

氯代烃污染地下水原位化学还原修复效果评估

邱月峰

上海建工环境科技有限公司, 中国·上海 200080

摘要: 为研究氯代烃污染地下水原位化学还原修复效果, 以上海某氯代烃污染地下水场地修复工程为例, 基于场地水文地质、地下水污染特征、修复工艺实施情况及地下水污染监测结果, 对场地修复效果进行评估。通过两年期的监测数据表明, 原位注药化学还原修复后, 三氯乙烯浓度在药剂注入后的 3 个月内降低至修复目标值以下, 在后续两年监测期内, 所有监测井中各项监测指标均持续稳定达标, 表明地下水达到了修复效果。

关键词: 氯代烃; 原位修复; 效果评估

Effect Evaluation of Chlorinated Hydrocarbons Contaminated Groundwater Remediation by In-situ Chemical Reduction

Yuefeng Qiu

Shanghai Construction Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai, 200080, China

Abstract: To study the effect of chlorinated hydrocarbons contaminated groundwater remediation by in-situ chemical reduction, taking the remediation project of chlorinated hydrocarbons contaminated groundwater site from Shanghai as example, on the basis of hydrogeology conditions, groundwater pollution situation, remediation technology and groundwater monitoring, the site remediation effect was evaluated. Two-year monitoring data showed that the concentration of trichloroethylene decreased to below the remediation target value within 3 months after injection of the agent. In the subsequent two years monitoring period, all monitoring indicators in all monitoring Wells continued to reach the target value, indicating that effect of the ground water remediation had been achieved.

Keywords: chlorinated hydrocarbons; in-situ remediation; effect evaluation

0 前言

三氯乙烯 (TCE) 作为工业生产中的有机溶剂、金属脱脂剂、干洗剂和工业生产原料等得到广泛的应用^[1]。在氯代烃类有机溶剂的使用、生产、运输、存储的过程中, 由于跑冒滴漏及管理处置不当等原因, 通过泄露、地表渗透等途径进入到地下水环境中, 造成了土壤和地下水的严重污染。

原位化学还原是一种常见的地下水修复技术, 通过采用直推或注入井的方式向地下水中注入厌氧还原脱氯药剂, 其中常见的药剂为零价铁微生物协同强化脱氯药剂^[2-7], 该药剂在国内外地下水氯代烃污染场地修复中已得到广泛的应用。该药剂有效成分为缓释有机碳源和零价铁, 注入地下环境后, 可使地下环境快速还原并保持较长的时间^[8], 充分发挥药剂化学还原脱氯^[9]和厌氧生物协同脱氯^[10]。

论文以上海某氯代烃污染场地修复工程为例, 采用零价铁微生物强化药剂对氯代烃污染区域进行了原位注入修复, 通过定期采样监测对修复效果进行评估, 以期对相关地下水氯代烃污染场地修复工程应用提供实践依据。

1 材料与方法

1.1 污染场地概况

以上海市南部地区某氯代烃污染场地为研究对象, 场地历史活动中由于混乱的管理, 存在各类机加工、化工生产等小作坊, 长期生产过程中跑冒滴漏及原材料杂乱堆放, 造成了场地内地下水的严重污染。场地现状为搬迁后空地, 场地区域内地势平坦。现场钻探结果显示, 浅层地质主要由填土、粉质粘土、粉砂、淤泥质粉质粘土组成, 场地内地下水流向为由北向南。场地内地下水污染物为三氯乙烯 (TCE), 污染地下水主要分布于 1.5~6m 深度内的潜水含水层, 下层为富水性较差的淤泥质粉质粘土, 形成了区域潜水含水层底板。前期调查阶段采样监测结果显示, 三氯乙烯污染主要集中在原生产车间附近, 最高浓度达 12.0mg/L, 超过 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》中对应的Ⅳ类水质标准限值 (210μg/L), 超标污染范围达 12980m²。三氯乙烯污染分布如图 1 所示。

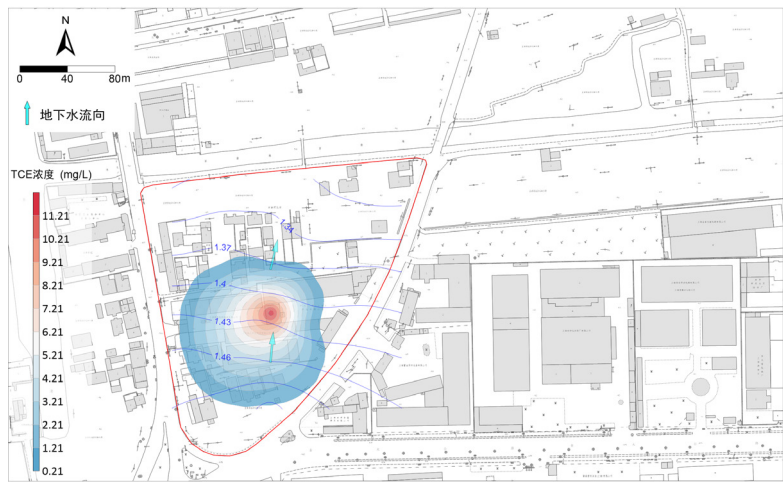


图 1 地下水中三氯乙烯污染浓度分布

1.2 原位修复工艺设计及运行

1.2.1 药剂选择

本项目采用原位注入化学还原技术，药剂为零价铁沃氧生物强化药剂，其主要成分为微米零价铁、乳化大豆油、稳定剂、缓释碳源、氮源和无机盐组成。药剂注入时配成合适粘度的流状浆液。药剂投加量为 1.0%。

1.2.2 原位注药工艺

现场采用 Geoprobe 钻机进行直推杆注入，药剂通过配置桶和注药泵连接形成的注药系统，通过管道泵送至注射头。现场根据污染范围，在三氯乙烯污染范围内共计设 340 个注药点，注药点间隔为 6.5m，详细注药分布设计见图 2，注药泵压力为 2.0~5.0Mpa，每个点位注入深度为 6.0m，注药量为 100L/（0.5m），注药流量为 15~30L/min。

1.3 地下水原位修复运行监测

根据 HJ 25.6—2019《污染地下水修复和风险管控技术导则》中对修复运行监测要求，结合地块地下水污染特征，水文地质条件及上述采用的修复工艺，进行监测井的布设，设置对照井、内部监测井和控制井。对照井设置在污染羽

地下水流向上游，编号为 DZ-1，内部监测井设置在污染羽内部，用于反映修复过程中污染羽浓度变化，监测井按照 40m×40m 网格分布设置，共计设置监测井 6 口，编号为 NB-1~NB-6。控制井设置在污染物边界的位置，在上游、下游边界及垂直于地下水径流方向的污染羽两侧边界各设置 1 口，共计 6 口控制井，编号为 BJ-1~BJ-6。地下水原位修复运行监测点位分布如图 3 所示。

地下水采样监测周期为药剂注入后的 3d、7d、14d、30d，药剂注入 1 个月后，开始进行长期监测，每两个月进行一次监测，监测持续时间为两年。共计 16 个批次监测。运行监测指标主要包括：①水文及水质参数：地下水水位、水质参数（pH、温度、电导率、氧化还原电位（ORP）等）；②目标污染物，本地块为三氯乙烯污染，考虑到修复过程中可能产生的脱氯中间产物，将三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯均列为本项目目标污染物，根据人体健康风险评估确定各目标污染物的修复目标值。地下水目标污染物修复目标如表 1 所示，地下水监测批次与对应时间如表 2 所示。

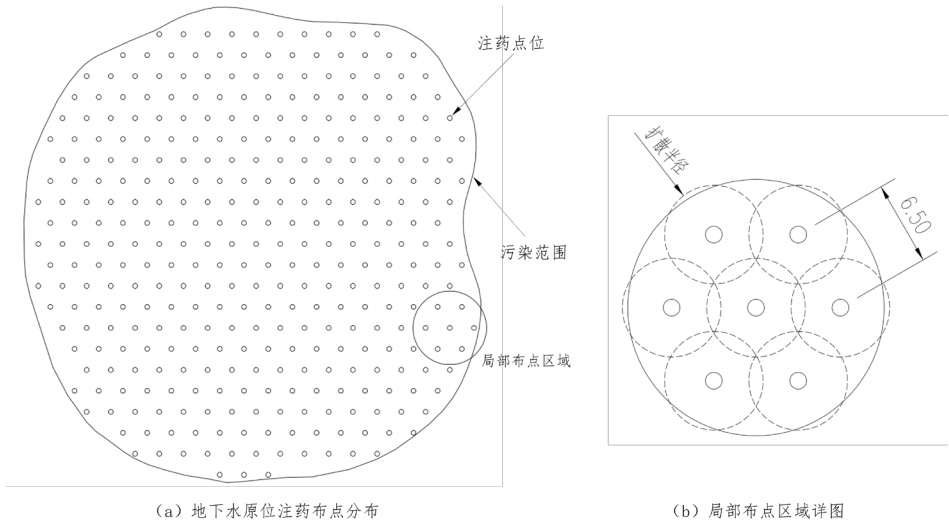


图 2 注药分布图

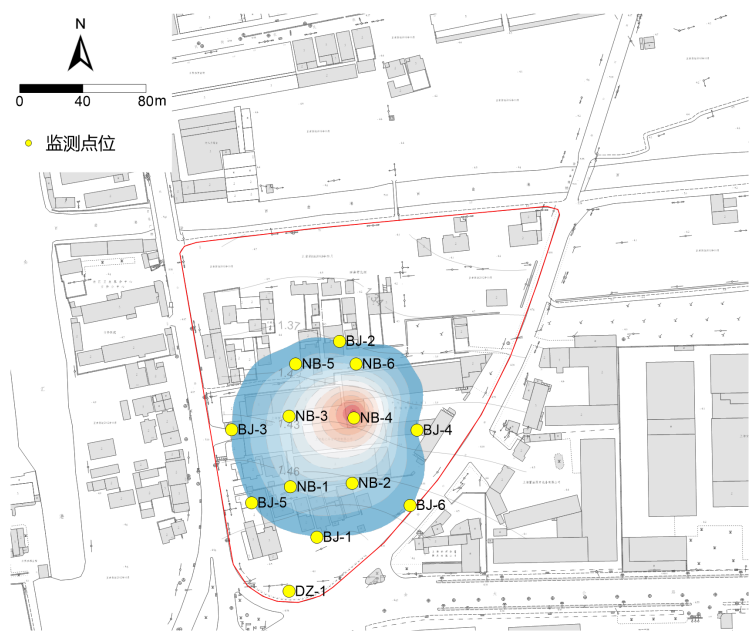


图 3 地下水监测点位图

表 1 地下水修复目标

目标污染物	修复目标值 (μg/L)
氯乙烯	90
1,2- 二氯乙烯	60
三氯乙烯	210

表 2 地下水监测批次与对应时间对应表

监测批次	对应时间	监测批次	对应时间
1	3d	9	10m
2	7d	10	12m
3	14d	11	14m
4	30d	12	16m
5	2m	13	18m
6	4m	14	20m
7	6m	15	22m
8	8m	16	24m

2 结果与讨论

2.1 地下水流场状态分析

根据 3d、7d、14d 地下水水位监测结果进行地下水流场绘制，并与初始流场进行比较。从图 4 中可以看出，原位药剂注入后，地下水流场为自北向南。地下水流场在原位注药后未发生明显变化，药剂注入后，地下水水位略有升高，地下水流场未发生明显变化。7d 后，地下水水位及流场均已恢复稳定。根据图中水头等值线测量，水力坡度为 0.1%~0.2%，地块区域内地下水流速缓慢，在此情形下，污染羽相对迁移较为缓慢，通过原位直推注入方式，能够使药剂与地下水污染物充分反应，减少因污染物迁移扩散而导致的药剂注入不均，但也同时降低了注药的扩散能力，因此在原位注药过程中需进行加压注入。沈^[11]等采用连续管式原

位注入化学氧化技术，通过中试研究，在注射压力 20Mpa 情况下，药剂注射影响半径能有效扩大。李^[7]等人在采用零价铁缓释碳修复氯代烃污染地下水的中试研究中，也采用了 10.33Mpa 的注射泵压力进行加压注射，加压注射下，地下水中氯代烃降解效果明显。通过流场分析可知，原位注药对地下水流场不会造成明显的变化，停止注药后，地下水流场迅速恢复稳定。

2.2 修复效果评估

2.2.1 污染物浓度变化

药剂注入后 3d、7d、14d、30d，对照点及边界控制点地下水中氯代烃均未检出，再后续的两年期的监测过程中也均未有三氯乙烯、二氯乙烯及乙烯等氯代烃污染物检出，说明地块修复过程中，氯代烃污染地下水未出现迁移扩散，通过原位注药后，地下水中三氯乙烯控制在污染范围内实现了原位降解去除。内部监测点位中，氯代烃浓度均呈现逐步降解的趋势，14d 的降解反应后，浓度均已低于修复目标值，且后续两年期的监测过程中均未出现反弹，地下水中氯代烃无污染物达到了修复目标。

以 NB-4 监测点位为例，该点位为原污染浓度最高区域，药剂注入后 3d、7d、14d、30d 及后续两年期的内部监测井监测数据如图 5 所示。三氯乙烯（TCE）浓度在经过 14d 的降解反应后，浓度一直小于修复目标值，且在两年期的监测过程中未出现反弹。1,2- 二氯乙烯（DCE）、氯乙烯（VC）浓度出现一定程度波动，在注药后的初期 14d 内，浓度呈现先减少后增大的情况，其可能的原因主要为三氯乙烯降解脱氯过程中产生的二氯乙烯和氯乙烯，从而使得地下水环境中二氯乙烯和氯乙烯在短时间内的累积。后续的监测批次中浓度均小于修复目标值。因此该点位氯代烃污染达标修复目标。

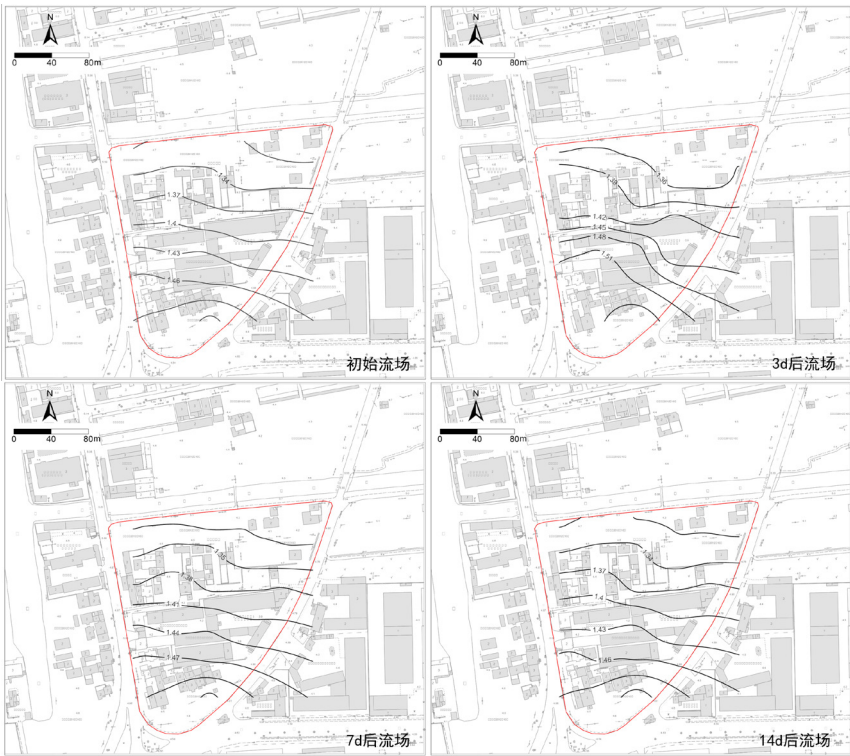


图 4 地下水流场变化

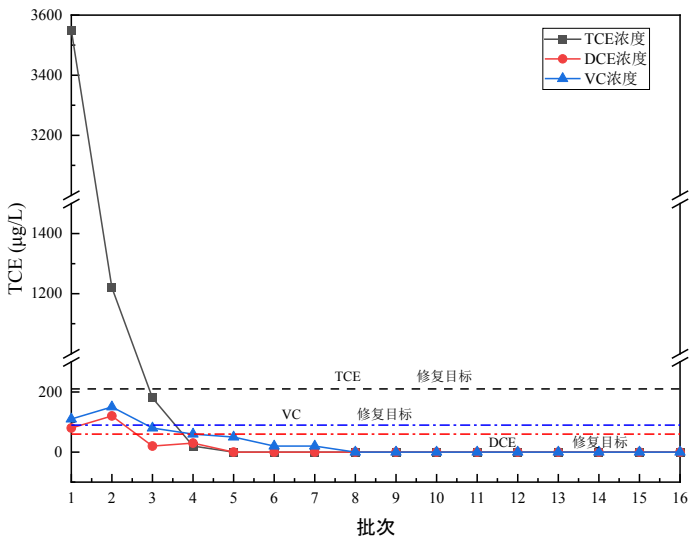


图 5 修复过程中污染物浓度变化

2.2.2 pH 值变化

注入药剂后 3d、7d、14d、30d 的 pH 值平面分布如图 6 所示。药剂注入后 pH 值发生明显变化，药剂注入后 pH 值快速增大，且污染区域中心的 pH 值变化，明显高于周边区域，其可能原因是药剂注入后，零价铁与地下水中污染物发生反应，形成二价铁、三价铁等反应产物，从而使得地下水环境中 pH 升高。这与张^[8,12]等人在原位注射还原脱氯三氯乙烯的研究中发现的现象一致。

2.2.3 ORP 变化

注入药剂后 3d、7d、14d、30d ORP 变化如图 7 所示，

反应区域内 ORP 迅速降低，注药中心位置 ORP 明显低于边界区域，且地下水中 ORP 随时间迁移，3d、7d 均维持在负值 (mV)，这说明反应区域内处于强还原性环境，正发生强烈的氧化还原反应，7d 后 ORP 缓慢上升，在注药后 3 个月内，场地地下水 ORP 仍保持在 -20~10mV，说明原位药剂注入后，前期主要为零价铁导的化学还原为主，反应速度较快，而后续为微生物介导的厌氧还原脱氯过程，还原过程相对缓慢，6 个月后，ORP 值已基本均为正值，此时地下水中氯代烃浓度基本已低于修复目标值。

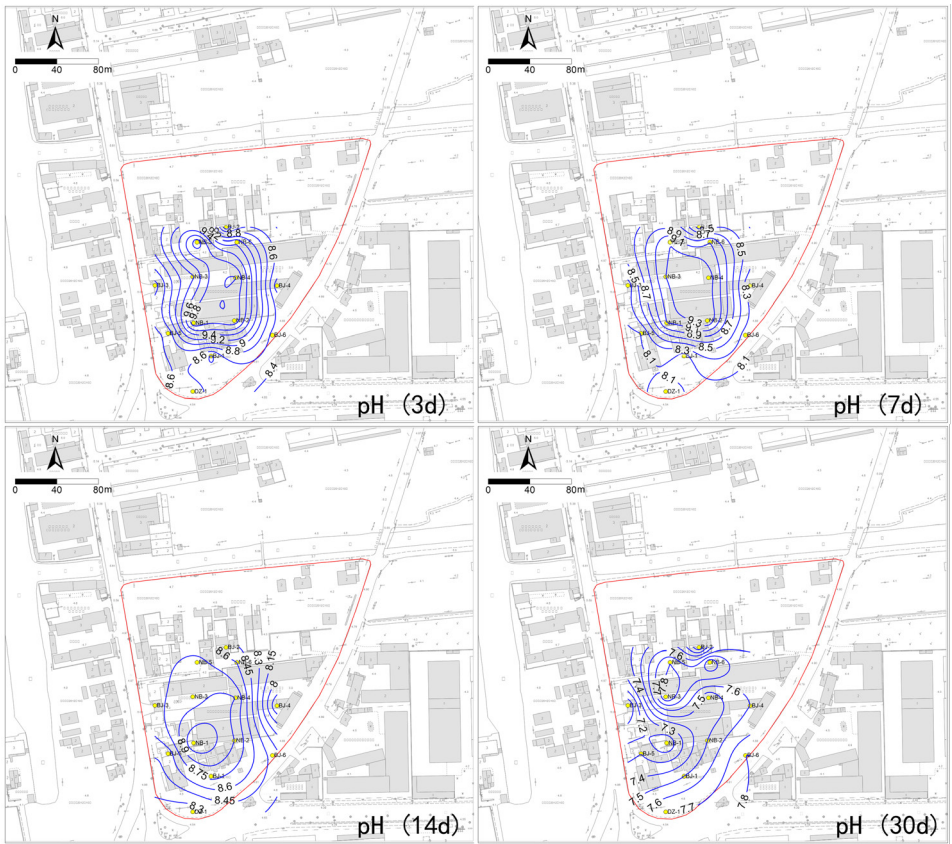


图 6 修复过程中 pH 变化

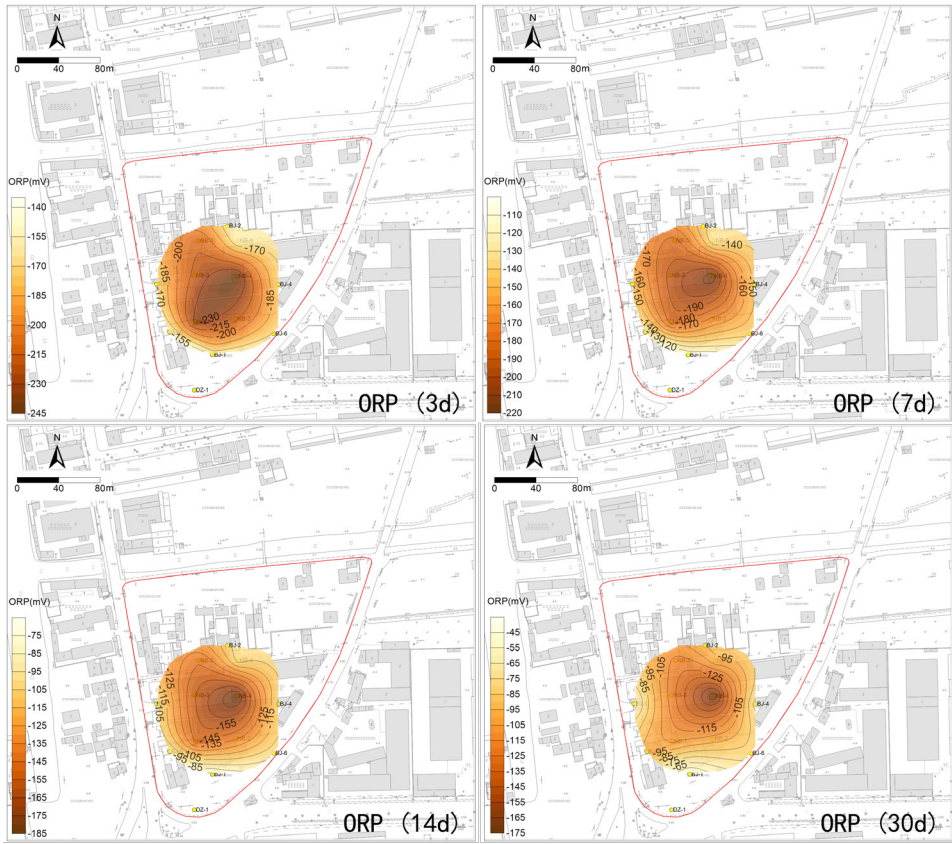


图 7 修复过程中 ORP 变化

3 结论

①利用零价铁生物强化药剂进行原位注药修复能有效去除地下水中氯代烃类污染物, 药剂注入后 30d 内, 即可使地下水中氯代烃污染浓度降低至修复目标值以下, 地下水中氯代烃降解较为彻底, 两年期的监测过程中未发生反弹现象。

②根据现场监测数据变化分析可间接反映药剂注入后的降解机制, 前期主要为零价铁介导的还原反应, 后期主要为厌氧脱氯菌介导的生物降解。

③选择目标污染物、还原中间产物及必要的地下水常规指标作为效果评估监测因子, 可以更为准确地评估地下水修复效果。

参考文献:

- [1] MORAN M J, ZOGORSKI J S, SQUILLACE P J. Chlorinated Solvents in Groundwater of the United States[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(1): 74-81.
- [2] SONG H, CARRAWAY E R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6237-6245.
- [3] COSTANZA J, PENNELL K D. Distribution and abiotic degradation of chlorinated solvents in heated field samples[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(5): 1729-1734.
- [4] 杨硕, 赵雯楚, 阎秀兰, 等. Pickering 乳化强化地下水三氯乙烯 NAPL 修复[J]. 中国环境科学, 2022, 42(8): 3713-3719.
- [5] 张云. 地下水原位化学修复数值模拟研究进展[J]. 环境工程, 2022, 40(5): 197-204+217.
- [6] 孙鸣璐, 董军, 张梦玥, 等. 乳化纳米铁(EZVI)强化地下水氯代烃还原脱氯[J]. 中国环境科学, 2022, 42(6): 2690-2696.
- [7] 李书鹏, 刘鹏, 杜晓明, 等. 采用零价铁-缓释碳修复氯代烃污染地下水的中试研究[J]. 环境工程, 2013, 31(4): 53-58.
- [8] 张峰. 原位注射还原脱氯技术在修复三氯乙烯污染地块中的应用[J]. 环境科技, 2022, 35(2): 32-37.
- [9] FENNELLY J P, ROBERTS A L. Reaction of 1,1,1-Trichloroethane with Zero-Valent Metals and Bimetallic Reductants[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(13): 1980-1988.
- [10] HARWELL J H, SABATINI D A, KNOX R C. Surfactants for ground water remediation[J]. Colloids Surf, A, 1999, 151(1-2): 255-268.
- [11] 沈宗泽, 王祺, 阎思诺, 等. 连续管式原位注入化学氧化技术对某有机污染场地地下水的修复效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 93-100.
- [12] 李敬杰, 蔡五田, 吕永高, 等. 中试尺度下连续式可渗透反应墙修复 Cr(VI) 污染地下水效果评估[J]. 环境工程, 2022, 40(2): 162-167+176.

作者简介: 邱月峰 (1991-), 男, 中国上海人, 硕士, 中级工程师, 从事污染场地修复研究。

基金项目: 上海建工集团股份有限公司重点科研项目 (项目编号: No.23YJKF-28); 上海建工环境科技有限公司科研项目 (项目编号: No.42K2023K002)。