



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107350278 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201710585493.3

(22)申请日 2017.07.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107350278 A

(43)申请公布日 2017.11.17

(73)专利权人 中国地质大学(武汉)  
地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路  
388号

(72)发明人 杜江坤

(74)专利代理机构 武汉知产时代知识产权代理  
有限公司 42238

代理人 郝明琴

(51)Int.Cl.

B09C 1/00(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

B09C 1/06(2006.01)

(56)对比文件

- CN 103230933 A,2013.08.07,
- CN 102815832 A,2012.12.12,
- CN 106111685 A,2016.11.16,
- CN 105215049 A,2016.01.06,
- CN 103624073 A,2014.03.12,
- CN 203437406 U,2014.02.19,
- CN 106734167 A,2017.05.31,
- CN 205042871 U,2016.02.24,
- CN 102380505 A,2012.03.21,
- CN 106734167 A,2017.05.31,
- CN 204710846 U,2015.10.21,
- CN 102513347 A,2012.06.27,
- CN 101172732 A,2008.05.07,
- CN 106269843 A,2017.01.04,

审查员 李星

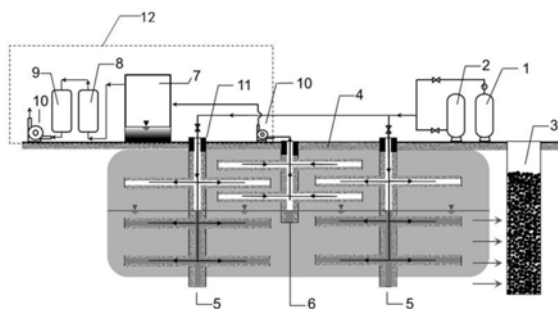
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54)发明名称

协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法

## (57)摘要

本发明公开了一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法;将化学氧化剂混合储备罐中的化学氧化剂均匀注入土壤和地下水中,蒸汽发生器产生高温蒸汽,并注入土壤和地下水中,启动真空泵向真空抽提井中抽气,使井内形成负压,促使土壤中的挥发性和半挥发性有机物从土壤中脱附,进而通过气液分离罐和活性炭吸附罐处理排放;高温蒸汽热量可活化化学氧化剂,进一步加快降解去除地下水中的有机污染物,未被完全降解的地下水流经铁炭吸附渗透墙被进一步吸附截留和降解,最终达到协同修复土壤和地下水的目的,避免土壤和地下水的二次污染。



1. 一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统实施修复的方法,其特征是:包括蒸汽发生器、化学氧化剂混合储备罐、铁炭吸附渗透墙、非渗透隔热板层、高压注射井、真空抽提井和脱附气体净化处理装置;所述蒸汽发生器、化学氧化剂混合储备罐分别与所述高压注射井相连通;所述真空抽提井与所述脱附气体净化处理装置相连通;所述真空抽提井位于所述高压注射井之间;所述非渗透隔热板层铺设于污染土壤区域的上方;所述铁炭吸附渗透墙纵向开掘在污染土壤区域地下水的下游;

所述修复的方法包括以下步骤:

(1) 采集污染土壤区域信息,设置高压注射井中蒸汽加热的覆盖范围及真空抽提井的覆盖范围,设定高压注射井和真空抽提井间距和分布形式;所述高压注射井、真空抽提井均包括呈十字形的垂直井和水平井,所述高压注射井的水平井部分设置于污染土壤区域和地下水层中;

(2) 在所述污染土壤区域挖设十字形的所述高压注射井,同时在设定间距挖设十字形的真空抽提井;并于所述污染土壤区域地下水层的下游设置铁炭吸附渗透墙,在所述污染土壤区域上方铺设非渗透隔热板层;

(3) 将化学氧化剂注入化学氧化剂混合储备罐中储存,通过蠕动泵向高压注射井中注入化学氧化剂;所述化学氧化剂为过硫酸盐,所述过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸氢钾复合盐;所述化学氧化剂的浓度为0.5%~10%;

(4) 通过蒸汽发生器产生高温蒸汽,并将所述高温蒸汽通入所述高压注射井中,所述高温蒸汽对污染土壤区域加热,使VOC污染物从土壤和地下水层中脱附,通过负压收入所述真空抽提井,经所述脱附气体净化处理装置将所述VOC净化排出至大气中;具体操作为:在所述化学氧化剂注入1~6h之后所述蒸汽发生器再产生高温蒸汽,向所述高压注射井中通入高温蒸汽加热0~4h后,打开与所述真空抽提井连通的真空泵A,使土壤中脱附的挥发性和半挥发性有机污染物在负压作用下向真空抽提井中迁移聚集,并经所述脱附气体净化处理装置进行净化排放;

(5) 所述铁炭吸附渗透墙对未完全净化的地下水有机污染物拦截吸附净化,并通过铁炭活化所述化学氧化剂进一步降解去除地下水中溶解的有机污染物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:所述脱附气体净化处理装置包括依次连通的气液分离罐、脱水罐、活性炭吸附罐、真空泵B;所述真空泵A位于所述真空抽提井的井口处,所述气液分离罐通过所述真空泵A与所述真空抽提井连通。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:所述铁炭吸附渗透墙由铁和活性炭填充而成,所述铁是纳米零价铁、微米铁粉或铁屑;所述活性炭是用煤、木、椰壳或稻秆制备而成;所述铁和活性炭的摩尔比例为1:2~10。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征是:步骤(4)中所述脱附气体净化处理装置包括依次连通的气液分离罐、脱水罐、活性炭吸附罐和真空泵B。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征是:步骤(4)中所述真空抽提井中聚集的挥发性和半挥发性有机污染通过气液分离罐进行水气分离,水气分离后挥发性和半挥发性有机污染物经脱水罐脱水后经由活性炭吸附罐净化,通过真空泵B排出至大气中。

## 协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环境污染控制技术和材料技术领域,具体涉及一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法。

### 背景技术

[0002] 工农业的快速发展、环境污染物的泄漏乱排等问题导致土壤和地下水污染日趋突出,这些环境污染问题严重制约着国家经济和社会的可持续发展,影响到人们的身体健康。在这些污染因子中尤其以石油、化工原料和农药等污染物较为频繁出现。这些污染物中不仅包括疏水性的挥发和半挥发性有机物,还包括具有一定水溶性的有机污染物,这些污染物通过泄漏、渗漏、偷排等形式进入土壤介质进而进入地下水环境,持续危害生态环境安全和人体健康。

[0003] 常用的土壤修复技术包括:土壤气相抽提(SVE)、土壤淋洗、热脱附、生物降解、化学氧化、多相抽提、植物修复等。据美国统计,目前最常用的修复方法包括SVE技术,占到土壤修复案例的35%以上。SVE方法较容易实施操作、治理费用低、对周围环境危害小等优点。SVE技术去除石油污染物实质上是在人为施加的工程条件下挥发和半挥发性石油污染物在非饱和多孔介质中的运移转化过程。在非饱和带中,通常分布在四个相中,即吸附在土壤固体颗粒表面、溶解于水相中、以挥发态存在于气相中、以及单独的石油相,在这些相之间存在相间传质过程。然而,在SVE应用的实验或实践中,通常存在的情况是开始阶段污染物的去除率较高,但随后较长阶段内污染物的去除率都很低,这主要是石油特性、形态与分布的复杂性及土壤非均质性引起的速率限制性相间传质过程。另外,溶解于水相的有机污染物也难以转化为气相态被转移排出。

[0004] 热强化的SVE法是利用介质中温度的提高来克服速率限制性的输出过程,加快土壤中挥发和半挥发有机污染物的运移速度,从而提高去除效率。热强化SVE法根据其加热方法不同,可以分为:热空气法、蒸汽注射法、热水注射法、电磁能加热法。虽然热强化的SVE修复方法对石油污染土壤的修复有一定的增强效应,但对于溶解于水相和土壤颗粒吸附相的石油污染物而言,修复效果非常有限,且修复时间长;热强化的SVE技术主要针对土壤中挥发性和半挥发性有机污染物的去除,对地下水污染的去除却效果微弱。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的实施例提供了一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的实施例提供一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统,包括蒸汽发生器、化学氧化剂混合储备罐、铁炭吸附渗透墙、非渗透隔热板层、高压注射井、真空抽提井和脱附气体净化处理装置;所述蒸汽发生器、化学氧化剂混合储备罐分别与所述高压注射井相连通;所述真空抽提井与所述脱附气体净化处理装置相连通;所述真空抽提井位于两所述高压注射井之间;所述非渗透隔热板层铺设于污染土

壤区域的上方;所述铁炭吸附渗透墙纵向开掘在污染土壤区域地下水层的下游。

[0007] 进一步地,所述脱附气体净化处理装置包括依次连通的气液分离罐、脱水罐、活性炭吸附罐、真空泵;另一所述真空泵位于所述真空抽提井的井口处,所述气液分离罐通过另一所述真空泵与所述真空抽提井连通。

[0008] 进一步地,所述高压注射井、真空抽提井均包括呈十字形的垂直井和水平井。

[0009] 本发明实施例还提供利用上述系统实施的协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 采集土壤污染区域信息,设置高压注射井中蒸汽加热的覆盖范围及真空抽提井的覆盖范围,设定高压注射井和真空抽提井间距和分布形式;

[0011] (2) 在所述土壤污染区域挖设十字形的所述高压注射井,同时在所述设定间距挖设十字形的真空抽提井;并于所述土壤污染区域下游设置铁炭吸附渗透墙,在所述土壤污染区域上方铺设非渗透隔热板层;

[0012] (3) 将化学氧化剂注入化学氧化剂混合储备罐中储存,通过泵向高压注射井中注入化学氧化剂,化学氧化剂与土壤中污染物反应降解生成挥发性或半挥发性(VOC或sVOC)的污染气体;

[0013] (4) 通过蒸汽发生器产生高温蒸汽,并将所述高温蒸汽通入所述高压注射井中,所述高温蒸汽对土壤污染区域加热,使VOC或sVOC污染物挥发脱附,通过负压收汇入抽提井,经所述脱附气体净化处理装置将所述VOC或sVOC去除;

[0014] (5) 所述铁炭吸附渗透墙对未完全净化的地下水有机污染物拦截吸附净化,并通过铁炭活化水中残留的所述化学氧化剂,进一步降解去除地下水中溶解的有机污染物。

[0015] 进一步地,所述铁炭吸附渗透墙由铁和活性炭填充而成,所述铁是纳米零价铁、柠檬酸稳定化纳米零价铁、微米铁粉或铁屑等;所述活性炭是用煤、木、椰壳、稻秆等制备而成;所述铁和活性炭的摩尔比例以1:2~1:10。

[0016] 进一步地,所述化学氧化剂为过硫酸盐,所述过硫酸盐为过硫酸钠、硫酸钾或过硫酸氢钾复合盐(Oxone);所述化学氧化剂的浓度为0.5%-10%。

[0017] 进一步地,步骤(4)中在所述化学氧化剂注入1~6h之后所述蒸汽发生器再产生高温蒸汽;高温蒸汽加热0-4h后,打开与所述真空抽提井连通的真空泵,使土壤中脱附的挥发性和半挥发性有机污染物在负压作用下向真空抽提井中迁移聚集,并经脱附气体净化处理装置进行净化排放。

[0018] 进一步地,所述真空抽提井中聚集的挥发性和半挥发性有机污染物通过气液分离罐进行水气分离,水气分离后挥发性和半挥发性有机污染物气体经脱水罐脱水后经由活性炭吸附罐处理,完全净化后的气体经真空泵排出至大气中。

[0019] 与相关技术比较,本发明实施例的有益效果是,协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统和方法,通过加热过程将传统SVE技术与化学氧化技术结合起来,加热加快了土壤中VOC和sVOC的脱附解吸进而增强了SVE技术对土壤污染的修复效果,同时加热可以活化化学氧化剂快速矿化去除地下水中的溶解态和半挥发性有机污染物,另外,在污染源的下流设置可以活化过硫酸盐的铁炭吸附渗透墙,使未被完全去除的地下水污染物在流经铁炭吸附渗透墙时被吸附拦截,同时铁炭活化化学氧化剂进一步使吸附的有机污染物被氧化降解。采用联合修复技术在处理土壤污染的同时也兼顾修复地下水,使土壤和地下水

得到协同修复;不仅可以去除挥发性和半挥发性有机污染物,对于非挥发性的有机污染物也有很好的处理效果,避免了地下水污染物对土壤的二次污染。

### 附图说明

[0020] 图1是本发明实施例的系统结构示意图;

[0021] 图2是本发明实施例的修复方法流程示意图。

[0022] 其中:蒸汽发生器1、化学氧化剂混合储备罐2、铁炭吸附渗透墙3、非渗透隔热板层4、高压注射井5、真空抽提井6、气液分离罐7、脱水罐8、活性炭吸附罐9、真空泵10、密封垫11、脱附气体净化处理装置12。

### 具体实施方式

[0023] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地描述。

[0024] 实施例一

[0025] 请参考图1,一种协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复系统,包括蒸汽发生器1、化学氧化剂混合储备罐2、铁炭吸附渗透墙3、非渗透隔热板层4、高压注射井5、真空抽提井6和脱附气体净化处理装置12;所述蒸汽发生器1、化学氧化剂混合储备罐2分别与所述高压注射井5相连通;所述真空抽提井6与所述脱附气体净化处理装置12相连通;所述真空抽提井6位于两所述高压注射井5之间;所述非渗透隔热板层4铺设于污染土壤区域的上方;所述铁炭吸附渗透墙3纵向开掘在污染土壤区域地下水的下游。

[0026] 所述高压注射井5和真空抽提井6开掘在污染土壤区域中,均分别包括形成十字形的垂直井和水平井,所述垂直井由地面向下垂直开掘,水平井位于污染土壤中横向开掘,并与垂直井贯通;所述真空抽提井6的水平井与所述高压注射井5的水平井上下交错设置。

[0027] 所述蒸汽发生器1用于产生高温的蒸气,所述化学氧化剂混合储备罐2中存储化学氧化剂,使用时将所述化学氧化剂混合储备罐2中存储化学氧化剂注入所述高压注射井5中,化学氧化剂在垂直井和水平井中渗透至污染土壤中,氧化降解土壤中的污染物生成VOC或sVOC;然后向所述高压注射井5中通入所述蒸汽发生器1产生的高温蒸气,高温蒸气通过高压注射井5的垂直井和水平井向土壤中渗透,对土壤中本身存在的VOC或sVOC以及化学氧化剂与污染物反应降解生成的VOC或sVOC加热,使其从土壤中脱附;同时高温的蒸气提供的热量还可促进化学氧化剂与土壤中的污染物反应生成VOC或sVOC。

[0028] 所述脱附气体净化处理装置12向真空抽提井6抽气形成负压,脱附后的VOC或sVOC在真空抽提井6中的负压下向其迁移聚集,真空抽提井6的水平井设置可加快VOC或sVOC向其垂直井中聚集;真空抽提井6位于两所述高压注射井5之间,可提高土壤中VOC或sVOC向真空抽提井6中聚集。

[0029] 所述高压注射井5的水平井部分位于污染土壤区域下方的地下水层中,化学氧化剂渗透至地下水层中,与地下水层中的溶解污染物反应降解,净化地下水;部分未降解的溶解污染物随地下水渗透至下游,在下游设置的铁炭吸附渗透墙3可活化化学氧化剂,活化后化学氧化剂进一步降解地下水中的溶解污染物,而铁炭吸附渗透墙3可吸附拦截残留的污染物,起到对地下水的二次净化的作用;实现污染土壤和地下水的同时原位修复,避免了地

下水污染物对土壤的二次污染。

[0030] 进一步地,所述脱附气体净化处理装置12包括依次连通的气液分离罐7、脱水罐8、活性炭吸附罐9、真空泵10;另一所述真空泵10位于所述真空抽提井6的井口处,所述气液分离罐7通过另一所述真空泵10与所述真空抽提井6连通。抽提时,另一所述真空泵10向所述真空抽提井6中抽气,在所述真空抽提井6内形成负压,使土壤和地下水中的VOC或sVOC污染物脱附,经所述真空抽提井6进入气液分离罐7,在所述气液分离罐7中实现气液分离,液体部分沉积在气液分离罐7的底部,气体部分进入脱水罐8中,在脱水罐8中脱水干燥后进入活性炭吸附罐9净化最后经真空泵10排出。

[0031] 进一步地,还包括密封垫11,所述密封垫11分别位于所述高压注射井5和真空抽提井6的井口处,对井口出进行密封,防止气体从井下逃逸至空气中污染空气。

[0032] 参照附图2,本发明实施例还提供利用上述系统实施的协同去除土壤和地下水有机污染物的原位修复方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 采集土壤污染区域信息,设置高压注射井5中蒸汽加热的覆盖范围及真空抽提井6的覆盖范围;现场调研受污染场地面积、水文地质条件、土壤性质和土壤及地下水中污染物分布特征等场地情况;通过模拟计算得到蒸汽注射和污染气体抽提流量,综合设定高压注射井5和真空抽提井6间距和分布形式;

[0034] (2) 在所述土壤污染区域挖设十字形的所述高压注射井5,同时在所述设定间距挖设十字形的真空抽提井6;并于所述土壤污染区域下游设置铁炭吸附渗透墙3,在所述土壤污染区域上方铺设非渗透隔热板层4;

[0035] 所述铁炭吸附渗透墙3由铁和活性炭填充而成,所述铁是纳米零价铁、柠檬酸稳定化纳米零价铁、微米铁粉或铁屑等;所述活性炭是用煤、木、椰壳、稻秆等制备而成;所述铁和活性炭的摩尔比例1:2~10;所述高压注射井5和真空抽提井6包括水平井和垂直井,以增加受处理土壤的范围,所述非渗透隔热板层4,减少修复过程中热量的散失,防止有机污染气体逸逃到空气中;

[0036] (3) 将化学氧化剂注入化学氧化剂混合储备罐2中储存,通过蠕动泵向高压注射井5中注入化学氧化剂;所述化学氧化剂为过硫酸盐,所述过硫酸盐为过硫酸钠、硫酸钾或过硫酸氢钾复合盐(Oxone);所述化学氧化剂的浓度为0.5%-10%;

[0037] (4) 通过蒸汽发生器1产生高温蒸汽,并将所述高温蒸汽通入所述高压注射井5中,所述高温蒸汽对土壤污染区域加热,使VOC或sVOC污染物脱离土壤和地下水,通过所述脱附气体净化处理装置12将所述VOC或sVOC净化去除;

[0038] 注入化学氧化剂1~6小时后,化学氧化剂与土壤和地下水充分接触混合,均匀分布于土壤和地下水中,然后采用200℃~600℃的高温蒸汽给土壤和地下水加热,进而使土壤中的VOC或sVOC脱附;同时蒸汽热能活化氧化剂降解矿化地下水中溶解性有机污染物;高温蒸汽加热0~4h后,打开与所述真空抽提井6连通的真空泵10,使土壤中脱附的VOC或sVOC污染物在负压作用下向真空抽提井6中迁移,并存储于脱附气体净化处理装置12进行净化排放;

[0039] (5) 所述铁炭吸附渗透墙3对未完全净化的地下水有机污染物拦截吸附净化,去除地下水中溶解的有机污染物。

[0040] 进一步地,所述真空抽提井6中收集的VOC或sVOC污染通过气液分离罐7进行水气

分离,水气分离后挥发性和半挥发性有机污染物经干燥罐8脱水后经由活性炭吸附罐9处理达标排放。

[0041] 进一步地,还包括密封垫11,所述密封垫11分别位于所述高压注射井5和真空抽提井6的井口处,对井口出进行密封,防止气体从井下逃逸至空气中污染空气。

[0042] 采用联合修复技术在处理土壤污染的同时也兼顾修复地下水,使土壤和地下水得到协同修复;不仅可以去除挥发性和半挥发性有机污染物,对于非挥发性的有机污染物也有很好的处理效果,避免了地下水污染物对土壤的二次污染。

[0043] 实施例二

[0044] 在实验室条件下,对石油和甲基叔丁基醚(MTBE)污染的土壤和模拟地下水进行修复。在长宽高为1:0.5:0.5(m)的有机玻璃容器中由粗砂、中砂、细沙和黏土填满,模拟,地表以下0.3m处溶解有MTBE的地下水。高压注射井5、真空抽提井6为预埋在不同深度土层中的带孔耐热管材,高压注射井5和化学氧化剂混合储备罐2、蒸汽发生器1连接,真空抽提井6与脱附气体净化处理装置12相连。容器盖用作非渗透隔热板密封实验容器,耐热管与容器盖接口用凡士林密封。实验容器底部预留有模拟地下水的取样口和出口,出口与含有铁炭吸附渗透墙3的土柱相连。

[0045] 具体修复步骤如下:

[0046] (1) 关闭容器出口阀门,通过蠕动泵将含有过硫酸盐的氧化剂溶液通过化学氧化剂混合储备罐2注射管注入到容器内高压注射井5中,待氧化剂与地下水均匀混合1h后,开启电源启动蒸汽发生器1;

[0047] (2) 开启与真空抽提井6相连的真空泵10,将真空抽提井6中的污染空气抽出,经过气液分离器7和干燥罐8,最后通过活性炭吸附罐9排出;同时,开启蒸汽输送泵将蒸汽通过高压注射井5注入到土壤和模拟地下水中,持续加热土壤和模拟地下水,待水体温度达到60℃时打开容器底部出口,使模拟地下水流经铁炭吸附渗透墙3,出水回流注入容器中循环;

[0048] (3) 修复进行中抽取容器中的气体、土壤、模拟地下水和土柱出水作为环境样品分析有机污染物的残留浓度。实验表明,8小时后容器中的土壤和流经铁炭吸附渗透墙的模拟地下水中的污染物浓度具有大幅降低,土壤中石油的去除率达到80%以上,而流经铁炭吸附渗透墙的模拟地下水中MTBE的去除率达到96%。表明本发明实施例的修复系统和修复方法同时去除土壤和地下水中的有机污染物的效果好;本发明实施例的修复系统和反复简单,易于操作。

[0049] 在本文中,所涉及的前、后、上、下等方位词是以附图中零部件位于图中以及零部件相互之间的位置来定义的,只是为了表达技术方案的清楚及方便。应当理解,所述方位词的使用不应限制本申请请求保护的范围。

[0050] 在不冲突的情况下,本文中上述实施例及实施例中的特征可以相互结合。

[0051] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

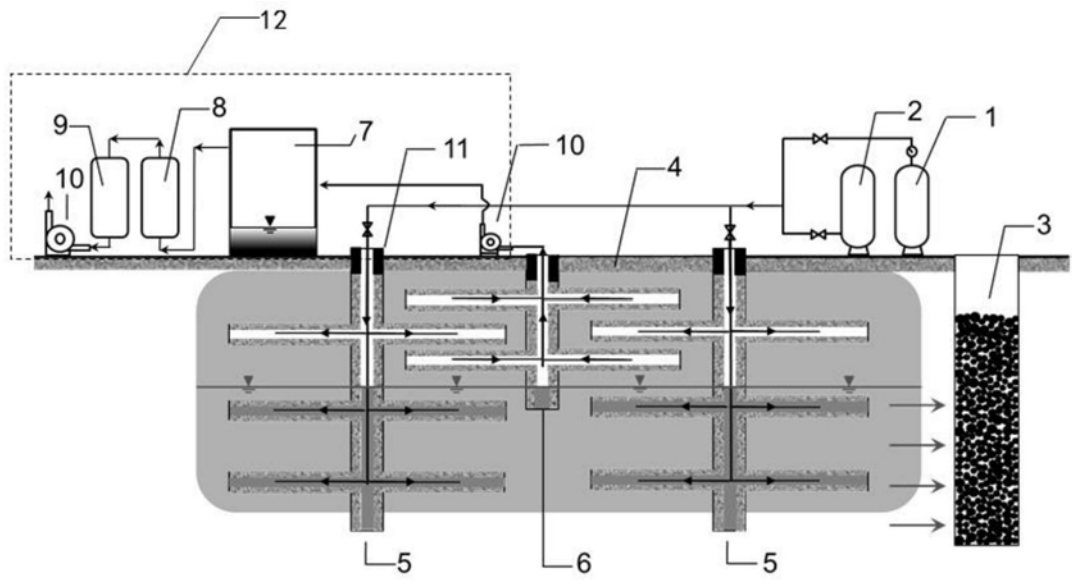


图1



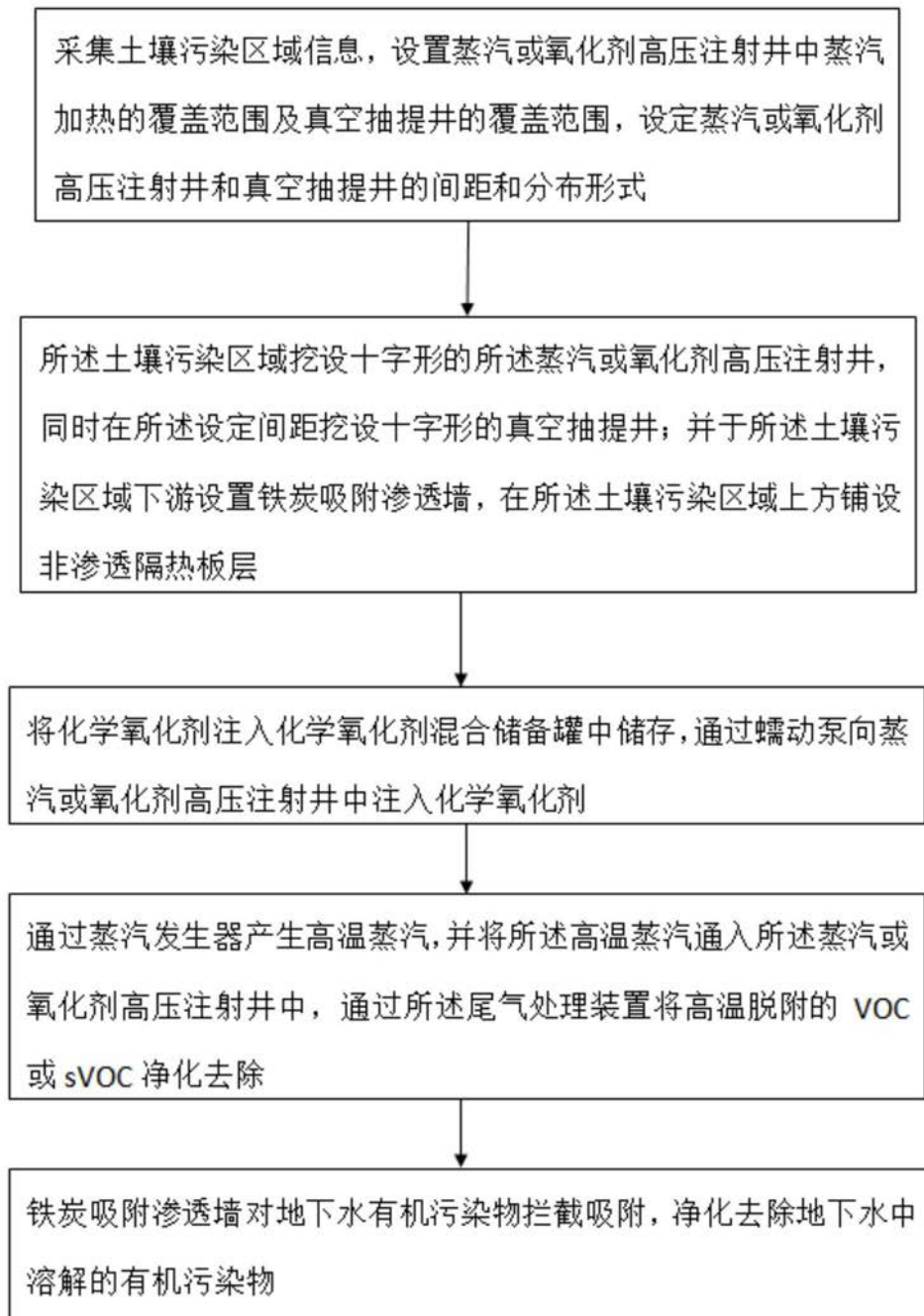


图2