

煤炭地下气化污染地下水的迁移与渗透反应墙净化数值模拟研究

王凡^{1,2}, 谌伦建^{1,2,3}, 徐冰^{1,2,3}, 马娇^{1,2}, 邢宝林^{1,2,3}, 苏发强⁴

(1. 河南理工大学 河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454003; 3. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454003; 4. 河南理工大学 能源科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要:煤炭地下气化符合我国能源低碳绿色转型发展方向, 但地下水污染已成为限制其推广应用的技术瓶颈之一。渗透反应墙修复技术是地下水原位修复的研究热点之一。结合有井式地下气化的特点, 利用数值模拟手段研究了渗透反应墙体厚度以及净化材料等对地下水中有机污染物迁移扩散和净化修复效果的影响。在对流扩散方程的基础上, 假设: ① 地下水中污染物的吸附净化所涉及的质量转移与液相和固相吸附污染物质量浓度的差势、固相当前吸附质量浓度与潜在最大吸附质量浓度的差势和过程时间等因素有关。② 活性炭较强的吸附性能可能导致固相吸附质量浓度逐渐累积而不再随外界液相质量浓度变化而解吸, 采用有限元法和 θ -格式迭代建立数值模型, 利用MATLAB编写相应数值计算程序, 对污染物迁移扩散以及吸附净化过程进行数值模拟与实验验证。结果表明: 污染水的修复效果随渗透反应墙墙体厚度增加而增强, 但增强幅度随着厚度的增加而减弱, 墙体厚度的增加对污染物净化效果的影响呈边际效应递减趋势; 墙体材料吸附净化速率越大, 渗透反应墙对污染物的净化效果越好, 渗透反应墙的吸附净化速率对污染物的净化效果也呈边际效应递减趋势; 墙体厚度与材料的吸附净化活性之间存在协同效应, 构建渗透反应墙时应根据墙体材料的吸附净化速率, 合理确定渗透反应墙的厚度, 以获得最佳的技术经济效果。

关键词:煤炭地下气化; 地下水污染; 渗透反应墙; 迁移扩散

中图分类号: X523; TD84 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2023)04-1697-10

Numerical simulation on the migration and permeable reaction barrier purification of groundwater contaminated by UCG

WANG Fan^{1,2}, CHEN Lunjian^{1,2,3}, XU Bing^{1,2,3}, MA Jiao^{1,2}, XING Baolin^{1,2,3}, SU Faqiang⁴

(1. Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 3. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean High Efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China; 4. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Underground coal gasification (UCG) is consistent with the development of low-carbon green transformation of energy in China. However, the groundwater pollution caused by it is the bottleneck preventing from the promotion and application of UCG. Permeable reaction barrier (PRB) is one of the research hotspots for in-situ groundwater remediation. In this paper, combined with the characteristics of UCG with shaft, the influence of PRB's thickness and purification materi-

收稿日期: 2022-04-03 修回日期: 2022-06-23 责任编辑: 韩晋平 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0426

基金项目: 国家自然科学基金-新疆联合基金资助项目 (U1803114); 河南省科技攻关资助项目 (212102311069)

作者简介: 王凡 (1992—), 男, 湖北黄冈人, 博士研究生。E-mail: bambooname@126.com

通讯作者: 徐冰 (1988—), 男, 河南南阳人, 讲师。E-mail: xubinghpu@163.com

引用格式: 王凡, 谌伦建, 徐冰, 等. 煤炭地下气化污染地下水的迁移与渗透反应墙净化数值模拟研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1697-1706.

WANG Fan, CHEN Lunjian, XU Bing, et al. Numerical simulation on the migration and permeable reaction barrier purification of groundwater contaminated by UCG[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1697-1706.



移动阅读

als on the migration and dispersion of organic pollutants in groundwater, and purification and remediation were investigated by numerical simulation. On the foundation of the advection-diffusion equation (ADE), two hypotheses were introduced: ① The mass transfer involved in the adsorption and purification of pollutants in groundwater is related to: (i) the difference potential between the concentration of pollutants adsorbed in the liquid and solid phases, (ii) the difference potential between the current adsorption concentration of solid phase and the potential maximum adsorption concentration, and (iii) the process time; ② The strong adsorption ability of activated carbon may lead to the gradual accumulation of adsorption concentration in the solid phase and no longer easy desorption with the change of the external liquid phase concentration. Both the migration of pollutants and the adsorption and purification processes were simulated numerically and validated experimentally after that the finite element method and θ -format iteration were adapted and the corresponding program were coded in MATLAB. The results show that the remediation is enhanced with the increase of the thickness of PRB, but at a declining acceleration, and the marginal effect of the wall thickness increase on the purification shows the diminishing trend. The stronger the adsorption and purification rate of the wall material is, the better the purification of the PRB on pollutants will be, and the adsorption and purification rate also shows a diminishing trend of marginal effect on the purification. There is a synergistic influence between the thickness and the adsorption activity of the material, thus the thickness of PRB should be determined reasonably according to the adsorption and purification rate of the material when constructing PRB in order to obtain the best technical and economic consequence.

Key words: underground coal gasification UCG; groundwater pollution; permeable reaction barrier; migration dispersion

煤炭地下气化 (Underground Coal Gasification, 简称 UCG) 是通过热化学作用直接将煤炭在地下原位转化成煤气并输送到地面的一种煤炭清洁开发利用技术。煤炭地下气化可以开发废弃矿井残留煤和深部煤炭资源, 减少煤炭开采造成的地表下沉, 避免传统煤炭开发利用中粉尘、 SO_2 等对环境的污染, 与 CO_2 捕集和封存技术结合, 还可以减少温室气体对环境的影响。煤炭地下气化符合我国能源绿色低碳发展方向, 对保障我国能源安全也具有重要意义。

另一方面, 煤炭地下气化过程中产生的氨、硫化氢以及重金属等无机污染物和多环芳烃、杂环化合物、酚类以及苯等有机污染物可能进入围岩孔隙裂隙或含水层^[1-2]。煤炭地下气化现场试验表明, 停炉后燃空区很快被水充满, 且气化结束 11 个月后燃空区挥发酚质量浓度为 11.5 mg/L(气化前以苯酚计煤层挥发酚背景值为 0.014 mg/L)^[3]。KRZYSZTOF 等^[4]发现煤炭地下气化污染地下水中主要有有机污染物是酚类、芳香烃, 主要无机污染物是重金属、氨氮和氰化物。CAMPBELL J H 等^[5]对煤炭地下气化现场试验地下水污染检测表明, 离气化场地 10 km 以远的含水层检测到酚, 地下气化造成的地下水污染可能持续到气化结束 5 a 以后。陈亚伟等^[6]对内蒙古某煤炭地下气化区的地下水分析, 发现煤炭地下气化可能使水质总体变差, 还采用数值模拟预测煤层气化后硫酸盐的迁移扩散, 表明 10 a 内煤炭地下气化对地下水均有一定程度影响。上述研究表明煤炭地下气化对地下水的污染不容忽视, 并已严重制约该技术的推广应用^[7]。但

针对煤炭地下气化污染地下水的修复研究不多, 大多集中在吸附净化材料及微生物降解等方面的研究^[8-9]。李从强等^[10]对煤炭地下气化模拟实验废水的微生物修复进行了研究, 结果表明微生物可有效降解有机污染物, 模拟废水中 TOC 含量降低 80% 以上。美国用“空气喷射与生物修复”相结合的方法对怀俄明州煤炭地下气化现场试验污染地下水进行修复实验, 实验结束 2 个月后苯质量浓度减少 80% 以上^[11]。在渗透反应墙修复地下水方面, 唐次来等^[12]研究了常见渗透反应墙填充材料零价铁粉对硝酸盐净化效果的影响因素; SUN 等^[13]用表面活性剂对零价铁和活性炭进行改性, 提高了渗透反应墙对土壤中残留有机污染的净化效果; YANG 等^[14]用二甲基二氯硅烷对颗粒活性炭进行改性以提高其表面疏水性, 提高了可渗透墙对污染物的净化拦截性能。总体而言, 针对煤炭地下气化污染地下水的原位修复较少, 也未见渗透反应墙技术用于煤炭地下气化污染地下水修复的报道, 相关研究更多关注修复材料本身对污染物的吸附净化特性, 与工程应用时构筑的渗透反应墙对污染物的净化阻滞差距较大, 地下水中污染物的迁移扩散规律尚不明晰。

基于此, 笔者以有井式煤炭地下气化为工程背景, 利用巷道四周封闭的特性形成一个主要流动方向为巷道走向的水动力流场, 并构筑渗透反应墙, 采用数值模拟和穿透实验研究渗透反应墙墙体厚度等参数对煤炭地下气化污染地下水净化修复的影响, 为地下

水资源保护和煤炭地下气化技术的推广应用提供理论指导。

1 实验研究与数值建模

1.1 有井式煤炭地下气化渗透反应墙的构筑

有井式煤炭地下气化利用巷道在煤层中构造气化炉,通过构筑密闭墙将气化炉与矿井其他部分隔开以保证气密性,如图 1(a) 所示^[15]。针对地下气化污染地下水首先集中在燃灾区局部范围内,结合有井式地

下气化需要在相关巷道构筑密闭墙的特点,可在密闭墙前后构筑渗透反应墙,或将渗透反应墙作为密闭墙的一部分,并在密闭墙(或密闭墙非渗透反应墙部分)中预埋放水口。图 1(b) 为将渗透反应墙单独构筑在密闭墙之后的示意。渗透反应墙的净化材料可以是活性炭与石英砂等,也可以在上述净化材料中加入能降解有机污染物的固定化微生物菌株。气化结束后,燃空区污染地下水通过渗透反应墙流出,污染物则被吸附固定在渗透反应墙内或被微生物降解。

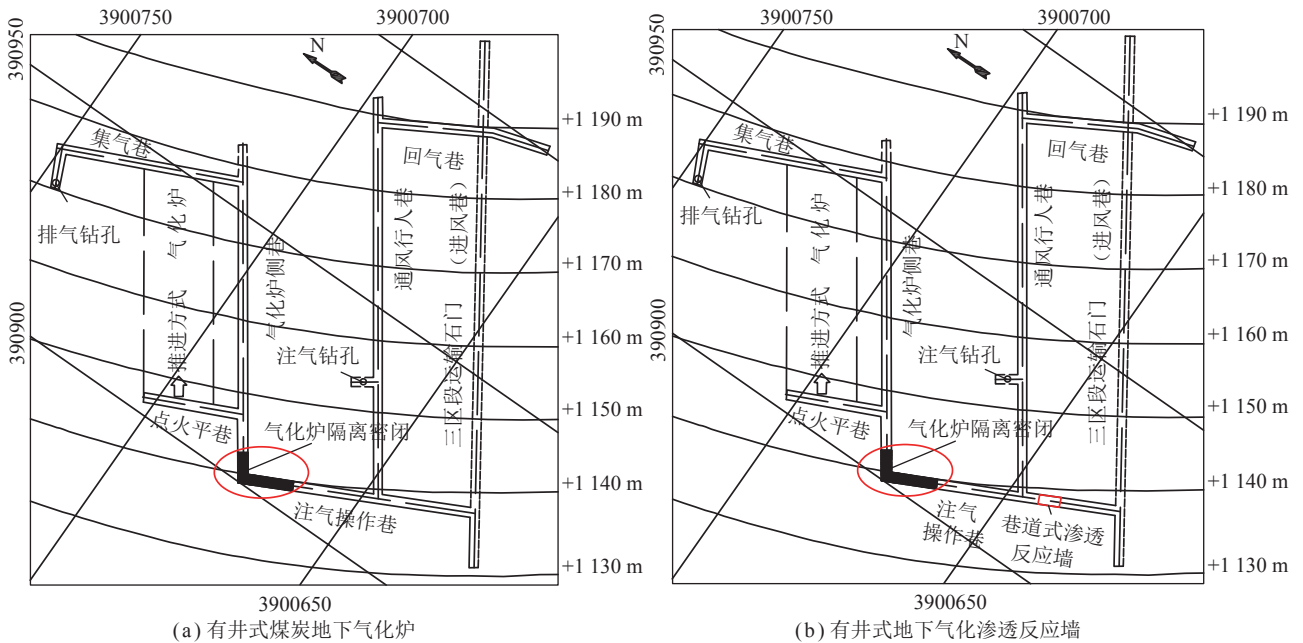


图 1 有井式煤炭地下气化的气化炉布置

Fig.1 Layout of underground coal gasifier with shaft

1.2 典型有机污染物穿透实验

利用实验室构建的穿透实验装置进行污染物穿透实验以验证数值模拟对污染物在渗透反应墙存在条件下的有效性和准确性,图 2 为该装置的示意。实验装置由清水和污水供给系统(水池、蠕动泵、滑门

等)、模拟渗透反应墙(有机玻璃管,内径 15 mm,总长度 35 mm)、出流液收集器及连接管等组成。模拟实验以市售煤制活性炭和石英砂作为渗透反应墙的充填材料,以煤炭地下气化的典型有机污染物苯酚溶液模拟污染地下水。

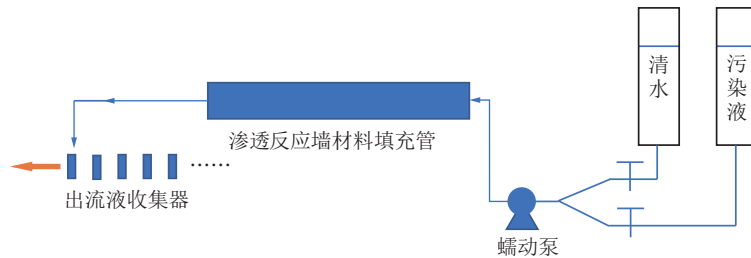


图 2 穿透实验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of break through experiment

实验所用煤质活性炭粒度为 1~3 mm,石英砂粒度为 1~3 mm。根据 GB/T 23561.4—2009《煤和岩石物理力学性质测定方法,第 4 部分:煤和岩石孔隙率

计算方法》测得活性炭和石英砂的孔隙率分别为 0.50 和 0.48。与活性炭相比,石英砂对有机污染物的吸附能力极弱几乎可忽略^[16-17]。为了考察渗透反应墙厚

度对有机污染物苯酚脱除的影响,活性炭的填充厚度分别为 50、100、200、300 mm,管内剩余部分用石英砂充填,如图 3 所示。实验时,先用蠕动泵以 3 mL/min 的流量泵入清水使充填管内的活性炭和石英砂充分润湿、饱和,然后以相同的流量泵入 100 mg/L 的苯酚溶液,在充填柱另一端收集出流液。每 10 min 取出出流液 30 mL,采用紫外可见分光光度计在 270 nm 处测定出流液的吸光度,计算出流液中苯酚的质量浓度^[18]。

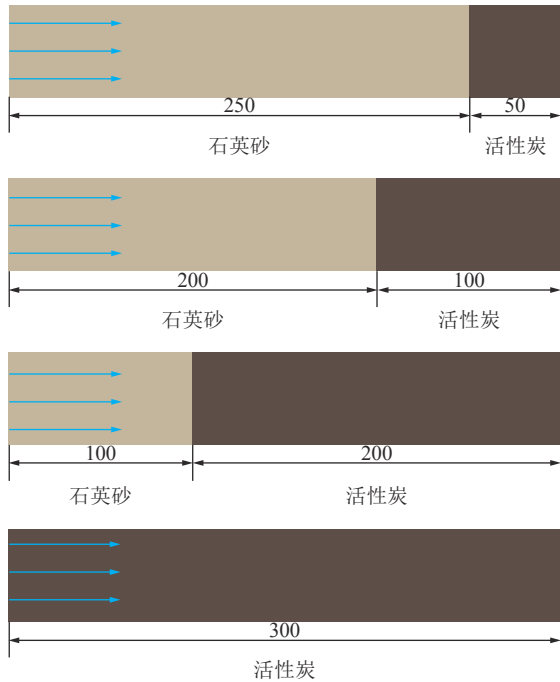


图 3 充填示意

Fig.3 Schematic diagram of filling

1.3 数学模型

1.3.1 达西定律和对流扩散模型

地下水中污染物的迁移扩散本质上是溶质在多孔介质内的迁移扩散,可用对流扩散方程(ADE)对其进行描述^[19]。根据达西定律,饱和多孔介质内的流速与压力的关系^[20]为

$$K = q \nabla H \quad (1)$$

其中, K 为渗透系数; q 为多孔介质内的达西流速; H 为测压管高度。根据水动力弥散理论^[21],溶质在多孔介质内弥散迁移量 W 与多孔介质对溶质的弥散度 α 、当地的水流速度和溶质的质量浓度梯度有关,即

$$W_l = -\alpha_L |\mathbf{v}| \frac{\partial C}{\partial l} \mathbf{L} \quad (2)$$

$$W_n = -\alpha_N |\mathbf{v}| \frac{\partial C}{\partial n} \mathbf{N} \quad (3)$$

式中, W 为因弥散作用溶质的迁移通量 (l 表示纵向,即沿流动方向; n 表示横向,即垂直流动方向); \mathbf{v} 为流速; C 为物质的质量浓度; \mathbf{L} 和 \mathbf{N} 分别为流动的方向

和垂直于流动方向上的单位向量。

将水流速度 \mathbf{v} 的 2 个分量 v_l 和 v_n 沿直角坐标系 XOY 分解,用 v_x 和 v_y 表示,即

$$W_l = -\alpha_L \frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} - \alpha_L \frac{v_x v_y}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{i} - \alpha_L \frac{v_y v_x}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{j} - \alpha_L \frac{v_y v_y}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} \quad (4)$$

$$W_n = -\alpha_N \frac{v_y v_y}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{i} + \alpha_N \frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{i} + \alpha_L \frac{v_x v_y}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial x} \mathbf{j} - \alpha_N \frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|} \frac{\partial C}{\partial y} \mathbf{j} \quad (5)$$

式中, \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 分别为 X 轴和 Y 轴的单位向量。

总的扩散通量为 W_l 与 W_n 之和,再引入弥散项矩阵 D :

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|} + \alpha_N \frac{v_y v_y}{|\mathbf{v}|} \quad (6)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = \alpha_L \frac{v_x v_y}{|\mathbf{v}|} - \alpha_N \frac{v_y v_x}{|\mathbf{v}|} = (\alpha_L - \alpha_N) \frac{v_x v_y}{|\mathbf{v}|} \quad (7)$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{v_y v_y}{|\mathbf{v}|} + \alpha_N \frac{v_x v_x}{|\mathbf{v}|} \quad (8)$$

将式(6)~(8)代入式(4)和式(5),在直角坐标系 XOY 方向上写成矩阵的形式:

$$\begin{bmatrix} W_x \\ W_y \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C}{\partial x} \\ \frac{\partial C}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (9)$$

选取直角坐标系中的 x 坐标轴与均匀流场中的水流速度一致,即有 $v_x = v$, $v_y = 0$,此时 D_{xy} 和 D_{yx} 均为 0,主对角线元素 $D_{xx} = \alpha_L v$, $D_{yy} = \alpha_N v$,式(9)化为

$$W_x = -D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

$$W_y = -D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (11)$$

根据质量守恒定律,影响溶质质量变化主要有对流作用引起的质量变化 (qC)、扩散作用引起的质量变化 ($\varepsilon D \nabla C$)、生化反应或吸附/解析引起溶质质量变化的速率 (I),则溶质在多孔介质内迁移扩散的对流扩散方程为

$$R \frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) - \nabla \cdot (\varepsilon q C) + I \quad (12)$$

式中, R 为延迟因子; ε 为介质孔隙率。

水流主要沿 x 方向流动,为方便计算,可将式(12)由二维简化为一维,即其计算域的范围为 $\Omega: [x_1, x_2]$ 属于一维范围。

边界条件:

$$C|_{x_1} = C_0, \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_2} = 0 \quad (13)$$

1.3.2 数学模型假设

污染物在地下迁移扩散时会被岩层吸附, 即污染物从液相向固相转移。地下水流流速极慢^[22], 可认为污染物转移方向和转移量由以下因素影响: ① 液相中的污染物与固相中污染物质量浓度的差势; ② 固相所吸附污染物的当前质量浓度与其潜在最大吸附质量浓度之间的差势; ③ 该过程持续的时间。根据上述假设, 可得污染物质量转移方程:

$$m_{\text{transfer}} = a(C - \rho S)(S_{\text{max}} - S)\Delta t \quad (14)$$

式中, m_{transfer} 为液相和固相之间污染物转移的质量; a 为质量转移系数; ρ 为多孔介质的密度; S 为固相中吸附污染物的质量浓度; S_{max} 为固相潜在的最大吸附量; Δt 为改变的时间。

相关文献中固相吸附污染物的质量浓度往往依据等温吸附公式计算^[23-25], 并以分配系数为核心, 即: 固相中的污染物质量浓度根据液相中污染物的质量浓度变化而变化。这种处理方法虽然反映了多孔介质对污染物的阻滞效应, 但很难描述污染物被吸附能力极强的多孔介质吸附固定后不易解吸这一现象^[26], 而以活性炭构筑的渗透反应墙对污染物的吸附净化属于该范畴。此外, 液相中污染物质量浓度的高低影响固相吸附污染物量的多少, 并且被吸附的污染物会逐渐积累, 且当液相污染物质量浓度较低时也较难发生解吸。以式 (14) 定量描述两相之间污染物的质量转移, 随着时间的延长, 液相与固相之间的污染物质量浓度逐渐达到动态平衡, 故转移质量逐渐为 0, 即式 (15), 此时固相吸附污染物的质量浓度逐渐接近一稳定值, 即式 (16)。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta S(t) = 0 \quad (15)$$

$$S_{\text{stable}} = S + \Delta S(t) \quad (16)$$

式中, $\Delta S = m_{\text{transfer}}/m_{\text{porous}}$, m_{porous} 为当前多孔介质单元的质量。

1.3.3 数值求解

对于偏微分方程求解的数值方法一般有有限差分、有限体积以及有限元法。笔者采用有限元法对 ADE 进行数值离散求解, 采用 MATLAB 数值计算语言编写程序。在式 (12) 左右两边乘以测试函数 w , 并在计算域上进行积分, 得到对应的弱格式:

$$\int_{\Omega} R \frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} w dx = \int_{\Omega} \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) w dx - \int_{\Omega} \nabla \cdot (\varepsilon q C) w dx + \int_{\Omega} I w dx \quad (17)$$

根据格林公式可得

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) w dx = \int_{\partial \Omega} (\varepsilon D \nabla C \cdot \mathbf{s}) w ds - \int_{\Omega} \varepsilon D \nabla C \cdot \nabla w dx \quad (18)$$

式中, \mathbf{s} 为计算域的外法向量。

将式 (18) 代入式 (17), 且 $w|_{\partial \Omega} = 0$, 得到

$$\int_{\Omega} R \frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} w dx = - \int_{\Omega} \varepsilon D \nabla C \cdot \nabla w dx - \int_{\Omega} \nabla \cdot (\varepsilon q C) w dx + \int_{\Omega} I w dx \quad (19)$$

设 $w_h = \phi_i$, ϕ_i 为有限元空间上的基函数, $C_h = \sum u_j(t) \phi_j$, C_h 为有限元空间上基函数的线性组合, 得到

$$M X' + A X = \mathbf{b} \quad (20)$$

式中, X 为未知数列向量; 质量阵 $M = \int_{\Omega} R \varepsilon \phi_j \phi_i dx$; $A = A_1 + A_2$, 刚度阵 $A_1 = \int_{\Omega} \varepsilon D \frac{\partial \phi_j}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx$, 刚度阵 $A_2 = \int_{\Omega} \varepsilon q \frac{\partial \phi_j}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} dx$; 载荷向量 $\mathbf{b} = \int_{\Omega} I \phi_i dx$ 。

使用 θ -格式对时间项进行离散, 得到

$$\tilde{A}_{m+1} X_{m+1} = \tilde{b}_{m+1}$$

$$\tilde{A}_{m+1} = \frac{M}{\Delta t} + \theta A_{m+1}$$

$$\tilde{b}_{m+1} = \theta \mathbf{b}_{m+1} + (1 - \theta) \mathbf{b}_{m+1} + \frac{M}{\Delta t} X_m - (1 - \theta) A_m X_m$$

式中, 下标 m 和 $m+1$ 表示刚度阵、质量阵以及载荷向量在 m 和 $m+1$ 时间步的值。

2 结果与讨论

2.1 数值模型的有效性分析

数值模拟与实验结果如图 4 所示, 纵坐标代表渗透反应墙的输出液质量浓度随时间的变化。从图 4 可看出, 数值模拟结果与实验结果吻合度较高, 渗透反应墙厚度为 50 mm 和 300 mm 时, 数值模拟结果与实验结果基本一致。结果也表明, 渗透反应墙厚度较小 (如 50 mm), 对苯酚的净化效果较弱; 当渗透反应墙厚度增加到 100、200 mm 时, 初始阶段的数值模拟结果与实验值差异较大, 但随着时间的延长, 2 者基本吻合; 当渗透反应墙厚度增加到 300 mm 时, 数值模拟结果与实验结果高度吻合, 且在最初的 50 min 内出流液污染物质量浓度几乎为 0, 表明污染物能被活性炭完全吸附净化, 但随着活性炭对污染物的吸附逐渐趋于饱和, 50 min 后出流液中苯酚的质量浓度逐渐增大。

上述结果表明, 在 MATLAB 程序中植入描述活性炭良好吸附性能的数学表达式, 并构建污染物质量转移方程和多孔介质吸附污染物渐进稳态方程的有

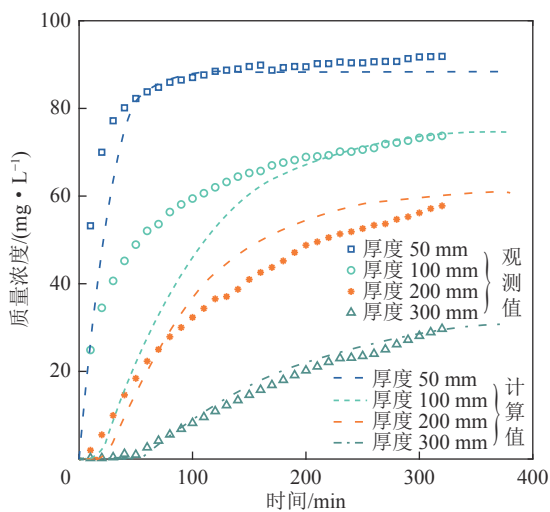


图4 穿透实验的实验与数值模拟结果

Fig.4 Results comparison of numerical simulations and laboratory experiments

限元数值算法是有效的。

2.2 渗透反应墙参数对特征污染物吸附的影响

根据相关文献^[27-28],地下水的自然流动速度很慢,数值模拟预设地下水流速为 0.25 m/d,以及燃空区孔隙率为 0.25~0.50,污染物在燃空区的纵向弥散度为 0.5 m。以活性炭和石英砂为净化材料构筑渗透反应墙,采用本文提出的有限元计算模型进行数值模拟,探究墙体厚度和净化材料的吸附净化速率对苯酚净化效果的影响。

2.2.1 燃空区污染物的扩散过程

首先研究污染物在未构筑渗透性反应墙的燃空区地层中的迁移扩散规律。将污染物在燃空区中的迁移扩散抽象为理想多孔介质中的迁移扩散,几何模型如图 5 所示。污染物的迁移扩散模拟结果如图 6 所示,图中横坐标表示空间的不同位置,纵坐标表示在不同空间位置上的污染物的质量浓度。在没有渗透反应墙的情况下,第 1 天污染物的扩散迁移范围位于模型入口附近;随着时间的推进,污染物逐渐向前扩散迁移,200 d 时在离入口 20 m 处污染物的质量浓

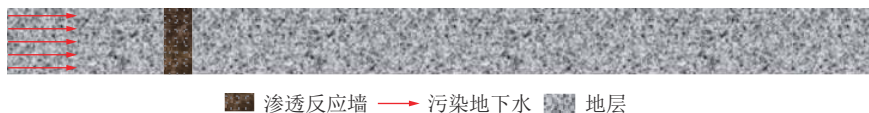


图7 污染物迁移扩散几何模型

Fig.7 Geometric model of pollutant migration and dispersion

对比图 6 和图 8 可以看出,构建有渗透反应墙时污染物的迁移扩散受到明显的阻滞,沿水流方向污染物质量浓度在渗透反应墙之后明显下降。当渗透反应墙的厚度较小时,例如 0.5 m,墙体对污染物的吸附

度达到入口处污染物的质量浓度。由于污染物的弥散,在 20~60 m 内污染物质量浓度逐渐从入口质量浓度降低至 0。经过 350 d 的迁移扩散,污染范围逐渐增大,表明污染物逐渐沿着水流向前扩散,并沿着扩散方向慢慢达到入口处污染物质量浓度。

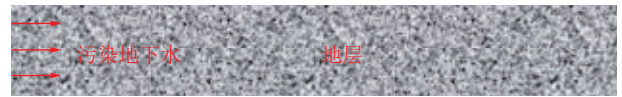


图5 污染物迁移扩散几何模型

Fig.5 Geometric model of pollutant migration and dispersion

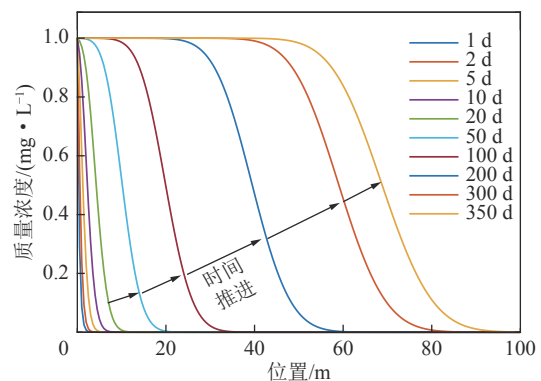


图6 污染物在燃空区的迁移扩散

Fig.6 Migration and dispersion of pollutants in the combustion cavity

2.2.2 渗透反应墙厚度对污染物净化效果的影响

根据文献 [21],笔者选取净化速率与质量浓度呈一阶线性关系来考察渗透反应墙对污染物的净化效果。渗透反应墙的常见厚度为 0.5~3.0 m^[29-30],本文设定墙体厚度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 5.0 m,几何模型如图 7 所示。假设顶底板岩层结构致密,为隔水岩层。渗透反应墙设置在距离左端入口 15 m 处,污染水中苯酚质量浓度为 1 mg/L,地下水流速为 0.25 m/d,总时间为 350 d,污染物在燃空区地层中沿水流方向上的质量浓度变化分布情况的数值模拟结果如图 8 所示。

净化能力较弱,不足以完全净化污染物,造成墙体之后污染物的质量浓度仍然较高,如图 8(a) 所示。随着渗透反应墙厚度增大,墙体对污染物的吸附阻滞效果增强,当渗透反应墙的厚度达到 5 m 时,墙体出流侧

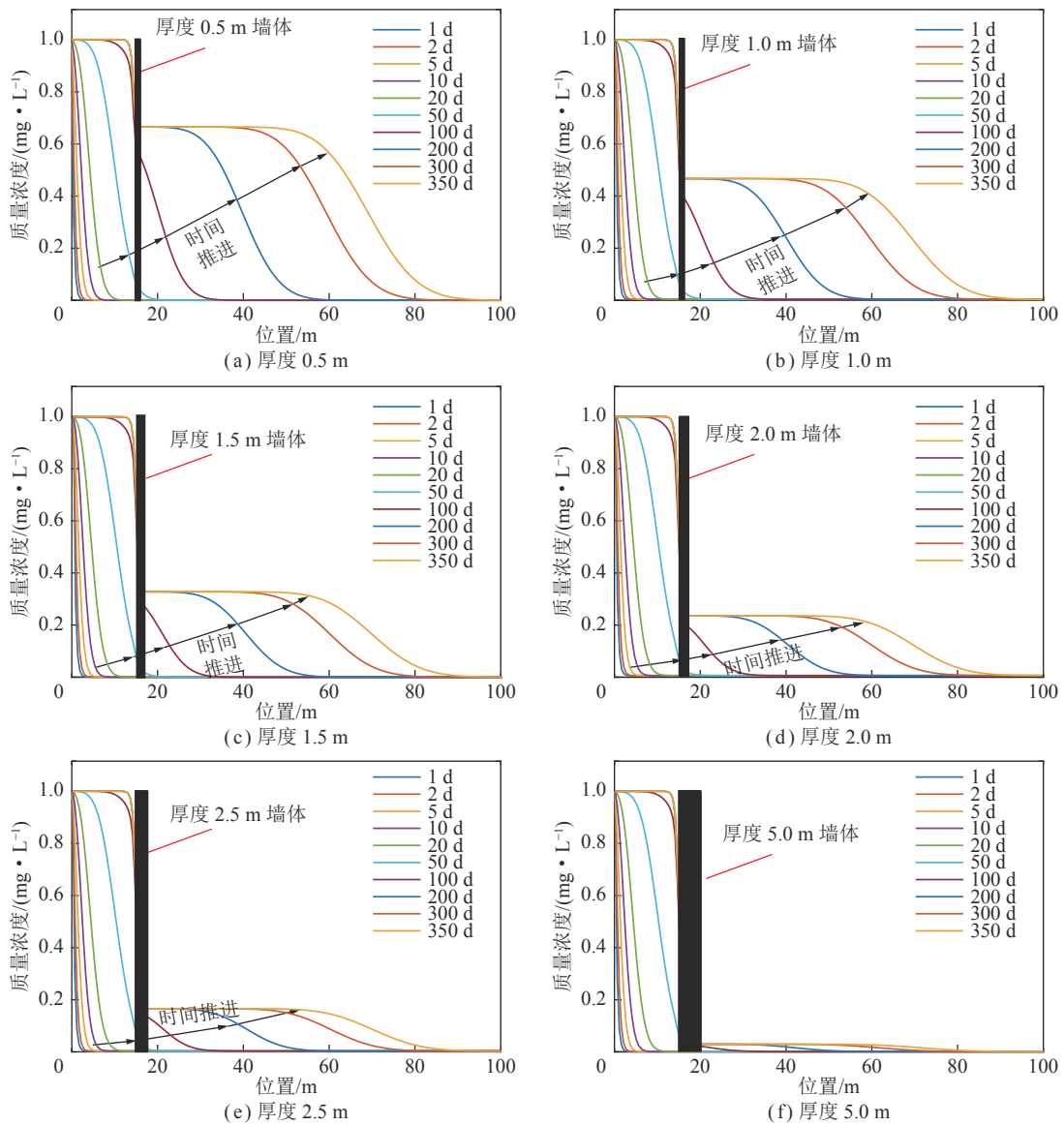


图 8 不同墙体厚度时污染物质量浓度的分布

Fig.8 Distribution of pollutant concentrations at different wall thicknesses

的污染物质量浓度大幅度降低,几乎完全被吸附净化,如图 8(f) 所示。渗透反应墙对污染物的净化效果随墙体厚度增加而增大,但污染物去除效果的提升幅度随墙体厚度的增加而减小。所以在渗透反应墙未饱和的条件下,出流侧污染水质量浓度会因净化作用而降低并达到稳定质量浓度,对该质量浓度与墙体厚度变化的趋势进行曲线拟合,结果如图 9 所示,2 者之间呈指数关系: $C = 0.944 6e^{-0.702h}$, 其中, h 为墙体的厚度。污染物质量浓度 C 对墙体厚度 h 的二阶导数大于 0, 表明墙体厚度的增加对污染物净化效果的提升幅度在逐渐减弱,即墙体厚度增加对污染物净化的边际效应递减,与图 8 所示结果一致。

2.2.3 墙体材料吸附净化速率对污染物净化效果的影响

吸附剂对污染物的吸附净化有 2 种情况^[21]: ① 常

速率模式,即式 (12) 中 I 等于常数; ② 一阶速率模式,即式 (12) 中 $I = -\gamma C$, 其中 γ 为比例系数,该值越大表

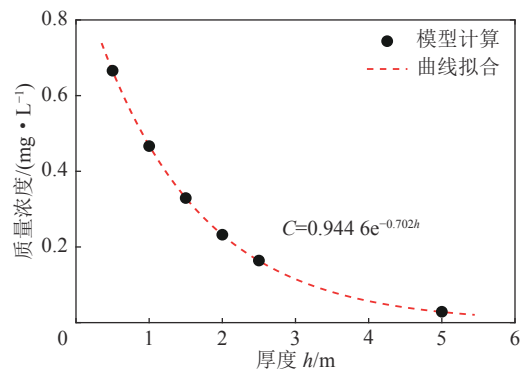


图 9 渗透反应墙厚度与出流液污染物质量浓度的关系

Fig.9 Relationship between thicknesses of PRB and pollutant concentrations of effluent

示吸附材料对污染物的吸附净化活性越强, C 为污染物的当前质量浓度。

图 10 为渗透反应墙厚度为 1 m, γ 取不同值时地下水经渗透反应墙后污染物的质量浓度分布。

由图 10(a) 可知, 在渗透反应墙厚度为 1 m, 墙体材料的吸附净化活性较低 (即 γ 较小) 时, 渗透反应墙对污染物无法达到完全净化的程度。墙体材料的吸附净化活性较高 (即 γ 较大) 时, 渗透反应墙对污染物的净化效果显著, 如图 10(e) 所示, 说明在墙体厚度相对较小的条件下材料的净化活性对污染物的脱除净

化极为重要。由图可知, 随着渗透反应墙体材料对污染物的吸附净化活性不断增强, 出流液中污染物质量浓度不断下降, 但污染物去除效果的提升幅度随墙体材料净化活性的增强而减弱。所以在渗透反应墙未饱和的条件下, 出流侧污染水浓度会因净化作用而降低并达到稳定质量浓度, 对该质量浓度与墙体材料净化活性变化的趋势进行曲线拟合, 得到出流液质量浓度与 γ 之间的关系为 $C = 0.8007e^{-5.473\gamma}$, 如图 11 所示, 说明墙体材料活性对污染物的净化效果也存在边际效应递减的趋势。

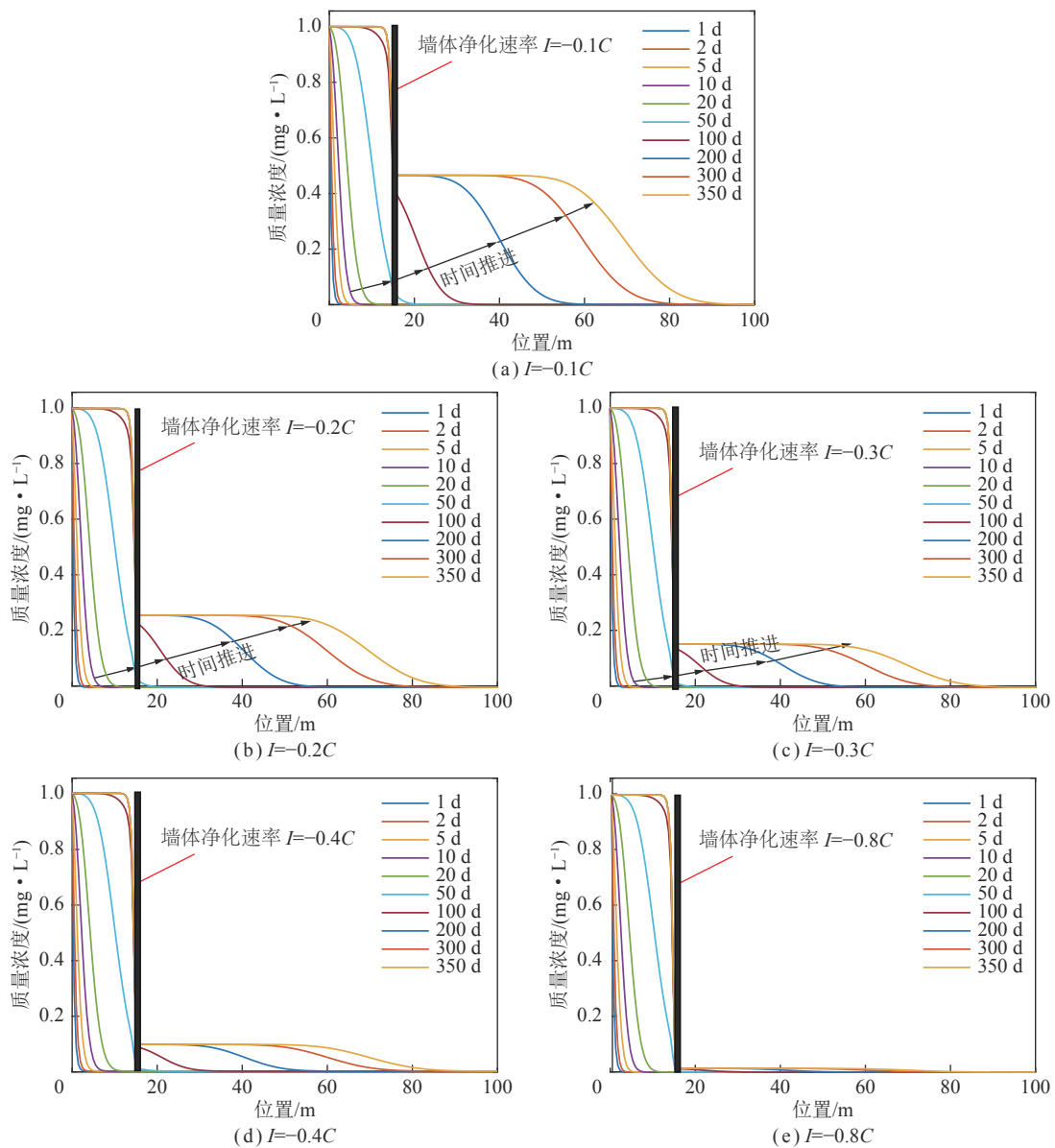


图 10 污染物质量浓度在不同墙体净化速率时的分布

Fig.10 Distribution of pollutant concentrations at different wall purification rates

2.2.4 渗透反应墙厚度和吸附材料净化速率对污染物净化效果的综合影响

渗透反应墙厚度和墙体材料的吸附净化速率对

污染物净化效果的综合影响如图 12 所示。由图 12 可知, 当墙体材料具有较大的吸附净化速率 (γ 较大) 时 (图 12 曲线 A), 墙体厚度变化对污染物的吸附净化

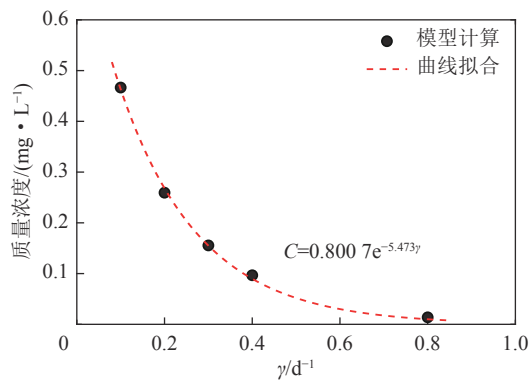


图 11 墙体材料净化速率与出流液质量浓度的关系

Fig.11 Relationship between purification rate of materials and pollutant concentrations of effluent

效果影响不明显,在此情况下墙体厚度增加对最终的净化效果不会有明显的提升,可考虑采用较小的墙体厚度,以节约吸附净化材料。净化材料的吸附净化速率较小(γ 较小)时(图 12 曲线 C),渗透反应墙厚度增加会明显提升吸附净化效果,出流液的污染物质量浓度显著降低,说明墙体厚度增加会明显提高渗透反应墙对污染物的净化效果。当墙体厚度较大时(图 12 曲线 B),吸附净化速率对污染物净化效果的影响不显著,采用吸附性能一般的吸附材料也能获得较好的吸附净化效果。当墙体厚度较小时(图 12 曲线 D),墙体材料吸附净化速率的改变对污染物净化效果具有明显的影响,说明在此情况下需要采用吸附性能较好的墙体材料才能获得较好的吸附净化效果。因此,设计构筑渗透反应墙要综合考虑墙体厚度和墙体材料的吸附性能,合理确定渗透反应墙的厚度,兼顾吸附净化效果与渗透反应墙的构筑成本。

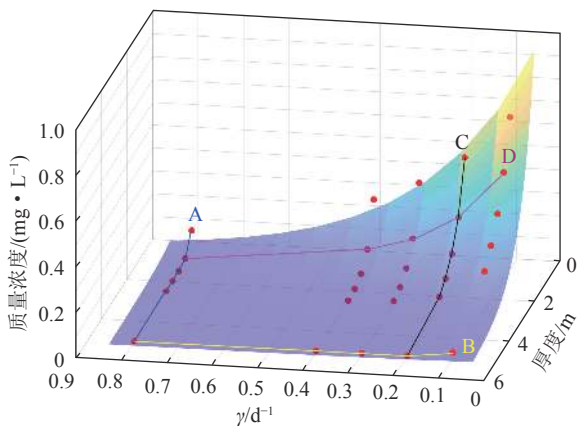


图 12 渗透反应墙厚度和吸附净化速率对净化效果的综合影响

Fig.12 Combined influence of PRB thickness and purification rate on purification effect

3 结 论

(1) 渗透反应墙体厚度可显著影响污染地下水中苯酚的吸附净化效果。当吸附净化材料对污染物的吸附净化速率一定时,出流液中污染物质量浓度随墙体厚度增加而降低,但污染物去除效果的提升幅度随着墙体厚度的增加而减小,即增加墙体厚度对污染物净化效果的影响呈边际效应递减的趋势。

(2) 渗透反应墙墙体材料的吸附净化活性对污染物的吸附净化也具有显著影响。在渗透反应墙厚度一定时,出流液中污染物质量浓度随墙体材料吸附净化活性的提高而降低,但污染物去除效果的提升幅度随着墙体材料净化活性的增强而减弱,说明材料的吸附净化活性对污染物净化效果的影响也呈边际效应递减的趋势。

(3) 渗透反应墙厚度与墙体材料的吸附净化活性对污染物的吸附净化具有一定的协同效应。构筑渗透反应墙时要同时考虑墙体厚度和吸附材料的吸附净化活性,使渗透反应墙达到最佳的技术经济效果。

参考文献(References):

- [1] 秦勇, 王作棠, 韩磊. 煤炭地下气化中的地质问题[J]. 煤炭学报, 2019, 44(8): 2516-2530.
QIN Yong, WANG Zuo tang, HAN Lei. Geological problems in underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(8): 2516-2530.
- [2] STRUGAŁA-WILCZEK Aleksandra, STAŃCZYK Krzysztof. Leaching behaviour of metals from post-underground coal gasification cavity residues in water differing in mineralization[J]. Fuel, 2016, 173: 106-114.
- [3] 刘淑琴, 董贵明, 杨国勇, 等. 煤炭地下气化酚污染迁移数值模拟[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5): 796-801.
LIU Shuqin, DONG Guiming, YANG Guoyong, et al. Numerical simulation of phenol migration for underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5): 796-801.
- [4] KAPUSTA Krzysztof, STAŃCZYK Krzysztof, WIATOWSKI Marian, et al. Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the Experimental Mine Barbara in Poland[J]. Fuel, 2013, 113: 196-208.
- [5] CAMPBELL J H, WANG F T, MEAD S W, et al. Groundwater quality near an underground coal gasification experiment[J]. Journal of Hydrology, 1979, 44(3-4): 266.
- [6] 陈亚伟, 王明玉, 李玮, 等. 煤炭地下气化地下水质量影响评价及其趋势分析[J]. 中国科学院大学学报, 2015, 32(3): 309-316.
CHEN Yawei, WANG Mingyu, LI Wei, et al. Impact assessment and trend analysis of underground coal gasification on groundwater quality[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015, 32(3): 309-316.
- [7] 刘淑琴, 牛茂斐, 齐凯丽, 等. 煤炭地下气化特征污染物迁移行为探

- 测[J]. 煤炭学报, 2018, 43(9): 2618–2624.
- LIU Shuqin, NIU Maofei, QI Kaili, et al. Migration behavior of typical pollutants from underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(9): 2618–2624.
- [8] XU Bing, CHEN Lunjian, LI Long, et al. Removal properties of hexavalent chromium and hazardous trace elements in UCG condensate water by semi-cokes[J]. Coke & Chemistry, 2015, 58(5): 188–195.
- [9] CHEN L, LI C, XU B, et al. Microbial degradation of organic pollutants in groundwater related to underground coal gasification[J]. Energy Science & Engineering, 2019, 7(5): 15–25.
- [10] 李从强, 杨明坤, 付佳, 等. 煤炭地下气化废水的微生物修复研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2022, 41(6): 1–9.
- LI Congqiang, YANG Mingkun, FU Jia, et al. Microbial remediation of underground coal gasification wastewater[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2022, 41(6): 1–9.
- [11] LIU Shuqin, LI Jinggang, MEI Mei, et al. Groundwater pollution from underground coal gasification[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(4): 467–472.
- [12] 唐次来, 朱艳芳, 张增强, 等. Fe^0 去除黄土地区土壤水中的硝酸盐[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1292–1299.
- TANG Cilai, ZHU Yanfang, ZHANG Zengqiang, et al. Use of zero-valent iron for nitrate removal from the soil water in loess areas[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(8): 1292–1299.
- [13] SUN Yuchao, GAO Ke, ZHANG Yun, et al. Remediation of persistent organic pollutant-contaminated soil using biosurfactant-enhanced electrokinetics coupled with a zero-valent iron/activated carbon permeable reactive barrier. [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(36): 28142–28151.
- [14] YANG Ji, CAO Limei, GUO Rui, et al. Permeable reactive barrier of surface hydrophobic granular activated carbon coupled with elemental iron for the removal of 2, 4-dichlorophenol in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1–3): 782–787.
- [15] 黄温钢. 残留煤地下气化综合评价与稳定生产技术研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- HUANG Wengang. Study on comprehensive evaluation and stable production technology for underground gasification of residual coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.
- [16] 张声, 刘洋, 张晓健, 等. 活性炭石英砂双层深床滤料浮滤池处理高藻水源水的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 52–56.
- ZHANG Sheng, LIU Yang, ZHANG Xiaojian, et al. Treating of Algae-Laden Raw water with GAC-Sand dual media deep bed dissolved air flotation/filtration[J]. Environmental Science, 2004, 25(5): 52–56.
- [17] 纪书华, 孙建明. 重金属铜在砂质壤土土柱中迁移的数值模拟[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4): 14–17.
- Ji Shuhua, SUN Jianming. Modeling copper transport in saturated sandy loam column[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(4): 14–17.
- [18] XU Bing, YANG Mingkun, XING Baolin, et al. Removal of pollutants from aqueous solutions by coals and residual cokes obtained from simulated underground coal gasification experiments[J]. Fuel, 2021, 292: 120292.
- [19] MORANDA A, CIANCI R, PALADINO O. Analytical solutions of one-dimensional contaminant transport in soils with source production-decay[J]. Soil Systems, 2018, 2(3): 19–32.
- [20] DARCY Henry. Les Publiques de la Ville[Z]. Paris, 1856.
- [21] ZHENG C M, BENNETT G D, ZHENG C M, et al. Applied contaminant transport modeling[J]. Eos Transactions American Geophysical Union, 2002, 77(48): 908–923.
- [22] 许增光. 地下水有机物和重金属迁移与污染修复的数值模拟研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- XU Zengguang. Remediation and transport modeling of organic contamination and heavy metal in groundwater[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [23] BANAEI S M A, JAVID A H, HASSANI A H. Numerical simulation of groundwater contaminant transport in porous media[J]. International Journal of Environmental Ence & Technology, 2021, 18(1): 1–12.
- [24] 安兰. 镉和草甘膦在多孔介质中迁移特征研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- AN Lan. Transport characteristic of cadmium and glyphosate in porous media[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [25] 姜利国, 梁冰. 线性等温吸附条件下有机污染物在地下饱水带中迁移的数学模型及参数分析[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22(2): 110–116.
- JIANG Ligu, LIANG Bing. Mathematical model for the migration of organic pollutant in saturated water zone under the linear isothermal equilibrium adsorption condition and analysis of its parameters[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2007, 22(2): 110–116.
- [26] CHATZOPOULOS D, VARMA A, IRVINE R L. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase[J]. Aiche Journal, 2010, 39(12): 2027–2041.
- [27] 黄强. 不同煤级煤力学强度与覆压孔渗实验对比研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- HUANG Qiang. A comparative study on the mechanical strength and pressure pore permeability of different coal ranks[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [28] 刘小明. 复杂地质条件下煤矿水害形成机理与防控技术研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.
- LIU Xiaoming. Research on formation mechanism and prevention and control technology of coal mine water damage under complex geological conditions[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2020.
- [29] 黄文建, 陈芳, 么强, 等. 地下水污染现状及其修复技术研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(7): 12–18.
- HUANG Wenjian, CHEN Fang, YAO Qiang, et al. Research progress on groundwater pollution and its remediation technology[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(7): 12–18.
- [30] 杨茸茸, 周军, 吴雷, 等. 可渗透反应墙技术中反应介质的研究进展[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10): 4579–4587.
- YANG Rongrong, ZHOU Jun, WU Lei, et al. Research progress of reaction mediums in permeable reaction barrier technology[J]. China Environmental Science, 2021, 41(10): 4579–4587.