

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2014.04.005

轻质油污染土壤的原位修复技术现场试验

李巨峰¹ 张坤峰¹ 王明勇² 赵杰² 许德刚¹

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 中国石油天然气股份有限公司西部管道分公司)

摘 要 石油烃污染土壤具有生态风险高、治理难度大、治理成本高等特点,技术经济性优异的原位修复方法及装备开发已成为现阶段石油环境工程领域的研究热点。文章针对汽油、柴油等轻质油品(Light Petroleum-Hydrocarbons, LPHs)污染的土壤,设计出1套复合了土壤真空抽吸(Soil Vacuum Extraction, SVE)与生物通风(Bioventing, BV)功能的撬装式原位修复技术设备样机,并对某轻质油污染土壤进行了现场修复试验。在6个月的修复周期内,现场土壤中平均VOCs浓度由823.7 mg/L降至51.0 mg/L,修复效率平均达到80%以上,可为我国规模化实施LPHs污染土壤修复提供技术支持和应用依据。

关键词 LPHs; 土壤; SVE; BV; 原位修复; 现场试验

文章编号: 1005-3158(2014)04-0015-04

0 引 言

地下储油罐(USTs)泄漏已成为当前城市土壤污染的最主要原因。据美国环境保护署(USEPA)统计,全美35%加油站、近42万个USTs存在渗漏,成为美国最大的土壤污染源^[1]。中国同样不例外,凤凰网曾以《大陆10万座加油站渗漏之祸》为题描绘了中国城市土壤的石油污染现状^[2]。加油站以销售汽油、柴油等LPHs为主,LPHs的组成以中低分子量链烃、烯烃、芳香烃为主,性质上属于挥发性有机物(VOCs)或半挥发性有机物(SVOCs)。轻质油品USTs一旦发生意外渗漏,可在非饱和带土壤中以吸附态或气态存在形成长期污染源,并可通过溶解、挥发、迁移、扩散等过程向邻近区域或饱和带释放而扩大污染范围^[3]。根据中国科学院调查,天津部分加油站的土壤样品中,总石油烃(TPH)、多环芳烃(PAHs)检出率高达80%以上,部分样品检出苯系物(BTEX)^[4]。中国存在严重的土壤LPHs污染已成为相关领域专家与学者的共识。

尽管中国学者自1990年以来就开展了有关LPHs(轻质油品)污染土壤修复研究,但多以实验室、中试规模研究为主,鲜见现场修复实例^[5-6]。与国际土壤修复已形成产业化相比^[7],中国在该领域的研究和实践上比较落后。LPHs污染土壤具有污染物种类多、潜伏期长、扩散面积广、危害大、治理难度大、修复成本高等特点。如果现在不能对其进行有效控制,

将来可能会威胁生态环境与人类健康。开发成功的LPHs污染土壤现场修复技术与装备,已成为当前石油环境工程领域的研究热点。土壤修复技术在功能上可分为生物与物化,根据土壤是否移出分为原位与异位。考虑到修复成本、现场扰动、工程难度、污染转移与后续处理等因素,原位修复体系最适于现场应用。目前国内尚未形成一套技术经济性能优异的LPHs污染土壤原位修复工业化成套装备。

在现有的原位修复技术体系中,SVE通过在土壤抽提气相来强化空气定向流动,对VOCs类型(如汽油)污染修复最为理想^[8]。BV则通过向污染区域供氧与养分,加强微生物对LPHs的降解,适合SVOCs类型(如柴油)污染修复^[9]。对于土壤中的混合态LPHs污染物,单一修复技术难以进行高效、经济的去除。因此,现场修复过程中多采用SVE与BV功能组合方式,并通过与微生物强化结合来加速修复进程^[10]。本研究以汽油、柴油等LPHs污染土壤为修复目标,拟设计制造1套复合SVE与BV功能的撬装式原位修复技术设备样机,并通过在LPHs污染土壤现场的长周期应用与检验,实现装备技术与经济性能最优化的目的。

1 修复设备研制

1.1 系统构成

LPHs污染土壤修复技术的选择主要是基于土

李巨峰,2007年毕业于中国石油勘探开发研究院油气储运工程专业,博士,高级工程师,现在中国石油安全环保技术研究院从事环境监测工作。通信地址:北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西中国石油创新基地A座,102206

壤类型、均质性与渗透性, LPHs 类型与性质、污染羽分布范围等影响因素的综合分析。对于本研究而言, 目标土壤为渗透性良好的砂土, 目标污染物是挥发性、可生化性良好的 LPHs。因此, 本撬装式修复设备主体技术采用 SVE 并辅以 BV, 实现对土壤中 LPHs 的物理去除与生物降解。LPHs 污染土壤撬装式修复设备为国内首次开发, 设计依据主要来自于 USEPA 与美国空军工程技术研究院 (USARE) 的 SVE、BV 技术指南与工程设计手册^[11]。本撬装式修复设备主要由 SVE/BV 复合功能系统、微生物强化修复 (Bioremediation, BR) 系统、井群系统、电气与控制系统、撬装基础等 5 部分构成。通过设定不同抽排气量, SVE/BV 系统可以实现 LPHs 真空抽出、向微生物供氧的复合功能。BR 系统可通过在地面配制 LPHs 降解菌营养液, 注入土壤来强化 LPHs 微生物降解。井群系统可以提供油气流通与微生物、营养液注入通道^[12]。撬装基础使得上述系统布置紧凑, 可实现快速组装与启动。系统中所有电气设备防爆等级为 Exde II BT4, 满足加油站现场安全要求。

1.2 工艺流程设计

LPHs 污染土壤撬装式修复设备的具体工艺流程见图 1。

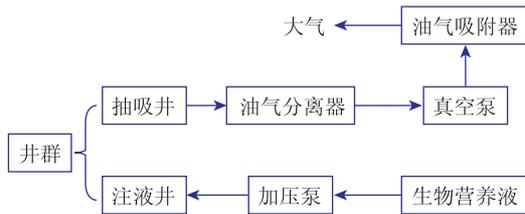


图 1 撬装式修复设备工艺流程

首先进行 SVE 修复模式: 真空泵工作后, 在抽吸井内产生负压, 在真空梯度作用下, VOCs、土壤细颗粒等构成的双相混合流体经过抽吸管进入油气分离器。在油气分离器内, 初步完成气相与固相的分离, VOCs 在压力作用下输送到油气吸附罐, 经吸附处理后外排至大气。

SVE 至“拖尾”后进入 BV 修复模式: 筛选、培育石油烃降解菌, 与营养盐、电子受体、共基质等微生物代谢必需成分配制成菌悬液, 通过注射井注入土壤; 真空泵调整通风 (供氧) 量, 土壤中微生物在供氧与营养盐作用下快速增长, 降解残留 LPHs 直至修复“终点”。

2 现场修复试验与结果讨论

2.1 现场修复系统构建

2.1.1 井群系统安装

根据现场 LPHs 污染情况制定监测 (通风) 井与抽吸 (注射) 井布设方案, 见图 2, 共布设 8 口监测 (通风) 井, 4 口抽吸 (注液) 井。在原 MH01-MH04、MH09-MH12 位置布设监测 (通风) 井, 在原 MH05-MH08 位置布设抽吸 (注液) 井, 编号调整为 BH01-BH04。结合不同井头, 监测 (通风) 井在修复过程中也可转化为抽吸 (注射) 井等。上述两类井的钻井深度、井筛高度、安装要求等基本一致, 只是对抽吸管、注液管以及井头的安装与设计的要求不同。

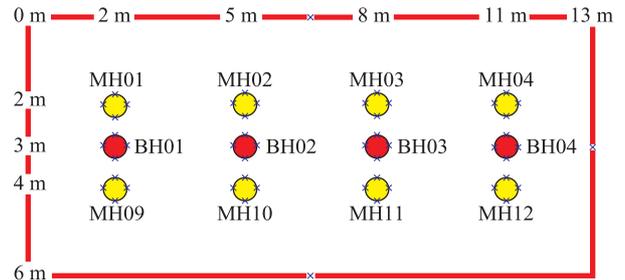


图 2 LPHs 污染现场井群系统布设

2.1.2 现场修复系统连接

连接撬装式修复设备与井群系统, 并将防爆动力控制柜引入动力电。修复设备各分支抽吸管端口与抽吸井头之间连接管道为内衬钢丝骨架橡胶软管, 采用组件式螺纹连接方式, 并可根据现场需要增减组件数量而调整长度。

2.1.3 现场运行参数调试

抽吸井处于全开状态时系统总抽吸量为 240 m³/h, 抽吸井真空度 -155 685 Pa 时, 通风井真空度 -1 960 Pa; 抽吸流量、抽吸真空度均满足 SVE/BV 技术要求。另外, SVE/BV 系统在启动后, 抽吸井附近气态 VOCs 会被立刻抽排而浓度显著下降; 随后, 土壤吸附态 VOCs 会在气相携带下解吸, 由于解吸速率相对较低, 会造成 SVE/BV 对 VOCs 的抽吸效能明显下降。因此在 SVE/BV 系统运行时, 当监测井 VOCs 浓度已达稳定低值后, 系统应待机; 等土壤中吸附态 VOCs 解吸使井内 VOCs 浓度恢复至稳定峰值后, 重新启动 SVE/BV 系统, 以降低修复能耗。SVE/BV 启动后 VOCs 下降趋势见图 3, 停机后 VOCs 趋势变化见图 4。

由图 3 和图 4 可知, SVE/BV 系统仅抽吸约 5 min 后, 监测井内 VOCs 浓度出现明显下降, 约 30 min 后, 监测井内 VOC 浓度降至稳定的最低值; 系统待机 60 min 后 VOCs 浓度就可恢复 90%, 因此,

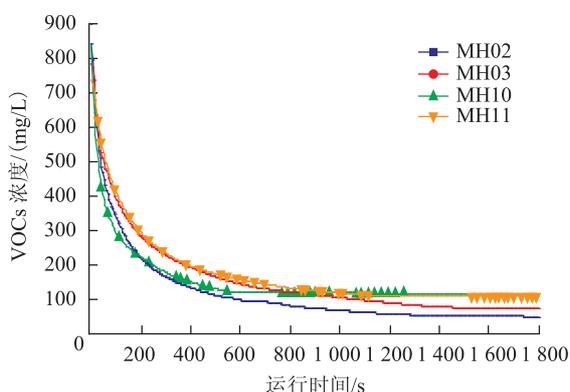


图3 SVE/BV启动后VOCs下降趋势

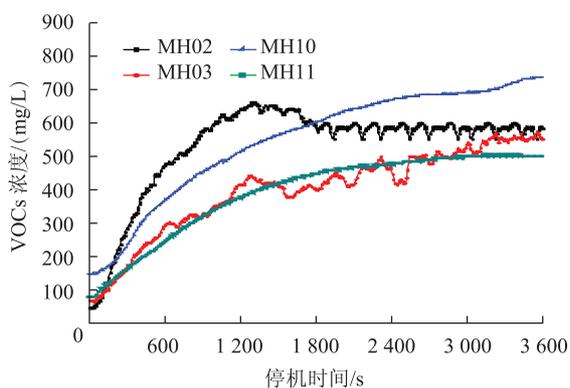


图4 SVE/BV停机后VOCs上升趋势

SVE/BV系统运行周期设定为开机30 min,待机60 min。

2.2 现场修复效果分析

2.2.1 SVE修复

SVE/BV系统先单独采用SVE方式运行,每天8:00之前完成VOCs采样检测后系统启动,19:00停机,共运行7个周期,每天开机总时长3.5 h。

SVE修复期间,定期测量现场VOCs浓度,SVE修复过程中井内VOCs浓度分布见图5,SVE修复前VOCs浓度分布见图6。现场初始VOCs为581~949 mg/L,平均823.7 mg/L。修复5 d后,现场VOCs降低287~763 mg/L,平均降至506.4 mg/L,去除率达到38.52%。修复10 d后,现场VOCs去除率达到63.76%。修复20 d后,现场VOCs去除率达到75.09%。由VOCs去除趋势可看出,随着修复时间增加,各井VOCs浓度趋于平均,VOCs去除效率表现为缓慢提升。修复30 d后,现场VOCs平均降至168.5 mg/L,去除率微升至79.54%。修复40 d后,现场VOCs平均156.8 mg/L,去除率达到80.96%。SVE初期修复效率最高,随着VOCs的不断抽出,土壤中SVOCs相对含量开始增加,SVE后期修复效率明显下降,运行30 d后VOCs去除效率提高得非常

慢,经过40 d的修复已接近SVE修复终点,SVE修复40 d时的VOCs浓度分布见图7。

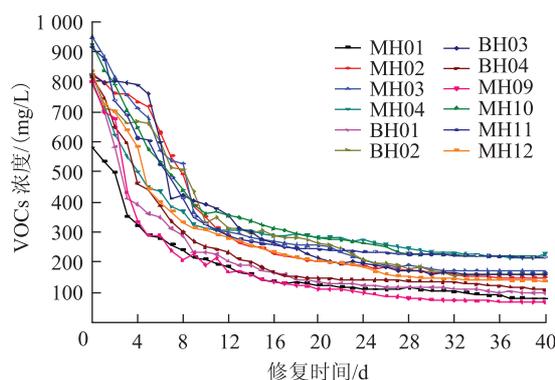


图5 SVE修复过程中井内VOCs浓度分布

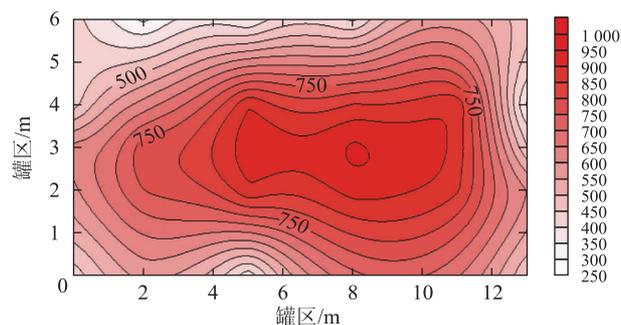


图6 SVE修复前VOCs浓度分布/(mg/L)

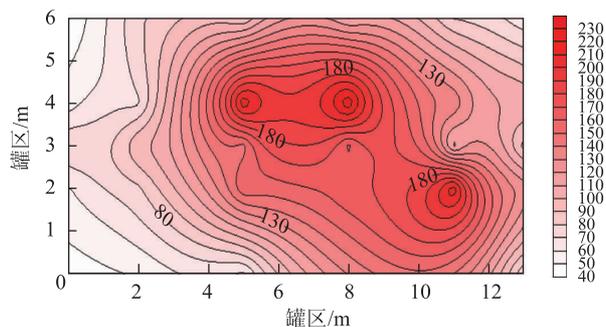


图7 SVE修复40 d时的VOCs浓度分布/(mg/L)

2.2.2 BV修复

SVE修复至产生“拖尾”效应后,开启BV修复模式,利用外源/本源微生物作用降解土壤中SVOCs和较重组分。分3批共注入石油降解菌与营养盐混合液共约600 L,其成分质量百分数为:尿素3%、磷酸二氢钾1%、共代谢基质 α -乳糖0.5%、石油降解菌液1.0%,其余为新鲜水。BV系统操作周期调整为30 min抽吸,30 min待机,每天运行12个周期。

BV修复期间,定期测量现场VOCs浓度,BV修复过程中井内VOCs浓度分布见图8。

现场VOCs浓度随着时间而持续下降,只是趋势相对缓慢。土壤中LPHs微生物降解有两个层次:一

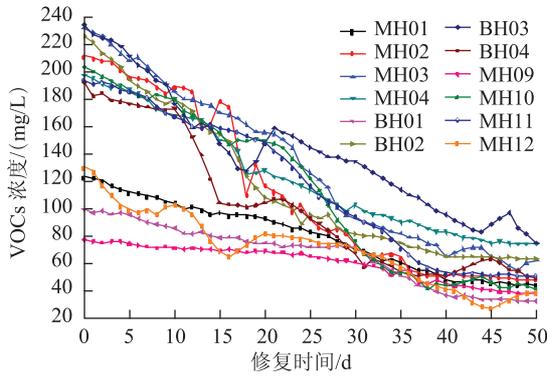


图8 BV修复过程中井内VOCs浓度分布

是将有机污染物降解为小分子有机物；二是直接矿化为无机物。前者会造成 VOCs 浓度增加，而后者会降低 VOCs 浓度，两种效应相互叠加，降低了 VOCs 表观去除率，即 VOCs 表观去除率不能真正反映微生物降解效果。现场初始 VOCs 为 77~234 mg/L，平均 176.5 mg/L；修复 10 d 后，现场 VOCs 平均降至 148.3 mg/L；与 SVE 相比，BV 系统修复中低浓度、较重组分污染土壤的优势比较明显。修复 20 d 后，VOCs 平均降至 116 mg/L；修复 30 d 时，VOCs 浓度平均降至 83.2 mg/L。说明地下微生物正在持续发挥降解作用，可推测土壤含油量在不断降低。修复 40 d 后，现场 VOCs 平均已达 56 mg/L；修复 50 d 后，VOCs 平均浓度仅为 51.0 mg/L，BV 修复 0.50 d 时的 VOCs 浓度分布见图 9。可见，由于土壤含油不断降低，微生物可利用碳源也在不断减少，BV 修复已接近终点。可继续采用监控自然衰减法(MNA)进行定期监控。

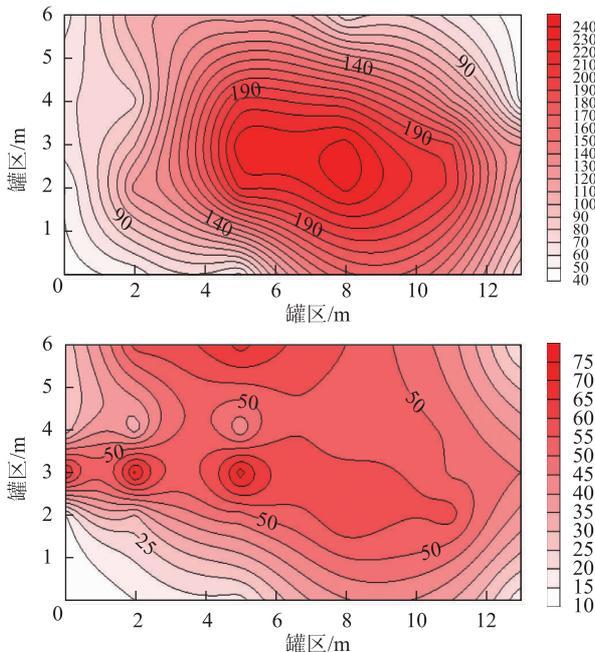


图9 BV修复0.50d时的VOCs浓度分布/(mg/L)

3 结论

◆ 本研究针对汽油、LPHs 污染的土壤，设计出 1 套复合了 SVE 与 BV 功能的撬装式原位修复技术设备样机。由 SVE/BV 复合功能系统、BR 系统、井群系统、电气与控制系统、撬装基础等 5 部分构成；防爆等级为 Exde II BT4，满足污染现场安全要求。

◆ 开展了 6 个月 LPHs 污染土壤现场修复试验，LPHs 的物理抽吸与微生物降解效果显著。整个过程土壤气体监测井平均 VOCs 浓度由 823.7 mg/L 降至 51.0 mg/L，修复效率平均达到 80% 以上。

◆ 本研究所开发的 SVE/BV 撬装式修复技术设备既可以作为加油站(或油库) LPHs 污染土壤修复的配套装备，也可以作为 LPHs 泄漏污染事故的现场应急处理的配套装备；并可为我国未来规模化实施 LPHs 污染土壤修复提供技术支持和应用依据。

参考文献

- [1] Kao CM, Prosser J. Evaluation of Natural Attenuation Rate at A Gasoline Spill Site[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(3): 275-289.
- [2] 大陆 10 万座加油站渗漏之祸[EB/OL]. http://news.ifeng.com/opinion/meiti/ph/200708/0815_1901_219603_1.shtml, 2007-08-15.
- [3] Mario Schirmer, Barbara JB. Transport Behaviour and Natural Attenuation of Organic Contaminants at Spill Sites[J]. Toxicology, 2004, 205(3): 173-179.
- [4] 姜建军. 中国地下水污染现状与防治对策[J]. 环境保护, 2007, 381(10A): 16-17.
- [5] 崔卫华. 汽油污染土壤的 SVE 修复方法研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [6] 何炜. 汽油和柴油污染土壤通风修复试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [7] USEPA. Abstracts of Remediation Case Studies[R]. U. S. EPA, Washington, DC, USA, 2001.
- [8] USEPA. Soil Vapor Extraction(SVE)[DB/OL]. <http://www.epa.gov/swrust1/cat/sve1.htm>, 1998.
- [9] USEPA. Bioventing [DB/OL]. <http://www.epa.gov/OUST/cat/biovent.htm>, 1998.
- [10] 吴凡, 刘训理. 石油污染土壤的生物修复研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(5): 701-707.
- [11] US Army Corps of Engineers. Engineering and Design- Soil Vapor Extraction and Bioventing[M]. Washington, DC, USA, 2002.
- [12] Faisal I. Khan, Tahir Husain, Ramzi Hejazi. An Overview and Analysis of Site Remediation technologies[J]. Journal of Environmental Management, 2004(71): 95-122.

(收稿日期 2014-03-20)

(编辑 王蕊)