

吴吉春 曾献奎 编著

废弃矿井 地下水污染数值模拟

FEIQIKUANGJING

DIXIASHUI WURAN SHUZHI MONI



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

废弃矿井 地下水污染数值模拟

吴吉春 曾献奎 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书是在环保行业公益性专项资助(201109011)的子课题《废弃矿井地下水污染数值模拟》的基础上提炼而成。本书通过室内砂箱模拟研究了地下水中有有机污染物的迁移转化规律,总结了废弃矿井地下水污染的模式及其特征,分析了贾汪矿区和洪山矿区矿井闭坑后区域地下水水流场及污染物浓度分布的时空演化特征,分析了某一典型煤矿固废堆场污染物淋滤液入渗污染浅层地下水的过程及其影响。

本书可供水文地质、水文、水资源、水环境以及水利、地理、环境、生态、地质等领域科研人员、工程技术人员与高校师生使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

废弃矿井地下水污染数值模拟 / 吴吉春, 曾献奎编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2015. 12
ISBN 978-7-5170-3980-8

I. ①废… II. ①吴… ②曾… III. ①矿井—地下水污染—数值模拟 IV. ①X523

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第321373号

| | |
|------|---|
| 书 名 | 废弃矿井地下水污染数值模拟 |
| 作 者 | 吴吉春 曾献奎 编著 |
| 出版发行 | 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部) |
| 经 售 | 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点 |
| 排 版 | 中国水利水电出版社微机排版中心 |
| 印 刷 | 北京中献拓方科技发展有限公司 |
| 规 格 | 170mm×240mm 16开本 8印张 152千字 |
| 版 次 | 2015年12月第1版 2015年12月第1次印刷 |
| 定 价 | 28.00元 |

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



我国的煤炭产量已经连续几年位居世界首位，是世界煤炭资源最丰富的国家之一，也是世界上最大的煤炭消费国。煤炭资源是我国社会发展的重要能源，据统计，我国煤炭资源总量为 5.6 万亿吨，其中已探明储量为 1 万亿吨，占世界总储量的 11%。我国煤矿点多面广，且各种国有大型煤矿和乡镇小煤矿共存，这些煤矿的开采与管理水平差别较大，使得当前煤矿开采过程中的生态与环境问题突出（汪应宏等，2006）。

在煤矿开采过程中，由于生产条件的需要以及煤层矿物的特殊物理、化学及生物反应，会伴随产生大量污染物，如硫化物、酸性矿井水、重金属、油污污染等。随着煤炭资源开采的逐渐枯竭和生产成本的提高，矿井闭坑已经成为当前矿区集中出现的现象和趋势。在煤矿生产过程中，为了维护正常生产条件，需要不断进行矿坑排水，降低开采区地下水水位，使得开采煤层作业区保持一种疏干状态。然而，矿井闭坑以后，停止疏排矿坑水，将会导致开采区地下水水位大幅上升，煤层开采区大量蓄积地下水，从而使得煤矿开采过程中产生的大量有害污染物进入地下水体。根据地下水流动条件，污染物会向附近含水层迁移扩散，从而对当地的地下水资源及生态环境构成威胁，影响当地的工农业生产及居民生活用水质量，不利于当地社会经济的可持续发展。

同时，地下水系统是一个复杂、开放的巨系统，受到水文、气象、地质以及人类活动等多种因素的影响。特别对于煤矿地下水系统，由于开采过程中的长期人为活动影响，地下煤层中的涌道密布，煤层开采过程中导致复杂多变的岩层结构，以及各类污染源的复杂分布，都增加了煤矿地下水污染数值模拟的难度，从而导致模拟结果的不确定性。

本研究基于环保行业公益性专项资助（201109011）的子课题

“废弃矿井地下水污染数值模拟”。首先，开展地下水污染物运移的室内砂箱模型，研究地下水中有有机污染物在土壤和地下水中的迁移转化规律。其次，对废弃矿井地下水污染的模式及其特征进行分析与总结，建立矿井地下水污染的数学模型。再次，分别以徐州市贾汪矿区和淄博煤田洪山矿区为研究案例，建立研究区地下水流及污染物运移扩散数值模拟模型，分析矿井闭坑后区域地下水流场及污染物浓度分布的时空演化特征。最后，以贾汪矿区一个典型煤矿固废堆场为例，分析堆场污染物淋滤液入渗污染浅层地下水的过程及其影响。

作者

2015年8月



MULU

目 录

前言

| | |
|-------------------------------|----|
| 第1章 概述 | 1 |
| 1.1 研究背景与意义 | 1 |
| 1.2 矿井地下水污染国内外研究进展 | 2 |
| 1.3 研究目的与内容 | 4 |
| 1.4 研究思路与技术路线 | 5 |
| 第2章 地下水污染运移修复室内实验 | 6 |
| 2.1 实验原理 | 6 |
| 2.2 实验目的与内容 | 9 |
| 2.3 实验设计 | 11 |
| 2.4 实验结果与分析 | 15 |
| 2.5 小结 | 25 |
| 第3章 废弃矿井地下水污染原理与数学模型 | 27 |
| 3.1 废弃矿井地下水污染模式 | 27 |
| 3.2 对地下含水层的影响 | 29 |
| 3.3 废弃矿井地下水流数学模型 | 31 |
| 3.4 废弃矿井地下水污染运移数学模型 | 32 |
| 第4章 废弃矿井地下水污染案例分析1——以贾汪矿区为例 | 35 |
| 4.1 研究区简介 | 35 |
| 4.2 水文地质条件 | 39 |
| 4.3 煤层污染分布条件 | 43 |
| 4.4 水文地质概念模型 | 45 |
| 4.5 地下水流数值模拟模型 | 48 |
| 4.6 地下水污染运移数值模拟模型 | 57 |
| 第5章 废弃矿井地下水污染案例分析2——以淄博洪山矿区为例 | 85 |
| 5.1 研究区概况 | 85 |
| 5.2 数值模拟模型的建立 | 90 |

| | |
|--|------------|
| 5.3 洪山矿区废弃矿井地下水污染预测分析 | 95 |
| 第6章 煤矿固废堆场污染物入渗污染浅层地下水的数值模拟 | 103 |
| 6.1 研究背景 | 103 |
| 6.2 情景分析 | 105 |
| 6.3 数值模拟结果分析 | 107 |
| 第7章 结论 | 115 |
| 参考文献 | 117 |

第 1 章 概 述

1.1 研究背景与意义

我国是煤炭资源蕴藏量较多的国家，国民经济建设和人民生活改善与煤炭资源的开发有着密切的联系。20 世纪 50—60 年代是我国煤矿建设生产的高峰期。20 世纪 80 年代开始，大量地方煤矿、乡镇煤矿和私人小煤矿迅速发展蔓延，同时，小煤矿私采乱掘十分严重。21 世纪初，由于资源枯竭或开采地质条件恶化以及国家规范资源开采行动的开展，我国进入煤矿关闭的高峰期，大型国有煤矿和非法采掘的小煤窑被大量关闭废弃。据不完全统计，至 2005 年底我国仅国有煤矿因资源枯竭关闭废弃矿井就达到 557 个，涉及 80 多个矿务局，关停的个体和乡镇小煤矿数以万计。大量的煤矿企业关闭时没有采取相应的措施，地下采煤区遗留大量采煤生产设备、附属设施及生产过程产生的次生污染物，这些污染源未能及时处理，当矿井闭坑之后，地下水位上升，将会导致矿井内部污染物进入地下水体并运移扩散，从而对当地地下水资源及生态环境带来危害（冯美生，2004；宋颖霞，2012）。

中国各类矿区分布广泛，特别在北方地区，多数地下水径流系统处于人类各种采矿活动的范围内（冯美生，2004）。受采矿活动影响，这些地区地下水系统的天然补给、径流与排泄条件均发生了重大变化。矿山开采期间，为了维护正常生产条件需要，需要持续将涌入矿坑的地下水排出地表，使与整个开采区有水力联系的含水层都维持疏干状态。然而，矿山闭坑后，停止疏排矿坑水，将会导致地下水位的大幅上升，开采区大量蓄积矿坑水，原有的水动力条件被破坏，矿井内大量污染物质进入地下水体中。当矿坑地下水位升高到一定水平时，将会和附近的含水层产生水力联系，污染物随着地下水迁移扩散进入这些含水层，导致含水层地下水资源串层污染。同时，由于开采活动及井下灾害（突水、冲击地压、瓦斯爆炸等）造成的岩层的大面积位移、冒落，岩体裂隙的扩展，含水层与断层带的沟通等因素更为地下水污染的迁移扩散提供了便利的水力联系条件（宋颖霞，2012）。

矿山的采掘生产活动需排放各类废弃物，如矿坑水、废石和尾矿等。由于这些废弃物的不合理排放和堆存，也将会对矿区及其周围地下水环境构成威

胁。污染物质的直接入渗,或随着矿区降水渗滤、浸泡后形成渗滤液入渗,经过包气带进入矿区地下水含水层,从而导致当地土壤及地下水资源的污染(梁刚,2012;尹津航,2013)。

我国矿区闭坑诱发的地下水污染及环境问题具有普遍性。在矿井闭坑之前若未采取合适的污染物控制措施,势必会导致当地地下水资源受到污染。由于地下水的平均循环周期很长,一经污染,难以处理或处理成本过高。同时,矿区地下通道发达,污染物种类繁多,包括有机污染物、重金属、细菌等,闭坑水位抬升后,污染物扩散速度很快。若当地相关部门未能对地下水污染的运移扩散速度与范围进行合理的预测和评价,并采取及时的处理控制措施,将对当地环境及生态造成严重影响,并对当地的工农业生产活动及生活用水带来重大的安全隐患,从而影响地区经济、社会与生态环境的可持续发展。如何认识矿区闭坑诱发地下水污染问题,分析闭坑后地区地下水水量与水质的时空演化过程与特征,预测地下水污染物的时空分布,并对其污染程度与危害性进行评价,以及如何采取有效的综合治理技术消除安全隐患、改善地下水生态环境,实现绿色闭坑的目标,是当前急需解决的一项重大科学问题和需要实现的关键技术。

随着生活水平的提高及社会经济的发展,人们对地下水资源及生态环境的保护意识及其重要性的认识逐渐提高。我国地下水资源的保护越来越受到重视,国家和地方制定了一系列的法律、法规和政策,如地下水资源保护法、水法等,尽管如此,地水的污染的现状及形势依然严峻(陈建平,2009)。随着矿产资源开采的逐渐枯竭,矿井闭坑诱发的地下水环境问题将会在未来一段时间长期出现。因此,该项目的研究对预测、评价、控制及防止地下水污染,保护地下水资源与生态环境,保证社会经济的可持续发展具有重要的意义。

1.2 矿井地下水污染国内外研究进展

国外在 20 世纪 80 年代开展了对关闭矿区的地下水串层污染研究。英国在 20 世纪 80 年代后期就开始在达勒姆群矿区开始大规模试验研究,分析该地区矿坑水的污染范围及水质变化。英格兰的 Whittle 和 Shilbottie 矿区因矿井关闭停止疏降地下水使得水位上升,上升的地下水经采矿空间污染后淹没并污染上部各含水层,且溢出地表造成大面积地表水的严重污染(Adams and Younger, 2001)。在 20 世纪 80 年代中期,美国的阿巴拉契亚地区因废弃矿井造成 4000km²的地下水流域受到污染,水文地质和环境学家开始有针对性的试验、监控、治理研究。俄罗斯基泽尔煤矿矿井闭坑后对喀斯特水的污染监测资料表明,该地地下水的污染深度可达 1000m,平面污染半径大于 25km(冯美生,2004)。

Johnson and Hallberg (2005)、Tiwary (2001) 对煤矿矿井水水质类型、

特性及治理特点进行了论述,讨论了矿井水综合利用中存在的问题,分析了现阶段煤矿矿井水综合利用方向,并提出了开发利用矿井水的主要对策与建议。Alpers et al. (1994)、Johnson, Hallberg (2005)对酸性矿井水的形成原因进行了分析,研究发现通过采取有效预防和治理措施,可减少酸性矿井水对地下水的污染、降低其对周围环境和设施等的破坏以及对人体健康的影响。Johnson (2003)调查研究了闭坑煤矿矿坑水的特征和演化规律及对区域水资源的影响,根据其水质特点,提出了具体的综合利用措施。

美国采矿业为处理矿山酸性污水,每天要花费100多万美元。美国矿业局估计,废弃的煤矿、金属矿和有关的矸石堆对美国1.93万km²的河流和728.44km²的湖泊和水库造成有害的影响,其中至少三分之一直接归因于矿山酸性污水。在美国东部阿巴拉契亚矿区,煤矿矿井水和煤矸石对环境的破坏已成为非常严重的污染问题,也有诸多煤矿矿山区域存在类似问题,因而美国联邦政府和各州政府对矿井水污染问题极为重视(陈建平,2009)。由美国环保局(EPA)及各州政府赞助和支持,美国地质调查局(USGS)和很多高校等科研机构进行了大量的相关研究。英国、加拿大、南非、西班牙、德国、新西兰等国也根据本国不同的煤田矿井地质背景及所面临的环境问题,对由煤炭开采引起的环境污染问题,从不同的角度进行了深入研究(尹津航,2013)。

在我国,虽然大量矿井废弃和关停只是近十多年的事情,但由此引发的水污染与水环境灾害已频繁发生。1998年,北京门头沟煤矿区因报废矿井地下水疏排停止而产生地下水位抬升,从而使污染后的矿区地下水向周围含水层扩散,造成附近一个矿泉水水源地污染。1999年,在陕西黄陵沮河沿岸,因40多个小煤窑关停,导致沿河地面塌陷,河水通过塌陷裂隙及废弃小煤窑渗漏补给地下水,造成沿河地下水污染并使河流下游地下水位抬升而溢出地表,形成地表沼泽、农田被淹等严重水环境灾害(李洪文等,2006)。2000年江苏徐州矿务局、湖南资兴矿务局等因废弃煤矿停止疏排地下水,使得已废弃煤矿被污染的地下水涌入邻近正在生产的矿井,严重威胁邻近矿井的安全生产(陈建平,2009)。

随着环境问题越来越受到社会的重视,煤矿开采引发的污染也成了国内水环境研究的热点。钟佐桑等(1999)以山东淄博煤田富硫煤矿为研究区,对煤矿直接排放酸性、高硬度、高 SO_4^{2-} 和较高矿化度的废水对地表及地下水体的污染进行了研究。张建立等(2002)讨论了淄博煤矿矿坑排水的水化学特征,指出了淄博南部和北部煤矿水化学成分的差异,初步分析了矿坑水形成的机理,为今后对酸性矿坑水的防治提供了依据。伊利军等(2004)选择氯化物、硫酸盐、硝酸盐氮、氟化物、总硬度、溶解性总固体、高锰酸盐指数七个评价因子,利用模糊数学法对淄川区2000年地下水水质进行了现状评价,并对1990—2000年淄川区地下水水质进行了趋势分析。张建立等(2000)以山东

淄博煤矿为研究对象,分析了煤矿每年排放的大量矿坑水对孝妇河理化指标的影响。徐军祥和徐品(2003)对山东淄博煤田矿山闭坑引起的地下水系统演化、地下水污染机理等进行了探讨,提出了污染控制及矿坑水利用的措施与建议。陆海军等(2005)对阜新市新邱煤矿的污染问题进行了研究,从矸石山作为污染源的角度出发,应用模糊数学法对其周围地下水的水质进行了评价,并对其污染途径和污染来源进行了讨论。

刘勇等(2007)研究分析了现有煤矿矿井水的主要类型和水质特征,根据水质将矿井水划分为5种基本类型,即洁净矿井水、高悬浮物矿井水、高矿化度矿井水、酸性矿井水和含特殊污染物矿井水,探讨了各种类型矿井水的产生机理,以及矿井水对环境的污染效应。徐良骥等(2009)以淮南矿区为研究对象,对煤矿塌陷水域的总磷、总氮、总硬度、重金属元素等指标的演化规律进行了分析。董强和董淑娟(2009)分析了淄川区矿坑水形成机理、闭坑后矿坑水的演化规律、矿坑排水对地表水和松散岩类孔隙水的影响及矿坑积水对岩溶水的影响,提出了控制串层污染的方法:一是切断污染通道,二是控制地下水流场形态,三是生产矿山的预控制。宋淑光等(2012)以山东岱庄煤矿为研究对象,通过对矿区的地下水样的水质分析和同位素测试,研究了矿区不同含水层地下水的水化学特征。

1.3 研究目的与内容

本研究针对矿井闭坑所导致的地下水环境问题,通过分析废弃矿井地下水污染的原理、污染途径、种类及污染物的运移扩散过程,从而对废弃矿井地下水污染过程进行模拟预测及评价。本项目研究目的为模拟废弃矿井闭坑对当地地下水流场的影响范围与程度、矿井内污染物在地下水中的运移扩散特征、煤矿固废堆场污染物入渗污染浅层地下水的过程,预测与评价矿区地下水流场与化学场的演化趋势,从而为地区矿井地下水污染的管理与治理提供有效的参考与依据,为矿区闭坑管理提供科学的指导意见。

本项目研究的主要内容可以分为以下几点:

(1) 通过室内砂箱模型实验,研究有机污染物在土壤-地下水系统中的迁移行为及分布,并进一步研究表面活性剂增强型修复技术对地下水中有有机污染物的降解、转化与修复。

(2) 分析废弃矿井地下水污染的原理与过程,建立数学模型来描述污染物在废弃矿井地下水中的运移扩散过程。

(3) 以贾汪矿区为例,分析矿井闭坑后场地地下水流场及污染物迁移转化的时空演化过程。

(4) 以洪山矿区为例, 分析矿井闭坑后场地地下水水流场及污染物迁移转化的时空演化过程。

(5) 基于一个典型的矿区场地, 研究煤矿固废堆场污染物入渗污染浅层地下水的过程。

1.4 研究思路与技术路线

首先, 本项目研究根据矿区废弃矿井有机污染物的基本特征(种类、浓度等), 建立地下水污染室内物理模型, 研究有机污染物在土壤-地下水系统中的运移分布规律, 并探讨表面活性剂原位冲洗技术对有机污染物的去除效果。其次, 以地下水流及污染物运移扩散动力学为理论基础, 结合国内矿井开采与闭坑的一般特征, 构建矿区废弃矿井地下水流及污染物运移扩散的数学模拟模型。再次, 根据选择的典型废弃矿井地下水污染案例, 建立废弃矿井地下水流概念模型及数值模拟模型, 依据废弃矿井污染物的分布特征, 建立废弃矿井地下水污染物运移扩散数值模拟模型, 并对研究区地下水污染的时空演化进行预测与评价, 同时, 选择典型的矿区固废堆积场地, 分析堆场污染物入渗补给地下水的过程。最后, 结合废弃矿井内部地下水污染与煤矿固废堆的场污染物入渗污染特征, 通过地下水污染室内实验与数值模拟的实验结果, 为矿区地下水污染的控制与治理提供建议与措施。技术路线示意图见图 1.1。

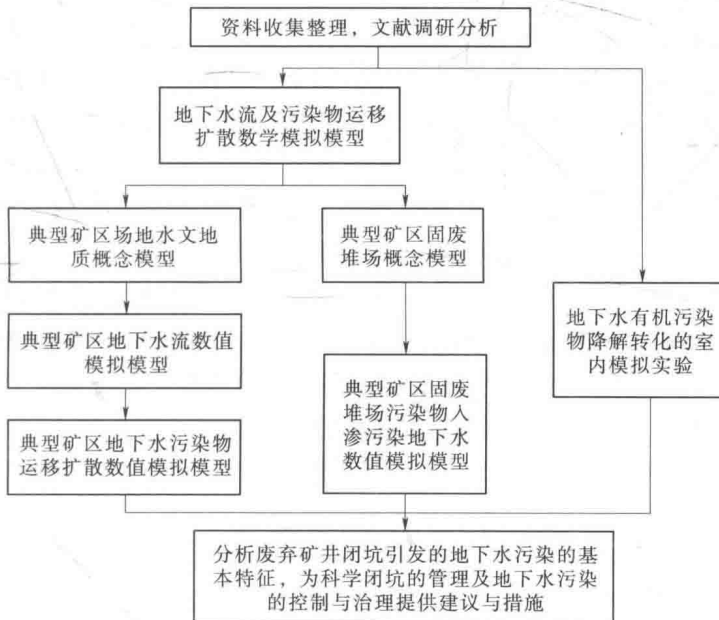


图 1.1 项目研究技术路线示意图

第 2 章 地下水污染运移修复室内实验

2.1 实验原理

矿井开采过程中产生多种污染物，闭坑之后地下水位上升，从而污染附近土壤及地下水。非水相有机物（Non-aqueous phase liquids NAPLs）是地下水环境中常见的一类有机污染物，具有溶解度低、黏滞性低、穿透性强等特点。由于其易被吸附或截留在土壤或地下水环境中，难以随水流动，而是缓慢地微溶至地下水中成为长期污染源，给有机污染物的治理带来困难。

地下水有机物污染修复主要有物理化学修复（有机溶剂清洗，表面活性剂冲洗等）、化学氧化修复（高锰酸钾氧化等）、生物修复（微生物降解，植物修复等）、化学与生物相结合修复等方式。目前，较具有前景的一种地下水有机污染修复技术是表面活性剂增强型修复技术（Surfactant-Enhanced Remediation），即利用表面活性剂溶液对疏水性有机污染物的增溶作用促使土壤或地下水中的有机污染物溶解迁移，从而抽出含水层达到修复的目的。表面活性剂的存在使得不溶或微溶的有机污染物溶解度显著增加，通过增溶作用，修复时间可以从上百年缩短到十几年甚至几年。修复时间和表面活性剂的使用效率直接相关，表面活性剂的增溶能力越强，单位浓度表面活性剂所溶解的有机污染物越多，同时注入环境中的表面活性剂溶液所需的孔隙体积量越小，从而大大降低了人力和试剂消耗费用。

表面活性剂（Surface Active Agent）能显著降低溶剂（一般为水）的表面张力和液-液界面张力，改变体系界面状态，从而产生湿润、乳化、起泡、增溶等一系列作用，具有表面活性、亲水亲油特性和特殊吸附等性质（支银平，2011）。表面活性剂是肥皂和清洁剂里的活性成分，是常用的商业化学制品。从结构上看，表面活性剂分子是由极性的亲水基和非极性的亲油基两部分组成 [图 2.1 (a)]。亲水基与水分子作用，使表面活性剂分子引入水相，而亲油基与水分子相排斥，与非极性或弱极性溶剂分子作用，使表面活性剂分子引入油相。表面活性剂分子的亲油基一般是由烃基构成的，而亲水基则是由各种极性基团组成，因此，表面活性剂在性质上的差异，除与烷基的大小和形状有关外，主要与亲水基团的类型有关。亲水基团在种类和结构上的改

变比亲油基团的改变对表面活性剂性质的影响要大，所以表面活性剂一般以亲水基团的结果为依据来分类。按照亲水基是否带电荷将其分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂，离子型表面活性剂又可以分为阳离子和阴离子表面活性剂。



图 2.1 表面活性剂
(a) 分子结构；(b) 胶束示意图

根据极性相似相引、极性相异相斥原理，其亲水基与水相引而溶于水，其亲油基与水相斥而离开水。结果表面活性剂吸附在两相界面上，使两相间界面张力降低。表面活性剂分子（或离子）在界面上吸附得越多，界面张力降低得越多。表面活性剂在溶液表面的吸附量随溶液浓度增高而增多，当浓度达到或超过某值后，吸附量不再增加，这些过多的表面活性剂分子的疏水部分相互作用，在溶液内部形成缔合体，称之为胶束（Micelle）[图 2.1 (b)]，胶束中心区形成一个性质上不同于极性溶液的疏水假象。表面活性剂在水溶液中浓度较低时，主要发生界面吸附，水相中仅存在少量单体分子；当表面活性剂达到一定水平时，水相中的单体分子发生聚集，导致了液相内部界面张力降低，表面活

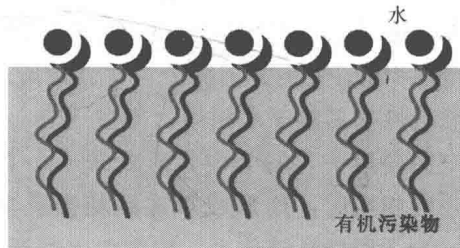


图 2.2 水-NAPL 界面张力示意图

性剂胶束开始形成，此时的表面活性剂浓度称为临界胶束浓度（Critical Micelle Concentration, CMC）。达到该浓度时，表面活性剂分子迅速聚集形成 20~200 个胶态有序分子或离子集合体。表面活性剂分子在 NAPL 相表面的聚集导致了内部界面张力的降低（图 2.2），从而会增加水相和 NAPL 相之间的接触。

表面活性剂是否容易溶解于水，即所谓亲水性大小，是非常重要的指标，一般采用亲水-亲油平衡值（简称 HLB 值）来表示表面活性剂亲水亲油性的相对大小。由于有机污染物的疏水性，为达到理想的增溶效果，宜选择 HLB 在

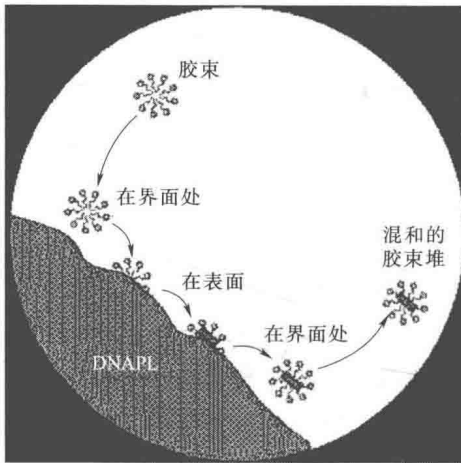


图 2.3 DNAPL 溶入胶束过程的示意图

13~18 之间的表面活性剂。离子型表面活性剂在溶液中随温度升高溶解度增加，超过某一温度时溶解度急剧增大，该温度称为 Krafft 点。它是离子型表面活性剂应用温度的下限。只有当温度高于 Krafft 点时，表面活性剂才能更大程度地发挥作用。

表面活性剂增效修复技术主要是通过表面活性剂对有机物的增溶作用提高对地下污染的修复作用(图 2.3)。表面活性剂在超过一定浓度 (CMC) 时形成胶束，通过胶束的分配作用提高污染物在水中的溶

解度。水相中形成胶束的分子极性部分向外，非极性部分向里，在胶束内部形成一个非极性空间。胶束内部可以结合难溶的分子，当胶束接触到有机污染物时，有机物被分配到胶束的疏水内核或核心与水的界面上，从而显著增强其“表观水溶解度”或污染物的总浓度，混合物可以像典型的溶解相一样被传输，进而将污染物随水流一起提取出来。表面活性剂与水、油 (NAPL) 可以形成 Winsor I、II、III 型微乳液。在水-NAPL 混合物中加入的表面活性剂可显著降低水-NAPL 的界面张力，且其浓度超过 CMC 后，将形成胶束。亲水型的表面活性剂易溶于水相中，形成 Winsor I 型微乳液体系，而亲油型的表面活性剂则易溶于 NAPL 中，形成 Winsor II 型微乳液体系。当表面活性剂的亲水、亲油性相当时，则形成双连续相微乳液，即 Winsor III 型微乳液体系。对于 Winsor I 型微乳液体系，胶束中表面活性剂分子的亲水端向外，亲油端向内，形成一个亲油的胶束核微环境，从而将 NAPL 增溶到胶束内部，达到增溶的目的。通过增溶方法，可极大地提高有机物在水中的表观溶解度，如 15℃ 下 0.5mg/L 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液中三氯乙烯 (TCE) 的表观溶解度提高至原来的 20 倍 (王晓燕等, 2006)。

表面活性剂种类繁多，并不是每一种都适合作为环境修复使用，下面列出表面活性剂的选择依据 (李隋, 2008)：

(1) 环境友好性和生物降解性。利用表面活性剂强化修复技术，首先要考虑选用的表面活性剂不会对环境产生二次污染，并且修复后残留的表面活性剂易于降解，生物毒性低，具有适当的生物可降解性。一般来讲，应首选生物毒性小的阴离子型和非离子型表面活性剂，并尽可能选择使用食品级或化妆品级

的表面活性剂。此外，表面活性剂的生物降解速率要适当，如果表面活性剂生物可降解性差，可能会造成二次污染，若选用的表面活性剂降解太快，其利用效率将会大大降低。

(2) 成本低，已经工业化生产。两性表面活性剂和生物表面活性剂成本高，并没有大规模生产，因此不适于场地规模的清洗。

(3) 在地下环境中保持良好活性。地下环境比较特殊，如温度、电解质、硬度、吸附等都有可能影响表面活性剂的活性。例如，如果表面活性剂在地下环境中形成液晶、凝胶冻，将失去活性；如果地下水温度低于阴离子表面活性剂 Kraff 点，阴离子表面活性剂也会失去活性；此外，由于地下水长期与矿物质接触，水中溶解多种高价阳离子，如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等，这些离子的存在会造成阴离子表面活性剂的析出。

(4) 临界胶束浓度低，对污染物有较高的增溶能力。采用增溶方式进行修复，表面活性剂对有机物的增溶能力十分关键，采用低胶束浓度（CMC）的表面活性剂，可以降低试剂的消耗。增溶能力低，修复效率会降低，而且需要消耗大量表面活性剂溶液，成本高。

(5) 对污染物有较快的溶解平衡时间。如果有有机物能够很快的向表面活性剂溶液溶解，将大大缩短修复时间。

(6) 在地下环境中损失小。地下介质带负电荷，阳离子表面活性剂会大量吸附损失到介质中，如果表面活性剂在地下介质表面的吸附量大，其有效浓度大大降低，导致修复成本增加，而且表面活性剂的流失将导致表面活性剂-助剂体系的组成发生变化，从而偏离预期配比，使修复效率降低；因此在实际修复中宜选用阴离子型表面活性剂或非离子表面活性剂。

(7) HLB 值。最大程度地发挥溶解污染物的能力，要求 HLB 值至少在 8 以上，同时考虑到有机污染物的疏水性，为达到理想的增溶效果，宜选择 HLB 值在 13~18 之间的表面活性剂。

在满足以上条件的基础上，对于特定的 NAPL 污染物，如果采用增溶模式，一般选用亲水性表面活性剂，通常采用的表面活性剂浓度约为 1%~10%。本实验初步选定以下两种表面活性剂：聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯（Tween80）、十二烷基硫酸钠（SDS）进行修复实验研究。溶液中的表面活性剂单体和胶束对有机物具有增溶作用，大大提高有机污染物在溶液中的溶解度。在含水介质渗透性较好，渗透系数 $K > 10^{-4} \text{ cm/s}$ ，表面活性剂增溶冲洗是较经济有效的方法。

2.2 实验目的与内容

就污染物的种类、污染范围以及对人类健康的危害而言，地下水中有有机污



染物占有所有污染物的首位，且检出率最高的是各国优先控制的氯代有机化合物。氯代有机化合物从结构上说是脂肪烃、芳香烃及其衍生物中一个或几个氢离子被氯取代之后的产物，它种类繁多，是重要的化工原料和有机溶剂，因而被广泛地应用于化工、医药、农药、制革等行业。三氯乙烯、四氯乙烯等氯代烃是广泛存在的污染物，它们往往以非水相液体（NAPLs）的形式存在。该类化合物的密度比水大，又称为重非水相液体（DNAPLs），具有难降解性，能在环境中持久存在，多数为毒性、巨毒性物质，对人体和环境都具有极大的危害性，有机污染物进入包气带和含水层后，在地下环境中以4种存在形式：气态、自由相、溶解相及残留相。其残留物可以维持数十乃至上百年，而且其降解中间产物亦会污染环境。

表面活性剂增溶修复技术是一种极有前景的土壤有机污染修复技术，该技术利用表面活性剂对有机污染物的增溶作用，溶解吸附于土壤粒子或地下水中的有机污染物，并通过改变水-有机物界面张力，促进有机物随溶液迁移，最终达到修复土壤有机物的目的。表面活性剂的加入可以降低土壤中疏水性有机物质的界面张力，增加疏水性有机物质的水溶解度和生物有效性，同时降低土壤颗粒中孔隙水的界面张力，促进疏水性有机物质的流动，从而提高表面活性剂的修复效率。

本实验以四氯乙烯（PCE）作为有机污染物的代表，选取两种典型的表面活性剂：易于降解的十二烷基硫酸钠（SDS）和对微生物毒性较小的聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯（Tween 80）作为阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂，开展PCE污染修复方法的研究。通过砂箱实验研究PCE污染物在地下水环境中的运移行为及分布特征，进一步采用定浓度的表面活性剂溶液对PCE进行修复，研究不同表面活性剂对PCE污染的增溶修复效果，以期寻求表面活性剂修复地下水环境有机污染的最佳方法。

具体研究内容包括：

(1) 研究PCE在地下水环境中的迁移分布规律，为场地的评价和修复奠定理论基础。本研究通过二维砂箱实验模拟PCE由管线泄露到地下环境，在含水层中的释放迁移规律，再现PCE的动态运移行为及分布过程，明确其在含水层垂直方向和侧向的分布，为污染治理提供必要的理论依据。

(2) 对PCE污染含水层进行修复，研究不同表面活性剂对PCE的增溶作用及对PCE污染含水层的清洗去除能力。通过二维砂箱模拟PCE污染含水层，采用配制的表面活性剂溶液冲洗去除污染物，对模拟含水层进行修复，探讨表面活性剂的强化修复效率，确定适合PCE污染含水层修复的表面活性剂溶液及浓度。