国地下水污染控制与修复还处于起步阶段, 地下水治理修复工程案例较少, 国内已有对地下水抽出处理和原位化学氧化联合技术开展了工程应用, 如 Wang Jinhui et al. (2017) 采用多相抽提+原位化学氧化技术对土壤和地下水苯系物污染开展中试研究, 取得较好效果; Zhang Jing et al. (2016) 采用多相抽提和原位化学氧化联合技术对多种有机

注: 本文为山东省济南市章丘区普集街道上皋村污染场地修复治理项目资助的成果。

收稿日期: 2019-07-31; 改回日期: 2019-09-12; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 刘玉仙, 男, 1974 年生。高级工程师, 长期从事环境地质、水文地质研究。Email: 1712732799@qq.com。通讯作者: 丁冠涛, 男, 1985 年生。中级工程师, 长期从事环境地质、水文地质研究。Email: 531396099@qq.com。

引用本文: 刘玉仙, 朱俊民, 丁冠涛, 斯克诚, 韩昱, 胡培良, 张学斌, 刘玉想, 孙中瑾, 罗启仕, 倪冲. 2019. 某废弃煤矿有机污染场地地下水修复治理中试研究. 地质学报, 93(s1): 273~283, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2019252.
Liu Yuxian, Zhu Junmin, Ding Guantao, Ken Tse, Han Yu, Hu Peiliang, Zhang Xuebin, Liu Yuxiang, Sun Zhongjin, Luo Qishi, Ni Chong. 2019. Pilot study of remediation and treatment of groundwater in organics contaminated sites at an abandoned coal mine. Acta Geologica Sinica, 93(s1): 273~283.

复合污染开展修复,验收监测均达到了修复目标。但目前国内主要针对于浅层土壤和地下水污染治理修复,然而矿井等深层有机污染地下水治理鲜有报道。因此,本文采用抽出处理+原位氧化循环联合修复技术对山东某废弃煤矿有机污染场地中地下水污染进行中试研究,以期为矿区地下水污染控制与修复中复杂地层结构环境下深层地下水治理提供一定的工程经验。

1 污染场地概况

1.1 场地基本情况

某煤矿于 1990 年建井,2005 年闭坑,竖井用煤矸石回填。2015 年,经人为向竖井内倾倒大量废液,导致环境污染事件。后续开展应急处置,在事故井周围 100 m 范围内进行帷幕注浆,形成地下连续墙,有效的阻隔污染物进一步的扩散。地下水中检出污染物种类较多,主要为卤代脂肪烃、苯

系物、卤代芳烃、石油烃类。地下水中大部分有机物检出浓度较低,二氯甲烷的检出浓度水平相对较高,最大检出浓度为 1390 $\mu\text{g/L}$,平均浓度为 280.80 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2 场地地层结构

根据钻探取芯等工勘数据,区域内下 113m 地层主要为第四系大站组、石炭二叠系太原组。地层结构特征见表 1。

根据物探报告,工作区内存在多条巷道并充水,由于开采的不规范,区内巷道复杂,互相连通,在地下形成了一个错综复杂的网格状的通道。帷幕区中间略偏西位置存在一条南北方向主巷道;推断南部事故井附近存在多条巷道,巷道分布情况比较复杂;推断帷幕区外围西北部及东北部均存在有巷道由南向北埋深从 75m 增加到 80m。工作区内大部分区域为采空区,部分采空区已塌陷,导致采空区上部地层发生破碎。

表 1 场地地层一览表
Table 1 The site stratigraphic description

地层	层底埋深(m)	地层描述
第四系大站组	0~7	表层 0.5m 为耕植土,其下为粉质黏土黄褐色、硬塑、干强度中等,含卵圆形石灰质砾石,层底厚度 7m 左右。
	7~23	浅黄色、黄褐色粉砂岩,中风化,成分以方解石、长石为主,少量灰质,岩芯较完整,呈长柱状,局部破碎呈块状,含纵向发育为主,少量横向的方解石石脉,较为致密坚硬。
石炭二叠系太原组	23~31	主要为灰色、灰褐色砂质页岩、砂质泥岩为主,底部还有少量方解石石脉,岩芯呈短柱状,碎块状。
	31~55	为灰白色、砂岩、粉砂岩夹灰色薄层灰岩,是区内石炭二叠系的主要含水层,上部砂岩风化明显,中下部岩性致密坚硬,岩芯较完整,灰岩局部发育有岩溶裂隙并有水蚀现象,部分裂隙被方解石充填。
	55~64	为橄榄辉长岩,青绿色,中粒—细粒结构,主要矿物成分为辉石。
	64~99	为页岩、泥岩互层,夹薄层砂岩和煤层,局部被辉长岩侵入。
	99~113	为橄榄辉长岩,青绿色,中粒—细粒结构,主要矿物成分为辉石。
	113m 至下	为灰黑色页岩、泥岩互层,由于钻孔揭露深度的不同未完全揭穿该层,根据钻探及收集的资料,推测在副井周边石炭二叠系层的厚度在 90m 左右,向北、西北逐渐加深至 180~200m 左右。

1.3 场地水文地质条件

场地所在区域年平均降水量约为 627.9 mm。经过抽水推测在污染场区帷幕灌浆范围内该含水岩组富水性弱,单孔平均水量在 5 m^3/d 以下。通过土工试验对第四系粉质黏土进行了室内垂直渗透系数进行了测定,测定结果为 $6.68\times 10^{-6}\text{cm/s}$ 。稳定水位观测地下水井内水量比较丰富,可以推断出巷道内目前处于充满水的状态。由三角形井孔法得到的场地的地下水流向为北西向。

本场地事故矿井废液对地下水的影响主要为煤系地层太原组砂岩、薄层灰岩的裂隙水,该层水为当地村民灌溉用水。当断裂构造及陷落柱沟通奥陶系灰岩含水层时,会对奥陶系灰岩岩溶地下水产生威胁。根据含水介质以及地下水在含水层中的运动、赋存特点,区域内含水层划分为松散岩类孔隙水、碳

酸盐岩类裂隙岩溶水、碎屑岩夹碳酸盐岩类岩溶裂隙含水层和基岩风化裂隙水四类。通过搜集的资料获得本区内地层岩土裂隙渗透速率为 0.5~1.0 m/d 。

场区地下水以深层孔隙裂隙水混合岩溶裂隙水为主,主要接受大气降水入渗补给,补给条件一般,含水层透水性较差,场区内普遍分布弱~中等透水性粉土。与地表水体形成一定排关系,径流缓慢,从目前场地地形地貌看,以蒸发和人工开采为主要排泄方式。

地下水水位 1 月份埋深在 61.8~71.3 m,标高 64.41~74.54 m。止水帷幕内外有一定的水位差,且随季节性变化,7、8 月为场区所在区域雨季,水量补给大,水位上升约 10 m 左右。巷道空间及采空区一直处于充水状态。

2 地下水修复中试方案

2.1 中试区域选择

根据前期的调查及结合现场实际情况,事故井作为地下水污染源,事故井及周边区域是本项目污染最为严重区域,本着去除污染源以及为整个场地提供切实可行的修复工艺及参数,故选择事故井及周边区域作为本次中试区域,中试范围约 2800 m²。整个场区在修复治理前进行帷幕注浆,通过阻隔和减弱帷幕内污染地下水与外围之间的水力联系,有效的阻隔污染物进一步的扩散。其中中试区域南侧为注浆帷幕边界(图 1)。

2.2 补充调查

由于前期调查点位较少,不能详细的反映中试区域污染情况,进行中试试验前需要开展补充调查。事故井区域为本场地地下水的污染源,以事故井区域为中心,以及结合巷道、采空区等地下空间分布,点位之间距离按 5~10 m 向外扩散布设。中试区域共设置调查井 22 眼,见图 1。通过补充调查进一步查明了中试区域详细污染情况,检测结果见下表 2。中试区域地下水中主要污染为二氯甲烷和

COD,其中,二氯甲烷最大污染浓度为 1940 μg/L, COD 最大污染浓度 1095 mg/L。中试区域地下水 pH 值偏酸性,在 3.55~5.73 之间;铁离子最大含量为 2850 μg/L。

表 2 场地中试区域主要污染情况

Table 2 Major pollution conditions at the pilot area

井号	二氯甲烷 (μg/L)	COD mg/L	井号	二氯甲烷 (μg/L)	COD mg/L
#1	381	1095	#12	1940	968
#2	252	207	#13	223	48
#3	218	59	#14	<5	276
#4	27	25	#15	<5	30
#5	38	7	#16	<5	178
#6	31	20	#17	<5	40
#7	40	50	#18	41	37
#8	<5	90.2	#19	410	49
#9	<5	803	#20	<5	386
#10	<5	39	#21	<5	40
#11	<5	74	#22	<5	72

注:二氯甲烷检测方法:HJ 639-2012 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法,下同;COD 检测方法:HJ 828-2017 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法,下同。

同时本次补充调查井作为后期中试工程的抽取、监测、注入等多功能井。事故井内固废经旋挖后

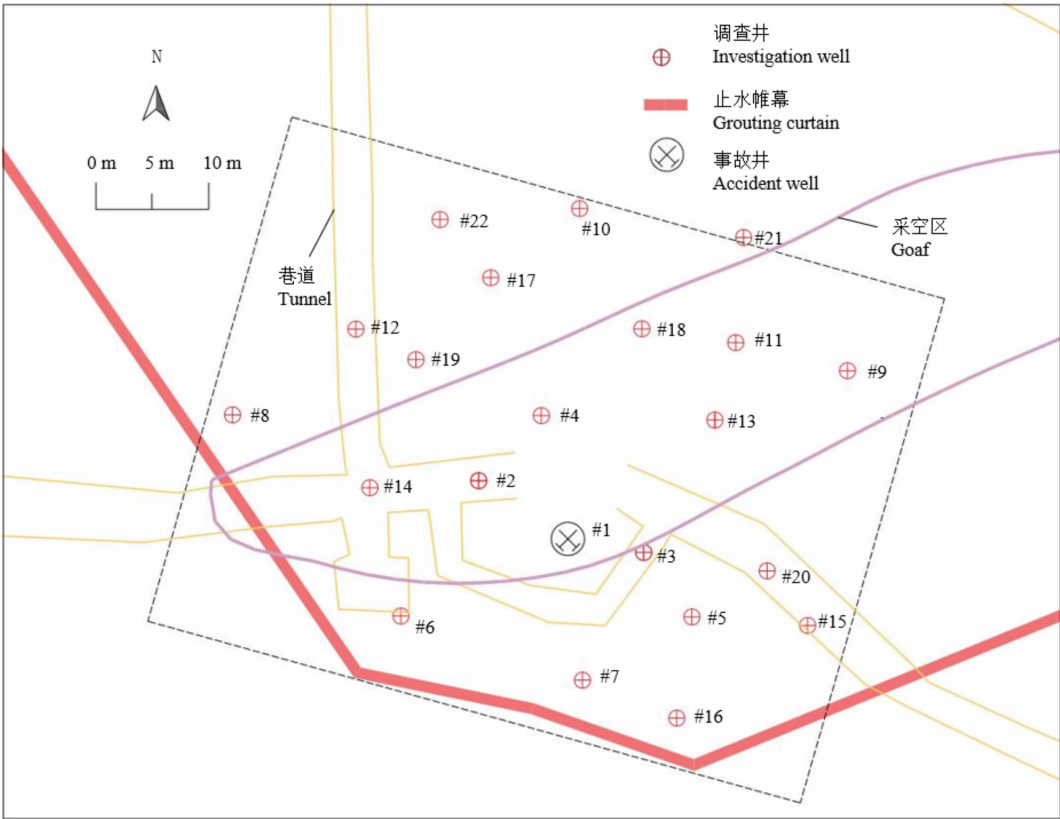


图 1 场地中试区域井位平面布置

Fig. 1 Well location layout at the pilot test area

下直径 550 mm 套管成井,其余调查井最小套管直径为 180 mm 或 219 mm,满足修复使用。

2.3 中试方案设计

2.3.1 抽出处理

抽出处理修复适用于含水层渗透性好,且不存在非水相流体等难溶污染物污染区域的土层或岩层。本项目地下水污染区主要为煤层的巷道和采空(塌陷)区,地下空间大,水流通透性好;另外,从补充调查结果来看,未发现非水相流体污染区,但地下水有机污染物种类多、含量低、COD 浓度值较高,抽出统一处理更有利于污染物去除。因此抽提处理适合作为该场地地下水修复技术。

2.3.2 原位化学氧化

原位化学氧化处理适用于多种有机污染物的修复,本项目涉及的污染物可被氧化降解,处理区域面积和厚度均不大,可以对低洼区域进行氧化,因此可以考虑采用原位化学氧化处理,但本项目有机污染种类多,要向实现对修复目标污染物的去除,同时还对其他有机污染物进行氧化。因此本中试考虑修复目标值以外,重点考察 COD 的去除情况。

考虑地下空间复杂性,存在巷道、采空塌陷区、

裂隙等构造,各个井之间距离存在盲点,以及煤层对有机污染物的吸附作用,部分污染物很有可能难以与氧化药剂接触,造成修复盲区,修复治理时间延长。因此结合地下空间巷道和采空层地下水流通性能好,本技术方案在原位化学氧化的基础上增加循环注入工艺,加大地下水的流通性,使氧化药剂与污染物充分接触反应,缩短修复时间。

2.3.3 技术路线

采用抽出处理+原位氧化循环两阶段修复工艺。中试区域由于污染物分布较为集中,首先阶段一采用地下水抽出处理工艺进行处理,将地下水中高浓度污染物(COD)抽出,运用高级芬顿氧化技术对抽出废水进行处理,达标后纳管排放。当抽出处理效果不明显或者污染降低一定浓度稳定,但还达不到修复目标要求,再进行阶段二处理,采用原位氧化技术,同时辅以地下水抽提循环工艺,进一步去除地下水中的污染物。

2.4 井位布设

中试区域范围内结构复杂,涉及事故井、巷道以及采空区(图 2)。从补充调查情况来看,主要污染体现在事故井及周边巷道及采空区内,但各个点位

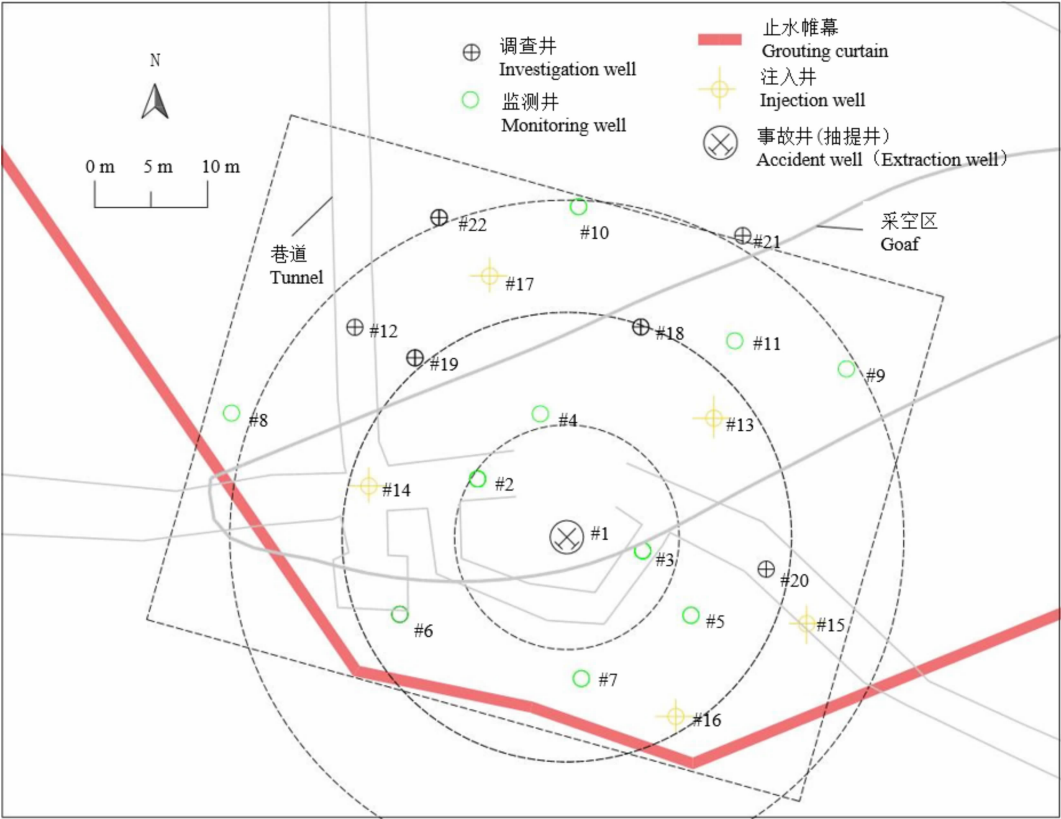


图 2 中试区域阶段二抽提、监测、注入井布设
Fig. 2 Layout of extraction, monitoring and injection wells in pilot area stage II

污染情况不一,表现出其差异性,故采取以下布设方法开展修复治理工作。

阶段一井位布设:根据中试区域补充调查结果,地下水抽出处理根据 COD 浓度相对较高点位为抽提井,共布设抽提井 6 口,分别为 #1、#2、#9、#12、#14、#20。

阶段二井位布设:见图 2,中试区域以事故井为圆心,其中,事故井作为抽提井(#1);在事故井周边约 20 m 处四周设置 6 口循环注入井,分别为 #12、#13、#14、#15、#16、#17;在抽提井周边约 10m 或 30 m 处四周设置 10 口监测井,分别为 #2、#3、#4、#5、#6、#7、#8、#9、#10、#11。

2.5 系统组成

本项目中试区域应用主要包括地下水抽提系统、地下水处理系统、药剂注入系统、地下水循环系统、水位监测系统。

2.5.1 地下水抽提系统

采用地下水抽提系统将中试区域抽提井内的污染地下水抽出。地下水抽提系统主要包括深水泵、钢丝绳、管道、电缆线、控制系统组成。由于地下水埋深深,潜水泵扬程设计 100 m。单台泵抽提量 5~10 m³/h。

2.5.2 地下水处理系统

本中试废水处理工艺为:芬顿高级氧化→混凝沉淀→活性炭过滤→达标外排(或回用)。废水处理工艺流程图见图 3。废水主要含有挥发性有机污染物和半挥发性有机污染物,抽提的废水先通过芬顿高级氧化进行处理,可以去除废水中的有机物,使其转化为二氧化碳排出。然后经进行中和、混凝反应,

进入沉淀池沉淀。考虑污染物种类较多且复杂,在沉淀池后增加一套活性炭过滤装置,通过强效吸附作用对废水中的剩余污染物进行高效吸附,保证出水水质能够达到纳管排放水质要求。通过废水在线监测系统,实时监控废水排放情况,发现数据异常,通过控制排放口阀门,将废水引入反应池重新处理。沉淀池污泥通过板框压滤机脱水,废水进入收集池收集再处理,压滤泥饼外运处置。

2.5.3 药剂注入系统

注入井与药剂注入系统连接,通过药剂配置箱将配好的药剂用泵打入注入井中,对地下水污染物进行去除。

2.5.4 地下水循环系统

通过抽提泵将抽提井内地下水抽出,然后注入至注入井,从而使地下水在一定范围内定向流动,加速污染物与药剂接触反应。

2.5.5 水位监测系统

向监测井中布设水位监测设备,监测中试区域修复过程中水位变化。

3 中试工程实施与运行

3.1 阶段一工程实施与运行

阶段一工程实施主要针对地下水中高浓度 COD 井位进行抽提处理,同时去除 COD 和二氯甲烷等有机污染物。抽提地下水井废水处理系统处理后达标外排,沉淀池污泥通过污泥压滤系统脱水,泥饼外委处置。

3.1.1 地下水抽提

根据布设点位进行地下水抽提设备、水位在线

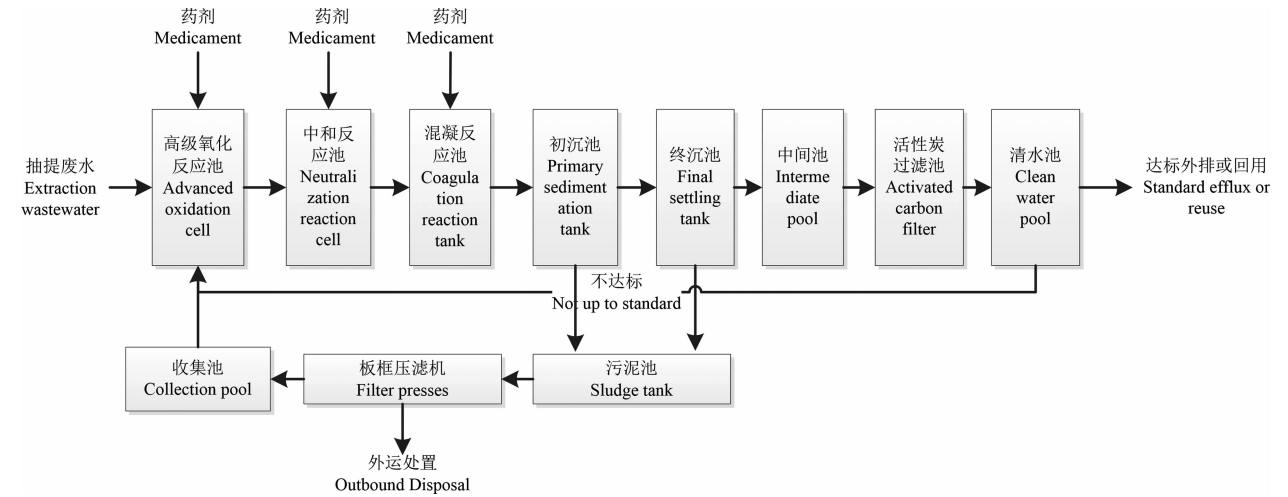


图 3 废水处理工艺流程图

Fig. 3 Flow chart of waste water treatment process

监测设备安装、调试。抽提泵抽提能力 5~10 m³/h, 扬程 100 m。对事故井 #1 下两台泵, 其余(#2、#9、#12、#14、#20)井位下一台泵, 深水泵下至井底处。根据现场情况, 分别对抽提井 #1、#2、#9、#12、#14、#20 分批次抽提, 抽出污染地下水通过管道(直径 50 mm)送入废水处理系统进行处理。

3.1.2 地下水处理

废水处理系统中涉及高级氧化反应池、中和反应池、混凝反应池、初沉池、终沉池、中间池、活性炭过滤器、清水池、板框压滤机、收集池、加药桶等部分, 按图施工, 将各处理单元进行连接。采用芬顿高级氧化+絮凝沉淀处理工艺, 经小试和现场调试, 废水处理能力最大 20 m³/h, 主要添加药剂为芬顿试剂(硫酸亚铁及双氧水)、PAM、PAC。

反应单元主要过程: 废水由现场井点通过提升泵泵入废水处理系统, 首先进入高级氧化反应池, 通过加药泵投加酸调节 pH 值在 3~4 之间, 然后投加硫酸亚铁及双氧水开始高级氧化反应, 去除废水中的污染物。反应完后废水自流进入中和反应池, 通过加药泵投加碱调节 pH 在 8~9 之间。然后废水进入混凝反应池, 投加 PAC 和 PAM 混凝反应后废水进入沉淀系统。

3.1.3 监测运行

阶段一运行时间从 8 月 10 日至 11 月 10 日, 持续时间 3 个月。运行过程中对污染指标、水位等进行监测, 掌握地下水修复情况, 及时调整工艺参数。

(1)修复过程中水位变化: 在事故井(#1)中设置水位传感器, 以 10 m³/h 对事故井地下水进行抽提试验, 同时观测抽提过程中事故井水位降深情况。由图 4 可知, 抽提开始水位迅速下降, 在 30 min 时, 水位下降了 1.21 m, 随后抽提量不变的情况下, 水位缓慢下降并达到稳定趋势, 事故井水位最大下降了 1.38 m, 当抽提泵停止运行时, 水位在 100 min 内恢复至抽提前水位。根据水位测定, 中试区域地下水含量较大, 水位埋深深度约 20m。从抽提过程中水位变化可以看出, 以现有抽提量对周边各个井的影响较少, 适合对高浓度污染井位进行单独抽提处理。

(2)抽提过程中 COD 浓度变化: 地下水抽提运行过程中监测各个抽提井中地下水 COD 浓度变化。以事故井(抽提总量 18000 m³, 抽提能力 10 m³/h)为例, 抽提过程中 COD 浓度变化(图 5)。由图可知, 随着抽提量增加, COD 浓度迅速下降; 当抽提量到一定程度后, COD 浓度下降较慢, 趋于平缓

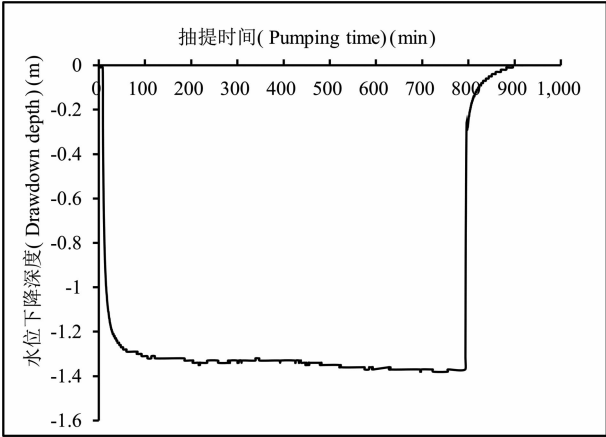


图 4 抽提井抽提前后水位变化
Fig. 4 Variations of water levels in pumping wells as a result of advanced pumping

态势。根据美国超级基金场地地下水修复工程案例中, 抽出处理技术为地下水最常用技术(Song Zhenyu et al., 2014)。抽出处理工艺简单, 可以直接移除地下废水环境中的污染物, 控制污染物扩散。但抽出处理耗时长, 可能存在拖尾和反弹迹象(Pu Min, 2017)。本次事故井抽提中, 抽提总量达到 6000 m³时, COD 浓度降低至 200 mg/L 左右, 继续抽提 COD 浓度难以降低, 且处于动态变化中, 说明污染物在一定程度上不断释放。由此可以初步判定抽提过程处于拖尾期, 继续抽提修复效率缓慢, 需要启动原位化学氧化修复。

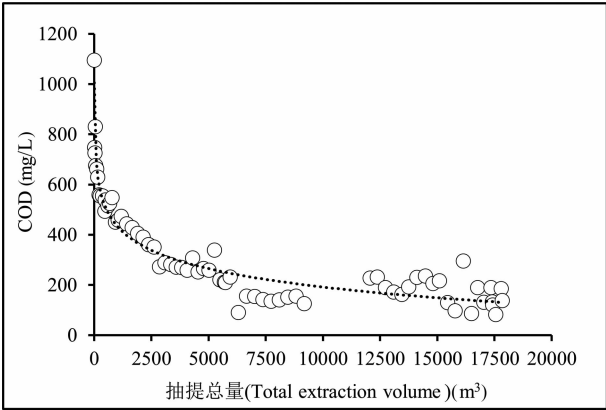


图 5 抽提井抽提过程中 COD 浓度变化
Fig. 5 COD concentration change in extraction well

(3)废水处理情况: 地下水修复过程中, 定期对废水处理系统出水水质跟踪监测, 通过现场实时监测及定期取样送第三方检测双重把控, 出水水质(COD、pH、SS)均满足《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中三级标准要求, 可以纳管外排。

3.2 阶段二工程实施与运行

3.2.1 水位监测

中试区域各个井先安装水位在线监测设备,观测抽提过程中监测抽提井和循环注入井中水位变化,初步评估抽提井与周边循环注入井的地下水连通性强弱,便于优化参数。此阶段工作完成后,将循环注入井内地下水在线监测设备提取出井口,便于后续双氧水药剂的注入。

3.2.2 循环抽提

在事故井中安装抽提设备,抽提系统中安装 4 台抽提泵(每台抽提泵抽提流量约 $10\text{ m}^3/\text{h}$,总抽提流量约 $40\text{ m}^3/\text{h}$),综合考虑抽提井构造及抽提过程中存在抽提井液位下降情况,抽提泵放置深度分别为井底及距井底 5 m、7 m、9 m 处,将抽提泵通过抽提管道安装三通分流装置后,分别接入布设的 6 口循环注入井内,并放至井口以下 5 m 处,便于地下水循环注入。

3.2.3 药剂注入

本中试试验设置 6 口注入井,将药剂从配置箱内通过隔膜泵连接管道打入注入井,管道设置于井底处。其中管道设置三通和开关进行分流,通过流量计统计各个井药剂注入量。

本次中试试验根据小试试验结果,双氧水在偏酸性环境下对场地内污染物的去除效果较好。由于现场地下水偏酸性,以及地下水中铁离子含量较丰富,为双氧水的氧化作用提供了较好的环境;同时,双氧水反应效果好,容易降解,不直接对地下水环境中增加其他有害物质。

双氧水经循环注入井内的药剂注入管道缓慢注入至井底,现场投加的双氧水浓度设置为 $6\%\sim 27.5\%$,每口井双氧水注入量约 1 m^3 ,共注入 11 批次。在双氧水注入期间关闭抽提泵,待双氧水注入完成后再开启循环抽提泵。

3.2.4 运行监测

阶段二运行时间从 2018 年 11 月 13 日至 2019 年 1 月 1 日结束。运行过程中投加 11 批次氧化药剂,同时进行循环抽提,观测地下水修复情况,及时调整工艺参数。

(1)修复过程中流场刻画:用四台泵($40\text{ m}^3/\text{h}$)同时抽提事故井地下水,中试区域地下水水位变化见图 6。事故井抽提对周边区域有一定的影响,最大降深约 3m。从等水位线可知,等水位线间隔越稀疏,水力联系越强;反之,等水位线越密集,水力联系越弱。#1 与周边各个井的水力联系程度为: #2>

#3≈#19>#20>#13>#12>#15>#5≈#14>#6>#7>#16>#17>#11>#18。其中, #1 与 #2、#3、#19、#20、#13、#12 水力联系最强,说明各个井之间连通性好,其主要分布在事故井周边区域,呈东南-西北倾斜,这与巷道分布大致一致。事故井南面靠近止水帷幕,水力联系减弱,事故井北面虽处于采空区,但水力联系不强,可能与采空区塌陷有关。另外发现中试区域污染浓度分布与其水力连通性强的区域分布大致一致,污染物通过事故井向下渗入,主要通过巷道、采空区等连通性好的通道进行向周围扩散。溶解相有机污染物与含水层物质存在吸附、解吸反应,致使污染物存在滞后作用(Wu Yucheng,1998),然而巷道、采空区等空腔为污染物提供了存留空间,在一定程度上减少了污染物与岩层、土壤等吸附作用,没有明显的滞后作用,这利于污染物的抽出去除。

(2)监测井 COD 浓度变化:阶段二对注入井进行 11 批次双氧水的投加,氧化地下水中有有机污染物。定期对监测井内 COD 浓度进行 14 次监测,监测结果见图 7、图 8。内围监测井有 6 口(#2、#3、#4、#5、#6、#7),处于抽提井和注入井之间,外围监测井有 4 口(#8、#9、#10、#11)。内围监测井中各个井及批次监测浓度各不同(图 7),总体而言,随着氧化循环过程的持续,各个监测井内 COD 浓度呈下降趋势。其中,初期监测过程中 #2、#3、#4 监测井内 COD 值较高,是因为 #2、#3、#4 处于巷道和采空区内,与事故井等几个高浓度值井位距离较近,同时各个井之间地下水连通性交强,循环过程中将隐蔽的有机污染物带出。随着持续监测,内围各个监测井 COD 值处于较低水平,反映双氧水对地下空间内污染物的去除效果较好。对中试区域监测井 COD 浓度进行拟合,浓度分布见图 9。由图可知,中试区域 COD 浓度均处于较低水平,以事故井中心区域向四周递减。外围监测井 COD 浓度值普遍低于内围 COD 浓度(图 8)。外围初始监测值较低,说明各个监测井内有机污染物浓度低,但随着抽提过程中,部分监测井多个监测频次 COD 浓度值偏高,可能因为受到循环注入过程中注入井内地下水向外围扩散的影响。随后几批监测值又降下来,说明循环注入过程中对污染物向外围扩散得到有效的控制。

(3)修复过程中地下水二次污染监测:为了防止修复过程中地下水污染扩散,对场区上游、下游四周布置 5 个污染扩散监测点位,进行地下水二氯甲烷

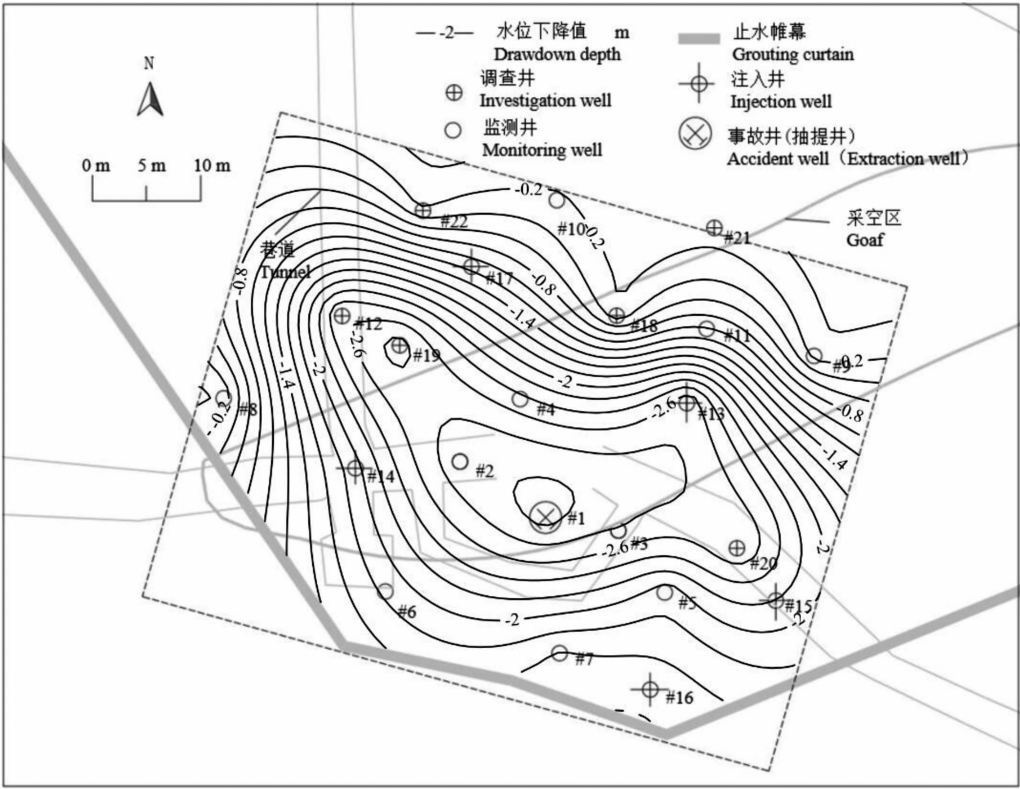


图 6 事故井抽提过程中水位变化(2018 年 9 月 3 日)

Fig. 6 Water level change during extraction of accident wells(September 3, 2018)

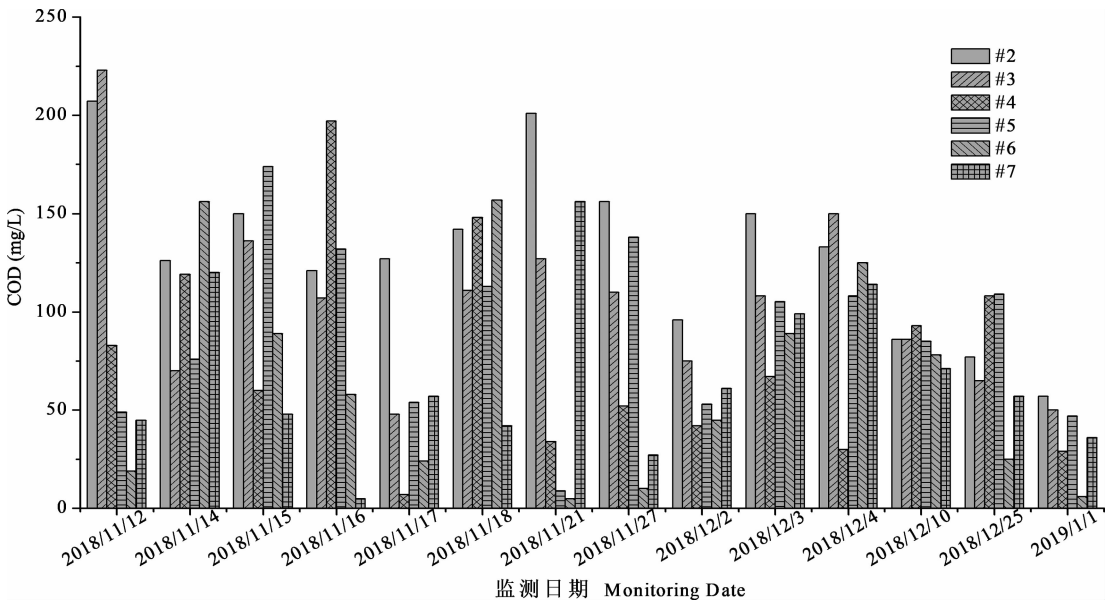


图 7 内围监测井地下水 COD 浓度数据

Fig. 7 COD concentration data of groundwater in internal monitoring wells

氧水注入时间:11月13日、11月14日、11月15日、11月16日、11月17日、11月20日、12月1日、12月2日、12月3日、12月19日、12月20日
Injection time of hydrogen peroxide: Nov. 13, Nov. 14, Nov. 15, Nov. 16, Nov. 17, Nov. 20, Dec. 1, Dec. 2, Dec. 3, Dec. 19 and Dec. 20

污染指标的监测,检测结果均未检出修复目标污染物,表明止水帷幕对污染物的阻隔效果,同时也说明地下水修复过程中污染物并未得到扩散。

4 中试修复效果评价

根据中试区域各个井 COD 浓度大小,选取

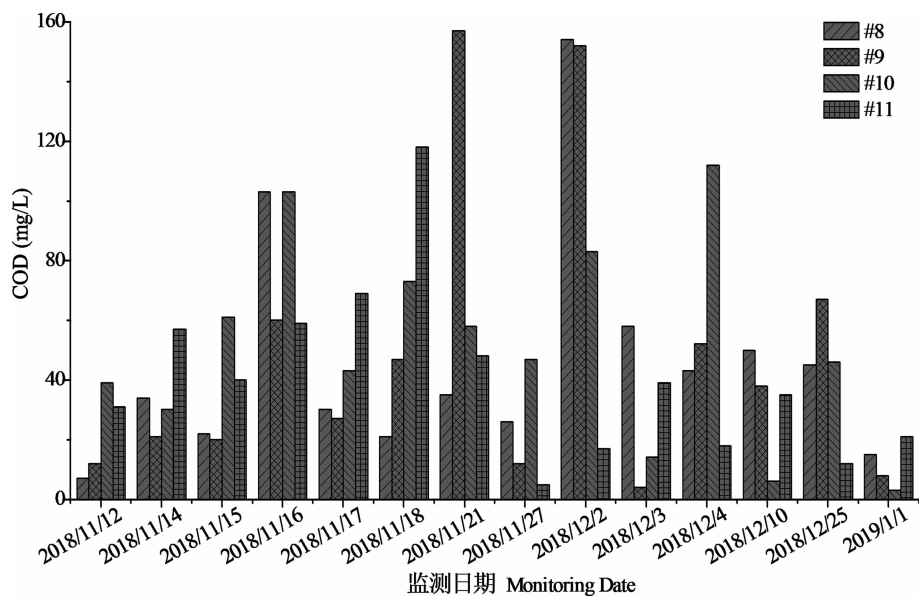


图 8 外围监测井地下水中 COD 浓度数据

Fig. 8 COD concentration data in groundwater of peripheral monitoring well

双氧水注入时间:11月13日、11月14日、11月15日、11月16日、11月17日、11月20日、12月1日、12月2日、12月3日、12月19日、12月20日

Injection time of hydrogen peroxide: Nov. 13, Nov. 14, Nov. 15, Nov. 16, Nov. 17, Nov. 20, Dec. 1, Dec. 2, Dec. 3, Dec. 19 and Dec. 20

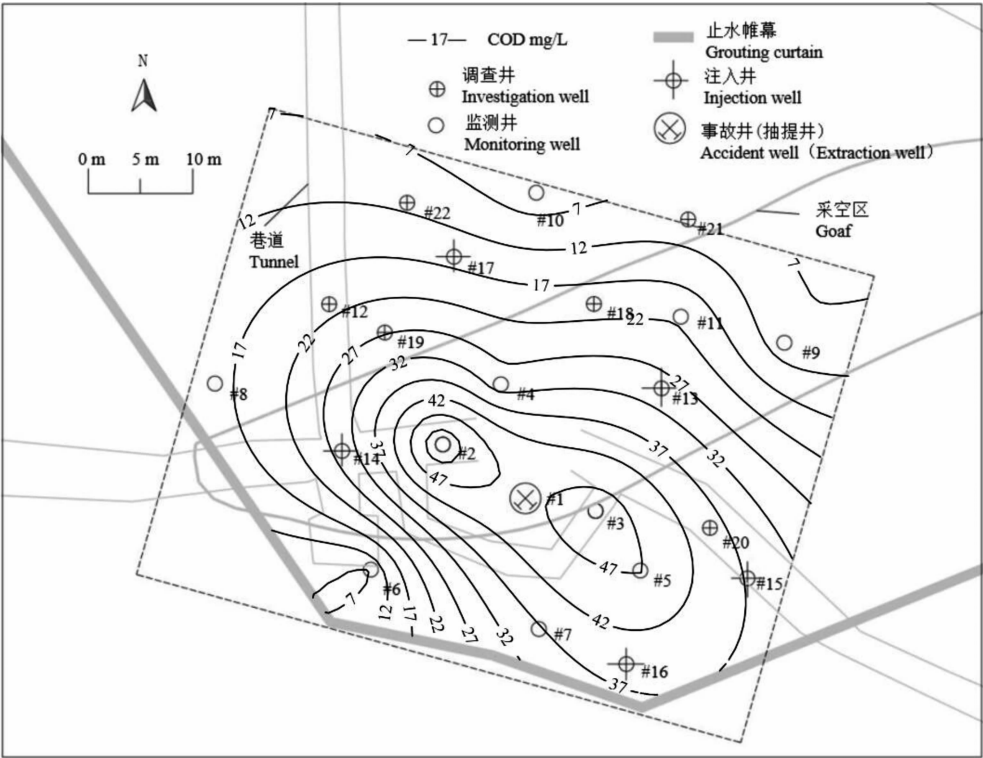


图 9 监测井监测地下水 COD 浓度分布(2019 年 1 月 1 日)

Fig. 9 COD concentration distribution data of groundwater in monitoring wells (January 1, 2019)

COD 浓度值较高 6 个井位进行分批抽提处理,阶段一抽出处理过程中对 COD 浓度的影响如表 3 所示。结果表明,抽提前后各个抽提井地下水 COD 浓度显著降低,通过处理前后 COD 浓度计算出各个抽

提井去除率可知,去除率范围在 76.33%~97.88% 之间。阶段一抽出处理对中试区域高浓度污染物进行了去除。

中试结束后对中试区域内所有井进行取样检

测,检测结果如表 4。结果表明,中试区域二氯甲烷浓度均小于 23 $\mu\text{g/L}$,最大去除率达 99.74%,去除效果显著,达到修复目标值要求;COD 浓度值均小于 100 mg/L ,控制在较低水平上。地下水抽提处理+原位氧化循环处理联合修复对矿井地下水中污染物的去除有很好的效果。

表 3 抽出处理对地下水中 COD 的影响

Table 3 Effect of extraction treatment on COD in groundwater			
井号	抽提前 COD(mg/L)	处理后 COD(mg/L)	去除率
# 1	1095	138	87.40%
# 2	207	49	76.33%
# 9	803	17	97.88%
# 12	968	69	92.87%
# 14	276	30	89.13%
# 20	386	27	93.01%

表 4 中试后各个井位监测浓度

Table 4 Monitoring concentration of each well location after pilot test					
井号	二氯甲烷 ($\mu\text{g/L}$)	COD mg/L	井号	二氯甲烷 ($\mu\text{g/L}$)	COD mg/L
# 1	<5	41	# 12	<5	73
# 2	<5	49	# 13	<5	62
# 3	23	68	# 14	<5	51
# 4	<5	81	# 15	<5	37
# 5	<5	30	# 16	<5	59
# 6	<5	78	# 17	<5	67
# 7	13	42	# 18	<5	78
# 8	<5	41	# 19	<5	23
# 9	<5	47	# 20	<5	27
# 10	<5	86	# 21	<5	67
# 11	<5	39	# 22	<5	60

5 结论与建议

(1)本项目地下水中试通过“抽出处理+原位氧化循环”相结合技术对地下污染物去除效果明显,中试取得较好的效果。在一定程度上优先处理了地下水污染源头,建立了高浓度采用抽出处理技术,低浓度采用原位化学氧化为主的联合技术处理地下水污染的思路,为后续整个场地的治理修复提供了宝贵的理论和实践意义。

(2)由于地下空间的复杂性,不能保证完全对污染物的去除,后期可能存在一定的拖尾效应。综合经济成本等原因,建议后期进行风险管控,采取“监控自然衰减技术”对污染物进行管控。

(3)制度控制。建议该场地地下水禁止开发利用。

References

EPA. 2017. Superfund remedy report, fifteenth rdion. Office of Land and Emergency Management, 25~27.

Li Xiaoping, Cheng Xi. 2013. The application of monitored natural attenuation to soil and groundwater remediation on contaminated sites. Environmental Pollution and Prevention, 35(8): 73~78(in Chinese with English abstract).

Li Yinghui, 2016. Case studies about the chemical oxidation of contamination soil and groundwater in the USA. Environmental Engineering (S1). 965 ~ 969 (in Chinese with English abstract).

Li Yuanjie, Wang Senjie, Zhang Min, He Ze, Zhang Wei. 2018. Research progress of monitored natural attenuation remediation technology for soil and groundwater pollution. China Environmental Science, 38 (03): 1185 ~ 1193 (in Chinese with English abstract).

Pu Min. 2017. Reviews on groundwate contaminants and remediation technology: rump and treat. Environmental Engineering, 35 (04): 6~10(in Chinese with English abstract).

Wang Jinhuai, Gu Chunjie. 2017. Engineeringapplication of multiphase extraction + in-situ chemical oxidation in organic polluted sites. Shanghai Chemical Industry, 42(12): 20~24 (in Chinese with English abstract).

Ren Hui, Wu Guoqiang, Zhang Guchun, Ning Shuzheng, Zhu Shifei, Wang Xingjun, He Xiaolong, Liang Yeping. 2019. The situation analysis and strategy research of closed/abandoned mine resources comprehensive utilization in China. Coal Geology of China, 31(2): 1 ~ 6 (in Chinese with English abstract).

Wu Qiang, Li Songying. 2018. Positive and negative environmental effects of closed mines and its countermeasures. Journal of China Coal Society, 43(1): 21 ~ 32 (in Chinese with English abstract).

Wu Yucheng. 1998. Influencing factors analysis of treatment technology for organic contamination of groundwater. Hydrogeology and engineering geology (1), 27 ~ 29 (in Chinese with English abstract).

Song Zhenyu, Yang Wei, Wang Wenqian, Wu Min, Zhang Jinghui, Chen Guanyi. 2014. Research progress on restoring groundwater contaminated by chlorinated hydrocarbon. Environmental Science and Management, 39(4): 104~106(in Chinese with English abstract).

Yin Xiuzhen. 2018. Characteristics of groundwater pollution and application of remediation technology. Ground Water, 40(01): 73~75(in Chinese with English abstract).

Zhang Jing, Zhang Feng, Ma Li. 2016. Application of multiphase extraction and in-situ chemical oxidation combined remediation technology-a case study of groundwater remediation in an organic compound polluted site. Environmental Protection Science, 42(3), 154~158(in Chinese with English abstract).

Zhang Tao, Ding Zhenyu. 2016. Analysis of the technology, patents and industry development for the remediation of soil and groundwater pollution. Environmental Pollution and Prevention, 38 (07): 93 ~ 98 (in Chinese with English abstract).

Zhao Yongsheng. 2012. Risk management and screening of remediation technologies for contaminated groundwater site. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 42(05): 1426~1433(in Chinese with English abstract)

参 考 文 献

李小平,程曦. 2013. 场地污染土壤和地下水修复中受监控的自然修复/恢复技术的应用与研究进展. 环境污染与防治. 35(8): 73~78.

李影辉. 2016. 美国有机污染场地化学氧化修复案例分析. 环境工程(S1). 965~969.

李元杰, 王森杰, 张敏, 何泽, 张巍. 2018. 土壤和地下水污染的监控自然衰减修复技术研究进展. 中国环境科学. 38(03): 1185~1193.

蒲敏. 2017. 污染场地地下水抽出处理技术研究. 环境工程. 35(04): 6~10.

任辉, 吴国强, 张谷春, 宁树正, 朱士飞, 王行军, 贺小龙, 梁叶萍. 2019. 我国关闭/废弃矿井资源综合利用形势分析与对策研究. 中国煤炭地质. 31(2), 1~6.

王锦淮, 顾春杰. 2017. 多相抽提+原位化学氧化联合技术在有机污染场地的工程应用. 上海化工, 42(12): 20~24.

武强, 李松营. 2018. 闭坑矿山的正负生态环境效应与对策. 煤炭学报. 43(1): 21~32.

吴玉成. 1998. 治理地下水有机污染抽出处理技术影响因素分析. 水文地质工程地质(1), 27~29.

宋震宇, 杨伟, 王文茜, 吴琨, 张景辉, 陈冠益. 2014. 氯代烃污染地下水修复技术研究进展. 环境科学与管理. 39(4): 104~106.

尹秀贞. 2018. 地下水污染特征及其修复技术应用探析. 地下水, 40(01): 73~75.

张晶, 张峰, 马烈. 2016. 多相抽提和原位化学氧化联合修复技术应用——某有机复合污染场地地下水修复工程案例. 环境保护科学, 42(3), 154~158.

张涛, 丁贞玉. 2016. 土壤及地下水污染修复技术、专利与行业发展分析. 环境污染与防治 38(07): 93~98.

赵勇胜. 2012. 地下水污染场地风险管理 with 修复技术筛选. 吉林大学学报(地球科学版), 42(05): 1426~1433.

Pilot study of remediation and treatment of groundwater in organics contaminated sites at an abandoned coal mine

LIU Yuxian¹⁾, ZHU Junmin²⁾, DING Guantao^{* 1)}, KEN Tse²⁾, HAN Yu¹⁾, HU Peiliang²⁾, ZHANG Xuebin¹⁾, LIU Yuxiang¹⁾, SUN Zhongjin¹⁾, LUO Qishi²⁾, NI Chong²⁾

1) No. 801 Hydrogeological and Engineering Exploration Brigade of Shandong Exploration Bureau of Geology and Mineral Resources, Jinan, 250014;

2) Yonker Environmental Protection Co., Ltd., Changsha, 410330

* Corresponding author: 531396099@qq.com

Abstract

The dumping of organic waste liquid in the shaft of an abandoned coal mine results in environmental pollution and groundwater pollution in the roadway and goaf. In this paper, based on the actual situation of the site, the dumping shaft and its surrounding areas were selected as pilot areas, and the pilot-scale study of the polluted site was carried out by using a two-stage combined remediation technology, “groundwater extraction treatment + in-situ oxidation and recycle”. This paper introduces the general situation of site pollution, the design and implementation of pilot scheme for groundwater remediation, and the evaluation of remediation effectiveness. The results show that the highest removal rates of COD and dichloromethane in groundwater after pilot treatment were 97.88% and 99.74%, respectively. The pilot test suggests that the two-stage remediation technology of “groundwater extraction treatment + in-situ oxidation and recycle” achieved good removal efficiencies for organic pollutants in deep groundwater in complex stratum structures such as roadway and goaf in mining area, and can be applied in a full scale field remediation.

Key words: abandoned mines; groundwater remediation; organic pollutants; pump and treat; in situ oxidation