

# 地下水 VOCs 污染修复技术探讨

韩昱,刘玉仙,丁冠涛,刘玉想,曹光明,张瑞鹏,孙中瑾,汤晓珊

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

**内容提要:**污染物事故性排放、工矿企业搬迁后遗留的污染场地修复面临各种问题,给地下水资源的使用带来严重威胁。地下水 VOCs 污染,具有易扩散迁移、毒性高、风险大的特点,修复难度较高。本文结合典型深层地下水修复案例,充分分析场地地质背景、水文地质条件等,根据污染物的特性、污染范围和分布特征,探讨各种修复技术的修复机理、修复对象和技术特点,针对 VOCs 污染修复进行性能比较及适用性分析。同时通过两个阶段的试验综合研究,原位和异位技术相结合,为开展类似地下水 VOCs 污染修复实践和管理提供了依据和思路。

**关键词:**地下水;VOCs;修复技术;适用性

我国的环境问题突出,经济的高速发展引发大气环境质量下降、土壤和地下水污染等一系列问题(Zhao Yongsheng, 2007)。由污染物事故性排放以及地下储油设施泄漏,各种有机物、重金属及等有害物质进入地下含水系统,地下水的污染状况不容乐观(Zhang Wenjing et al., 2006)。VOCs 具有易挥发、易扩散、易迁移的特性(Xue Nandong et al., 2015),并具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用,是导致城市光化学污染的重要前体物。地下水 VOCs 的污染,污染的地下水属于土壤中潜水或包气带水,其污染深度一般不超过 10m,修复治理难度小。本文结合典型场地修复案例,对深部地下空间地下水 VOCs 污染的控制和修复技术进行探讨。其 VOCs 种类多、成分复杂,污染深度大于 75m,该类型的地下水污染和修复在全国均较为罕见。污染场地位于原煤矿开采区,煤矿已关停多年,煤层采掘情况不明,煤层顶板垮落、地下空间支离破碎,地质构造较为复杂,受断裂构造的切割作用,污染物分布情况不明。根据区域地下水流向和含水层水理性质,污染物的迁移和扩散将直接危及下游 3km 的中型供水水源地。

## 1 区域与场地环境概况

场地位于暖温带半湿润季风区,属大陆性气候,

气候变化显著、四季分明。多年平均气温 13.5℃,年平均降水量 627.9mm,附近无河流,仅有自南向北展布的冲沟,其最大深度 10m 左右,旱季干涸,雨季有短暂的水流。场地所属矿区地处山前平原,由西北向东南地势逐渐增高,地面标高为 95~145m,地形坡度 2.4‰。地震基本烈度为 VI,地震动峰值加速度为 0.05g,本区历史上无强震记录,但无感地震偶发。

场地地处华北板块(I)鲁西地块(II)鲁中断隆区(III)泰山-沂山隆起(IV)之泰山凸起(V)的北部。含煤岩系为石炭—二叠系,属华北型含煤建造,煤系厚度稳定,旋迴结构与粒度韵律清晰,且变化有一定规律。但岩浆岩发育,对煤系有较大破坏作用。地层走向 NW-SE,倾向 NE,倾角自东而西 9°~13°左右,呈一单斜构造形态。地层自下而上分别为:奥陶纪马家沟群、石炭纪月门沟群本溪组、石炭—二叠纪月门沟群太原组以及第四系。煤矿主要开采煤层 10-1,厚度 0~3.70m,平均 1.22m,全部采取冒落法管理顶板,局部地段采用条带式开采。煤层顶板为粉砂岩或岩浆岩,底板为粘土岩或岩浆岩,顶板性脆,易冒落,底板则较为稳定。煤矿已于 2005 年 12 月闭坑,地下水流向为东南-西北,区内主要含水层为主采煤层以下的徐家庄灰岩及奥陶纪灰岩裂隙岩溶含水岩组,徐家庄灰岩上距煤 10-1 煤层 47m 左

收稿日期:2019-07-23;改回日期:2019-08-15;责任编辑:周健。

作者简介:韩昱,男,1991 年生。工程师,从事水文地质勘查、地热资源调查评价、水土污染修复等工作。Email:345183831@qq.com。

**引用本文:**韩昱,刘玉仙,丁冠涛,刘玉想,曹光明,张瑞鹏,孙中瑾,汤晓珊. 2019. 地下水 VOCs 污染修复技术探讨. 地质学报, 93(s1): 284~290. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2019253.  
Han Yu, Liu Yuxian, Ding Guantao, Liu Yuxiang, Cao Guangming, Zhang Ruipeng, Sun Zhongjin, Tang Xiaoshan. 2019. Technologies of VOCs pollution remediation in groundwater. Acta Geologica Sinica, 93(s1): 284~290.

右,其间夹泥质岩隔水性能良好。本次污染最大的威胁为污染物通过断裂构造与下部徐灰甚至奥灰水沟通,向下游饮用水源地扩散。上部裂隙岩溶含水层的富水性微弱,但是本区古井较多,一般都是主采煤层的露头,雨季时地表渗入量增加,造成古空区积水量增加和水位上涨,调查发现场地巷道和采空区已全部被地下水充填。

事故井位于原矿区工业广场院落的东南角,周围基本为农田和林地。根据钻探以及物探勘查揭露的地层情况,建立地下空间三维地形图以及三维地层结构图(图 1、2),巷道层地形坡度较大,坡度方向为从西南往东北。事故井处于较高的位置,局部位置有明显下陷。第四系土层以下为较为完整的基岩,巷道内大部分区域处于充满水的状态。

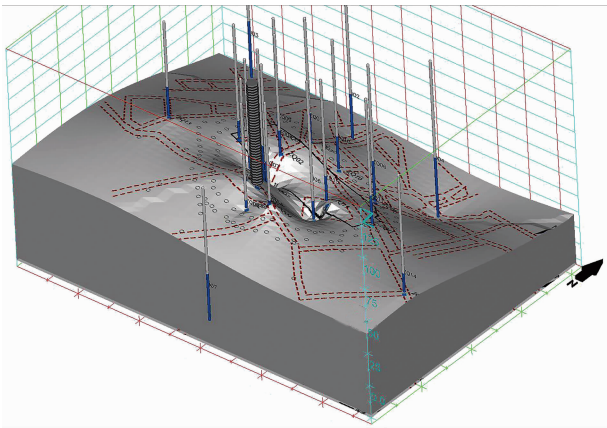


图 1 巷道地下空间三维地形图  
Fig. 1 Three-dimensional topographic map of roadway underground space

## 2 污染特征

污染事故井内原本被煤矸石回填,倾倒了大量工业强酸(硫酸为主)和含 VOCs 的强碱性废液,地下水中共检出 16 种有机污染物,主要为 VOCs,二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、溴一氯甲烷的检出率分别高达 73.91%、43.48% 和 39.13%。其中二氯甲烷的检出浓度较高,最大检出浓度 1390 $\mu\text{g/L}$ ,平均为 280.8 $\mu\text{g/L}$ 。场界周边地下水井检测出挥发酚、三甲基苯、萘等微量有机物。LNAPL 污染质通过地下水的携带作用持续向下游运移,一部分变为气态物质在地下空间扩散,DNAPL 附着于巷道、采空区底部成为底泥污染物。场地调查和风险评估确定的地下水目标污染物为二氯甲烷,修复目标值 28.4 $\mu\text{g/L}$ ,其次为 N-亚硝基二正丙胺,修复目标值 0.0156 $\mu\text{g/L}$ 。

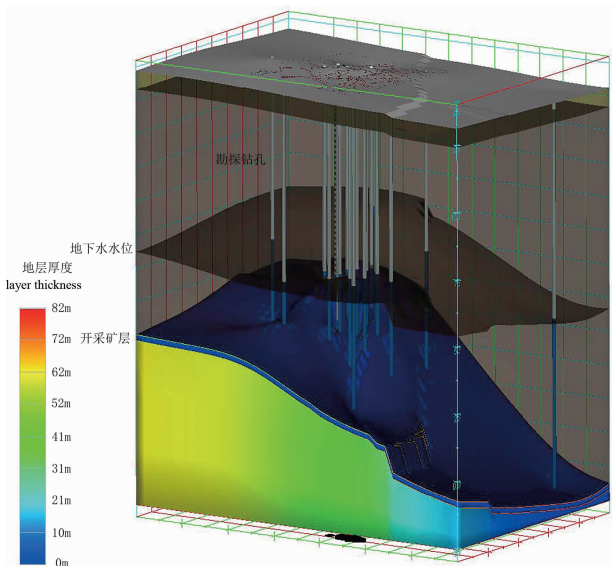


图 2 矿井周边三维地层结构图  
Fig. 2 Three-dimensional stratum structure map around the mine

该污染场地具有如下特征:高浓度污染物主要分布于事故井及周边的巷道、采空区;VOCs 种类多、成分复杂、浓度高;污染物腐蚀性强、毒性高、危险性大;污染深度大,沿采空区、裂隙扩散,修复治理难度高。

## 3 修复技术筛选

VOCs 是指室温下饱和蒸汽压超过 70.91Pa 或沸点小于 260 $^{\circ}\text{C}$  的有机物(Wu Jian et al., 2005),常见的修复技术有:物理处理法、水动力控制法、抽出处理法、原位处理法等(Chen Huimin and Wu Yanqing, 2010; Jing Liuxin and Cheng Li, 2010; Liu Shuyuan and Wang Hongqi, 2014)。

### 3.1 物理处理法

该污染场地最大威胁即为事故井内倾倒的化学废液,为了截留污染源,防止潜在污染风险进一步扩大,采用物理处理法,对污染源进行阻隔和封闭。此次的污染深度明显不适合开挖沟槽建设混凝土阻隔墙,根据污染监测情况初判,通过建立水泥帷幕来切断污染物的扩散途径。根据相关研究(Zhao Yongsheng, 2015),水泥—膨润土—粉煤灰作为污染物阻隔材料,对于含有强酸以及 VOCs 类型的污染阻截效果好,抗侵蚀能力强,防渗性满足要求。

### 3.2 水动力控制法

水动力控制法是利用井群系统,通过抽水或向含水层注水,人为地改变地下水的流场,从而将受污

染水体进行控制和分离。根据布井方式的不同,又可分为上游分水岭法和下游分水岭法。通过在上游或下游注水的方式,同时在另外一个方向抽水,形成上游或下游的地下分水岭,以阻止污染羽流向下游扩散。本场地地质条件较为复杂,地下水流场较难控制,本方法不适用。

### 3.3 抽出处理技术

抽提处理技术成熟,是去除和抑制地下水有机污染的方法中最为广泛采用的一种,可对地下水有机污染事件做出快速反应,20 世纪 80 年代美国有 73% 的工程治理采用该方法(Wang Min and Wu Yongfeng,1996)。即是将受污染的地下水经一系列的抽水井抽提到地面,再通过处理设施、设备将地下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,或直接回注到地下环境中。通过不断地抽提、循环扰动地下水中以及附着在巷道、采空区底板的 DNAPL 底泥污染物,VOCs 一部分通过地下水携带作用进入地面处理系统有效去除,另一部分挥发为气态经废气收集和处理装置吸附处理。

### 3.4 原位处理技术

原位处理技术包括原位反应技术、原位热处理技术、原位阻隔、稳定技术等。

#### 3.4.1 原位反应技术

原位反应类主要包括原位化学氧化(还原)、原位微生物处理和原位淋洗等技术,场地污染物成分复杂、毒性大、呈强酸性,采用微生物降解周期长,对环境控制难度大,不予采用。

原位化学氧化技术:通过向含水层中注入化学氧化药剂,与污染物产生氧化反应,使污染物降解或转化为低毒产物的修复技术。常用的氧化剂有臭氧、过氧化氢、次氯酸盐、二氧化氯、高锰酸钾和芬顿试剂(过氧化氢和铁)等(Li Fasheng and Yan Zengguang,2009),技术成熟,该处理技术具有快速、高效的特点,很多文献(Ravikumar J X and Gural M D,1994;Kang W H et al.,2006;Tsai T T et al.,2011)已经验证了该技术修复挥发性氯代烃类污染场地的有效性。场地地下水呈酸性为芬顿试剂发挥氧化作用提供了条件,将其作为抽出处理的辅助处理技术。

淋洗技术:通过螯合、沉淀、增溶等作用,分离重固体介质中污染物转移至液相。有机污染通常采用表面活性剂增溶的方式淋洗。表面活性剂对憎水性有机污染物具有增溶和增流作用,能有效提高诸如

1,2-二氯乙烷、二氯甲烷等氯代溶剂类 DNAPL 在水中的溶解性和迁移性。

#### 3.4.2 原位热处理技术

热处理技术是通过将污染物或污染介质加热达到一定温度,从而使得有机物挥发达到去除有机污染物的目的。场地的巷道和采空区被地下水充满,煤矿本身还有一些易燃易爆气体,直接进行高温加热存在风险,蒸汽加热技术虽然能够使 VOCs 脱附,但是现有条件下蒸汽反应空间非常有限。

#### 3.4.3 原位阻隔、稳定技术

渗透式反应屏障技术:是在地下水过流断面上构筑含有活性反应填料的可渗透的反应屏障。当污染地下水在自身水力梯度作用下通过时,污染物与墙体活性材料发生反应而被去除(Zhang Sa et al.,2012)。技术较为成熟,适用于氯代有机物及重金属。

通过对几种技术方法进行综合对比,污染源主要集中于事故井内,首先针对污染物进行清除将有效降低后续修复风险和修复难度。采取污染源阻隔后开挖,采用抽出处理工艺为主,辅以表面活性剂淋溶、化学氧化技术,技术、经济上可行,能够有效去除地下水中以及巷道、采空区底部附着的污染物。

## 4 地下水修复试验

结合物探推断的地质构造及巷道分布范围,通过注浆试验确定休止角及理想井间距,井间距一般 8~10m 为宜。采取三角布井以及重点区适当加密的原则,推测构造北侧布孔深度 115~120m,构造南侧布孔深度 75~90m,以钻进至稳定隔水底板为原则进行终孔。通过先内后外两排注浆孔进行压力注浆,形成连续水泥止水帷幕。上游及下游水质监测结果表明,有机污染物不再检出,污染源被成功阻隔在帷幕内(图 3)。之后采用旋挖钻机对事故井内污染源进行安全开挖,开挖的同时对井口进行密封并进行井下抽风(图 4),形成微负压密闭空间,抽出气体进入吸附装置处理防止有毒气体无组织逸散。

清挖结束后下管成孔作为抽提井使用,下部与巷道连通处投加砾料,上部用混凝土全部封闭。根据筛选拟定的处理技术开展两个阶段的试验研究。

### 4.1 阶段一

修复治理前对地下水进行检测,水中 N-亚硝基二正丙胺均未检出( $<0.5\mu\text{g/L}$ ),检测点位中有 6 个点位二氯甲烷超标,超标范围为 0.41~67.31 倍。超标点位主要分布在事故井北侧帷幕内巷道、破碎

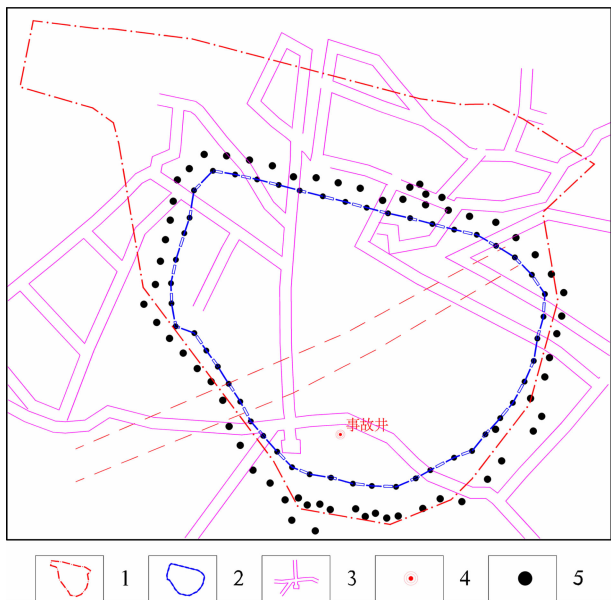


图 3 帷幕注浆示意图

Fig. 3 Schematic diagram of curtain grouting

1—场地边界;2—帷幕范围;3—巷道;4—事故井;5—注浆孔  
1—Site boundary;2—scope of the curtain;3—roadway;  
4—the accident well;5—the grouting hole

带以及推测的塌陷区,污染范围相对集中,其他区域环境风险较小。从事故井固废检测结果可知,样品中含有的 VOCs 达上百种,成分十分复杂。

位于巷道底部的附着污染物是地下水 VOCs 的主要来源,通过地下水抽提出处理技术对地下水不断扰动,将污染物抽出地表后通过废水处理工艺集中处理,从而达到净化修复区域的目的。污染水抽出后首先经过压滤机去除污泥,通过芬顿高级氧化进行处理,再经过中和反应池对 pH 值进行调节后,接入活性炭吸附设备对废水中的风险污染物等进行高效吸附,保证出水水质能够达到外排标准。共设置 2 个试验区域共计 6 口抽提井(图 5),分别为危废清挖后的事故井及主巷道方向目标污染物浓度较高点位,并在抽提主井和循环井之间布置监测井,实时监测水位、水质,掌握抽提处理的影响半径及抽提循环效果。

地下水修复前场地 COD 浓度范围为 1.5~11520mg/L,平均浓度约 371mg/L,经阶段一修复试验后,场地 COD 浓度范围为 2~340mg/L,平均浓度约 119mg/L,事故井周边大部分区域 COD 浓度已总体降低至 100mg/L 以下,高风险 COD 分布区域面积缩减率约 86.7%。抽提井地下水中二氯甲烷仍然存在检出现象,检出范围为 6~941μg/L,超出修复目标值 0.62-32.1 倍,地下水中 N-亚硝基

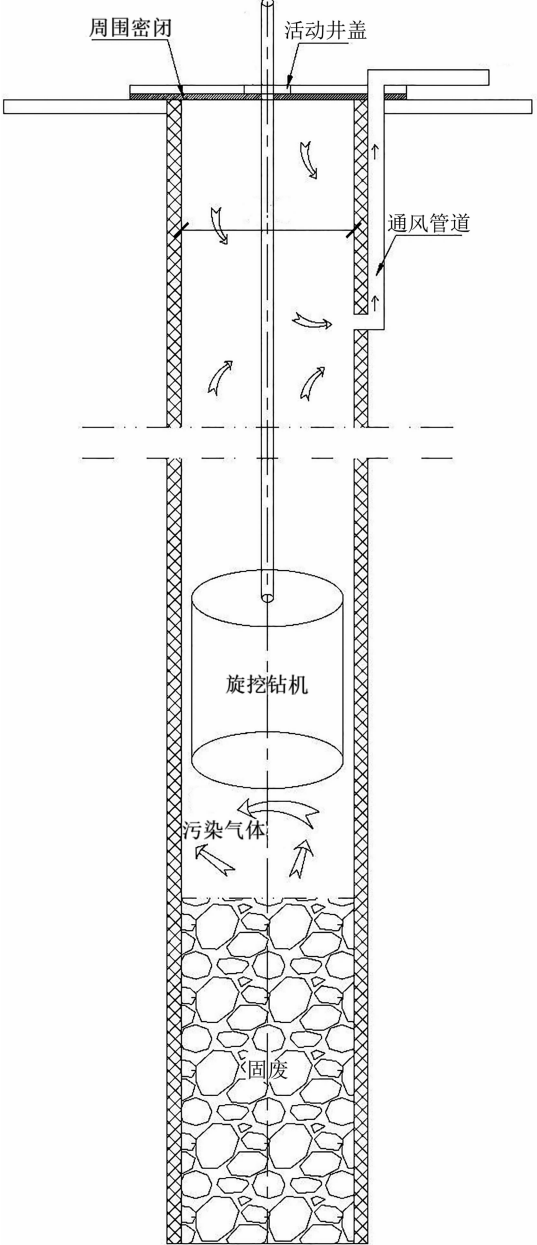


图 4 事故井清理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of accident well cleaning

二正丙胺指标均低于检出限(0.5μg/L)。总体而言二氯甲烷等 VOCs 的浓度较试验前已明显降低,事故井周边及主巷道区域检出值相对较高,主要原因是底泥污染物残留。

4.2 阶段二

场地地下水经抽出处理后,地下水中污染物浓度已大幅降低,但是污染的地下空间同时存在巷道、采空区、裂隙等,单一采用地下水抽提处理技术,很难将地下水中污染物根本清除。地下水总体呈酸性,为芬顿高级氧化反应创造有利条件,采用原位氧化循环抽提技术对残留污染物进行治理。

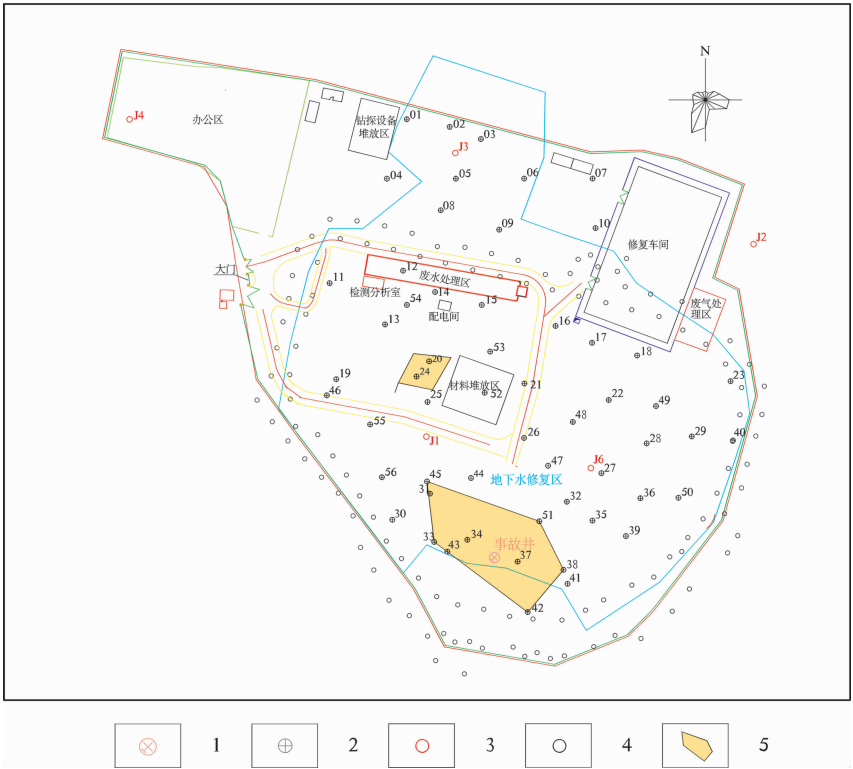


图 5 阶段一试验区域

Fig. 5 Stage one test area

1—事故井;2—补充调查点;3—场地监测井;4—注浆孔;5—阶段一试验区域

81—The accident well;2—supplementary survey well;3—site monitoring well;4—the grouting hole;5—stage one test area

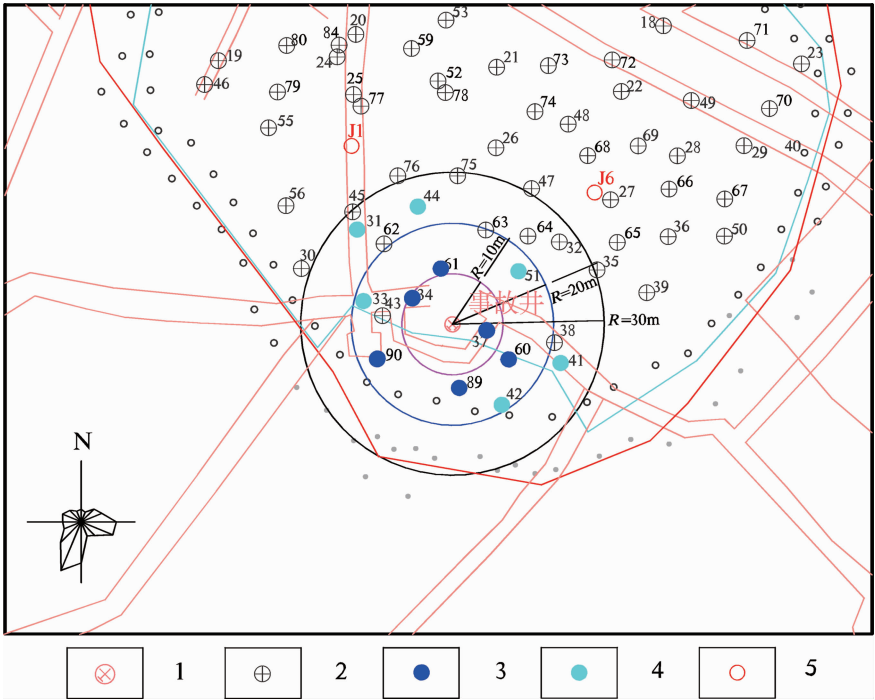


图 6 阶段二试验区域

Fig. 6 Stage two test area

1—事故井;2—补充调查点;3—抽提监测井;4—循环注入井;5—场地监测井

1—The accident well;2—supplementary survey well;3—extraction of monitoring Wells;4—circulating injection well;5—site monitoring well

结合 VOCs 浓度和自身特性,进行原位氧化循环处理,通过地下水和氧化药剂循环注入,附着在巷道底部的污染物受扰动后加速与氧化药剂反应,达到去除残留污染物的目的。以回填成孔后的事故井作为抽提井(图 6),抽提系统中安装 4 台抽提泵,放置深度分别为井底及距井底 5m、7m、9m 处,抽提泵分别接入循环注入系统中循环注入井内。双氧水经循环注入井内的管道注入井底,浓度为 6%~27.5%,每口井双氧水注入量约 1m<sup>3</sup>/次,注入期间关闭抽提泵,待双氧水注入完成后再次开泵抽提循环。

经过阶段二抽提循环氧化试验,场地 COD 浓度范围为 2~340mg/L,平均浓度约 58mg/L,相比阶段一有了明显的降低,同时试验区域超标点位二氯甲烷的检出范围由试验前的 137~410μg/L,超出修复目标值 3.82~13.44 倍,降低为 13~262μg/L,地下水中 VOCs 的氧化效果明显,环境风险得到进一步控制。

## 5 结论

开展地下水 VOCs 污染修复技术研究对于保障地下水资源的可持续开发利用具有重要意义。受地质结构和水文地质条件综合影响,修复工作要因地制宜,在充分结合地质资料和多种调查手段的基础上,根据目标污染物的污染机理、浓度及分布特征采取不同的目标管理措施。首先要对污染源进行控制和修复,通过阻截、吸附、清挖等手段,控制污染物的扩散风险。根据 VOCs 的特性,利用抽出处理、原位氧化、原位阻隔反应等技术,突出重点、原位和异位相结合,达到技术可行、经济合理、降低污染。我国在地下水 VOCs 污染的控制与修复领域的研究起步较晚,需要根据污染场地实际,充分借鉴发达国家类似修复的案例,开展水文地质学、环境工程等学科联合攻关研究,积极探索更加环保、高效的修复技术。

## References

Chen Huimin, Wu Yanqing. 2010. Research progress in contaminated groundwater remediation technologies. *Water Purification Technology*, 29(6):5~8, 89 (in Chinese with English abstract).

Jing Liuxin, Cheng Li. 2010. Progress and status of in situ remediation technology of groundwater. *Technology of Water Treatment*, 36(7):6~9 (in Chinese with English abstract).

Kang W H, Wang H I, Park J Y. 2006. Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe

(II). *Chemosphere*, 62:285~293.

Li Fasheng, Yan Zengguang. 2009. *Vocabulary Handbook of Pops-contaminated Sites*. Beijing: Science Press, 81~113 (in Chinese).

Liu Shuyuan, Wang Hongqi. 2014. Research progress of groundwater pollution remediation technology. *Forum*, 66(4):38~40 (in Chinese).

Ravikumar J X, Gurol M D. 1994. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.*, 28(3):394~400.

TSai T T, Kao C M, Wang J Y. 2011. Remediation of TCE-contaminated groundwater using acid/BOF slag enhanced chemical oxidation. *Chemosphere*, 83:682~692.

Wang Min, Wu Yongfeng. 1996. Micoorganic pollution of groundwater. *Earth Science Frontiers* (China University of Geosciences, Beijing), 3(1~2):169~175 (in Chinese with English abstract).

Wu Jian, Shen Genxiang, Huang Shenfa. 2005. A review on engineering remediation techniques for VOCs-contaminated soils. *Chinese Journal of Soil Science*, 36(3):430~435 (in Chinese with English abstract).

Xue Nandong, Li Fasheng, Ding Qiong, et al. 2015. *Risk Management for Remediation of Organic Contaminated Sites*. Beijing: Chemical Industry Press, 20~31 (in Chinese).

Zhang Wenjing, Dong Weihong, Su Xiaosi, Liu Futian. 2006. Comprehensive evaluation of groundwater remediation technologies. *Water Resources Protection*, 22(5):1~4 (in Chinese with English abstract).

Zhao Yongsheng. 2007. Groundwater pollution control and remediation. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 37(2):303~310 (in Chinese with English abstract).

Zhao Yongsheng. 2015. *Control and Remediation of Groundwater Contaminated Sites*. Beijing: Science Press, 134~141 (in Chinese).

Zhang Sa, Liu Fang, Su Min, Liu Junhai. 2012. Research summary on groundwater pollution bioremediation technology. *Water Sciences and Engineering Technology*, (2):29~31 (in Chinese with English abstract).

## 参 考 文 献

陈慧敏, 作彦卿. 2010. 地下水污染修复技术的研究进展. *净水技术*, 29(6):5~8, 89.

井柳新, 程丽. 2010. 地下水污染原位修复技术研究进展. *水处理技术*, 36(7):6~9.

李发生, 颜增光. 2009. *污染场地术语手册*. 北京: 科学出版社, 81~113.

刘姝媛, 王红旗. 2014. 地下水污染修复技术研究进展. *论坛*, 66(4):38~40.

汪民, 吴永锋. 1996. 地下水微量有机污染. *地学前缘*, 3(1~2):169~175.

吴健, 沈根祥, 黄沈发. 2005. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展. *土壤通报*, 36(3):430~435.

薛南东, 李发生, 丁琼, 等. 2015. 有机污染场地修复过程风险控制. 北京: 化学工业出版社, 20~31.

张文静, 董维红, 苏小四, 柳富田. 2006. 地下水污染修复技术综合评价. *水资源保护*, 22(5):1~4.

赵勇胜. 2007. 地下水污染场地污染的控制与修复. *吉林大学学报(地球科学版)*, 37(2):303~310.

赵勇胜. 2015. 地下水污染场地的控制与修复. 北京: 科学出版社, 134~141.

张飒, 刘芳, 苏敏, 刘军海. 2012. 地下水污染生物修复技术研究进展. *水科学与工程学报*, (2):29~31.

# Technologies of VOCs pollution remediation in groundwater

HAN Yu\*, LIU Yuxian, DING Guantao, LIU Yuxiang, CAO Guangming, ZHANG Ruipeng,  
SUN Zhongjin, TANG Xiaoshan

*No. 801 Hydrogeological and Engineering Exploration Brigade of Shandon  
Exploration Bureau of Geology and Mineral Resources, Jinan, 250014*

*\* Corresponding author: 345183831@qq.com*

## Abstract

The accidental discharge of pollutants and the remediation of contaminated sites after the relocation of industrial and mining enterprises face various problems, which pose a serious threat to the use of groundwater resources. Groundwater VOCs pollution has the characteristics of easy diffusion and migration, high toxicity, high risk, and high restoration difficulty. Based on typical deep groundwater remediation cases, this paper fully analyzes the field geological background and hydrogeological conditions, discusses the remediation mechanism, objects and technical characteristics of various remediation technologies according to the pollutant characteristics, contamination range and distribution characteristics of pollutants, and conducts performance comparison and applicability analysis for VOCs remediation. At the same time, through the comprehensive research of two stages of tests, the combination of in situ and ectopic technology, it provides a basis and idea for carrying out the practice and management of VOCs pollution remediation of similar groundwater.

**Key words:** groundwater; VOCs; remediation technology; applicability