

柴油污染饱和带土壤淋洗修复室内实验

杨忠平¹ 吴 茜² 张晓燕³

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院; 2. 伦敦大学学院; 3. 中油金隅(北京)石油销售有限公司)

摘 要 文章介绍了土壤淋洗(SF)修复的原理,并对室内模拟的柴油污染饱和带土壤进行 SF 修复研究。经过 SF 修复 20 d 后,室内模拟的柴油污染饱和带土壤接近修复终点,其 TPH(总石油烃)平均由初始的 13.50 g/kg 降至 5.98 g/kg,去除率达到 55.70%。水驱 SF 修复方法对砂土层石油污染物去除效果显著。

关键词 土壤淋洗;石油污染物;自由相污染物;原位修复

中图分类号: TE991.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)03-0022-03

0 引 言

石油污染物常表示为非水相液体(Non-aqueous Phase Liquids, NAPLs),NAPLs 一旦泄漏至地下环境,在迁移过程中不可避免的要遍布于地下非饱和带与饱和带;在地下环境中的存在方式有潜水面上的自由相、地下水中的溶解态、土壤中的吸附态与挥发气态。自由相 NAPLs 可通过溶解和挥发等过程向土壤和地下水中释放有机污染物,是长期污染源,要优先回收。在完成对自由相 NAPLs 的回收后,可以继续对地下水造成污染的物质将主要是饱和带土壤中吸附的 NAPLs。因此,本文以饱和带土壤中吸附态 NAPLs 为研究目标,论证土壤淋洗(Soil Flushing, SF)原位修复方法对吸附态 NAPLs 污染物的去除能力,为现场地下水修复提供科学依据。

1 SF 修复方法

SF 与油田二次采油常用的“水驱”、“聚驱”的技术原理相似,修复方法示意图见图 1。SF 修复过程中,注射井(或渗透井)使淋洗液流经污染区,饱和带土壤中的 NAPLs 在驱动力作用下,被淋洗到可被地下水井抽出的区域^[1]。抽出的石油污染地下水与淋洗液经地面设施处理,淋洗液回收后循环使用,废水满足相关标准后排放^[2]。SF 常与活性炭吸附、生物降解、P&T(抽出—处理技术)等修复方法联合使用,几乎可以处理所有类型的 NAPLs;淋洗液在修复过程中起增溶作用,改进憎水性 NAPLs 的亲水性,减小污染物与水的表面张力。土壤的渗透性(或水力传导系数)影响淋洗修复的效果,渗透性越高,处理效果越好^[3];如果土壤黏土比例过高,淋洗液难以流经土壤

与污染物接触,会降低淋洗修复效果^[4-5]。目前关于 SF 的研究主要集中在不同类型 NAPLs 现场修复技术、多种方法协同修复,以及淋洗液及其增溶机理等方面^[6-8]。

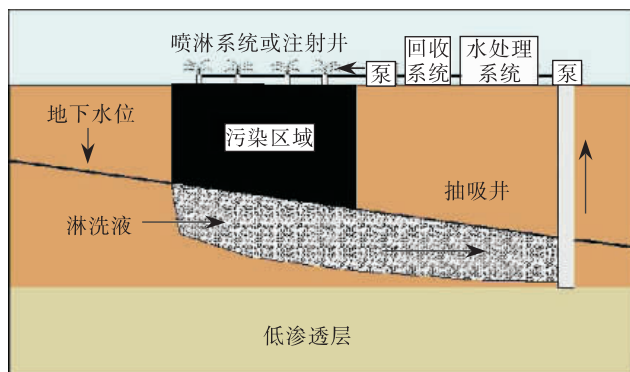


图 1 SF 修复方法示意

2 实验方法

2.1 地下饱和带模拟系统

地下饱和带土壤模拟装置是由不锈钢材质制成的立方槽模型,其有效尺寸为:长×宽×高=500 mm×150 mm×70 mm。为模拟自然条件下的土壤及地下水条件,该系统完全避光及密封。在立方槽的顶部,均匀设置 4 排共 36 个取样监测孔,监测点设置与编号情况见图 2。

2.2 模拟柴油污染土壤

地下饱和带土壤模拟系统内部砂土样品取自现场附近未被污染地层,以确保实验用土的石油类背景值最低。土壤样品在填充前先在烘箱内以 180℃ 烘

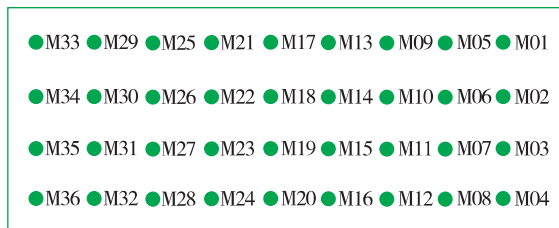


图 2 模拟系统的监测点设置与编号

干 12 h 以去除土壤中的挥发性有机物组分。模拟污染物确定为柴油, 将 5.0 kg 处理过的砂土样品装入模拟器, 每覆盖 7.0 mm 深度, 喷洒 10.0 g 柴油驱替土壤孔隙中气体, 吸附于土壤颗粒, 再喷洒 88.0 mL 新鲜灭菌去离子水, 维持地下水饱和度; 土壤装填高度共 70.0 mm, 柴油加入总量为 100.0 g, 新鲜灭菌去离子水加入总量为 880.0 mL。形成模拟的柴油污染地下饱和带土壤结构, 加盖密封, 准备进行 SF 修复实验。

2.3 工艺流程

SF 修复工艺流程如图 3 所示。

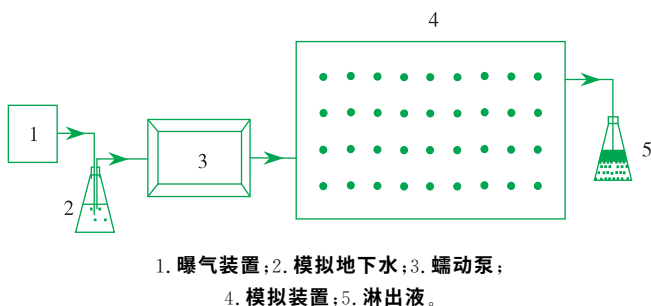


图 3 SF 修复工艺流程

在蠕动泵作用下, 模拟地下水由模拟系统右侧泵入, 压力为 0.3 MPa, 流量为 100 mL/h; 每隔一定时间测定饱和带模拟系统各监测点土壤中的石油类含量, 以判断水驱 SF 修复对污染物去除的作用。记录淋出液的流量与累积体积, 淋出油相的体积; 同时不定期分析淋出液中石油类含量。为避免微生物降解对实验结果产生影响, 在模拟地下水加入浓度 0.001% 的 HgCl_2 来抑制微生物生长。

3 结果与讨论

地下环境模拟系统静置 5 d 后, 开始进行 SF 实验。SF 修复开始前与实验进行到第 5、10、20 d 时, 模拟系统土壤内石油类浓度分布如图 4~图 7 所示(图中地下水流向均为自左向右, 以下同)。SF 修复实验开始前, SF 实验初始 TPH 浓度分布

情况如图 4 所示, 范围在 12.65~14.16 g/kg 之间, 平均浓度为 13.50 g/kg。上述数据与理论加入柴油质量相比偏小, 主要原因可能在于土壤装填过程中的挥发损失与样品预处理过程中的人为操作损失。

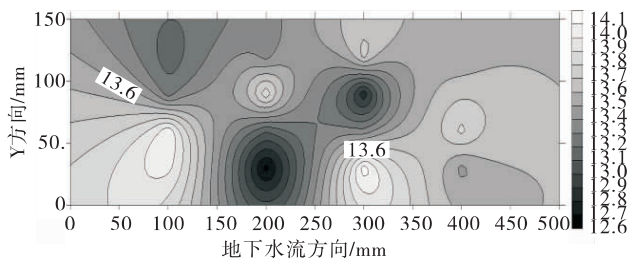


图 4 SF 实验初始 TPH 浓度分布

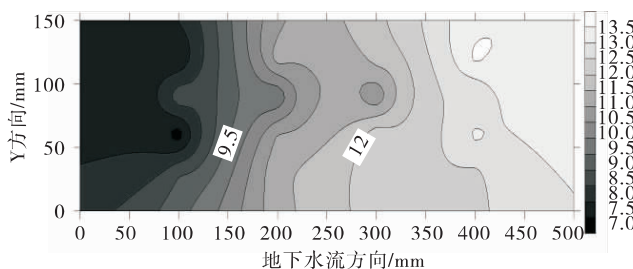


图 5 SF 实验 5 d 时 TPH 浓度分布

SF 实验 5 d 时 TPH 浓度分布见图 5。由实验可知, 水驱 SF 修复 5 d 后, 此时累积淋洗液(新鲜水)的用量为 12 L, 模拟系统内砂土中 TPH 的浓度分布发生较大变化, 直观表现为从上游到下游, TPH 的浓度分布呈逐渐增加的趋势; 但浓度范围缩小在 7.23~13.6 g/kg 之间, 土壤中 TPH 平均浓度由初始的 13.50 g/kg 降至 10.89 g/kg, TPH 平均去除率为 19.33%。其中, 距离淋洗液进口最近的 M05~M08 监测点的 TPH 平均去除率最高, 达到 40.26%, 分析其原因在于砂土基质对石油污染物的整体吸附能力较弱, 在水的驱动下, 吸附较强的污染物依然留在土壤颗粒中, 吸附较弱的污染物被淋洗出, 向下游迁移。模拟系统中间区域监测点 M13~M16、M21~M24 的 TPH 平均去除率为 15.87%, 实际的 TPH 去除率应该更高一些, 但由于上游石油污染物在水的驱动下会经过中间区域, 因此, TPH 去除率不高。距离淋洗液进口最远监测点 M29~M32 的 TPH 平均去除率最低, 仅为 5.32%, 主要原因在于水驱动下的上游石油污染物会堆积在系统出口附近, 因而表现 TPH 去除率较低, 但随着淋洗液的不断流出, 上述区域的 TPH 平均浓度将持续下降。

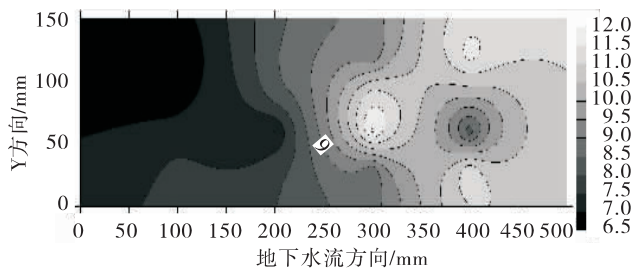


图6 SF实验10 d时TPH浓度分布

SF实验10 d时TPH浓度分布见图6。由实验可知,SF修复10 d后,此时累积淋洗液的用量为24 L,模拟系统内砂土中TPH的浓度分布的变化趋势与修复5 d时基本一致,均是上游到下游呈逐渐增加的趋势。但浓度分布范围已经缩小至6.56~12.10 g/kg之间,TPH平均浓度已降至8.90 g/kg,TPH平均去除率升高至34.07%。监测点M05~M08的TPH浓度依然最低,平均去除率达到46.22%;与图6对比可知,上述4点的TPH去除率的提高幅度明显下降,可见SF的修复能力有限,土壤中吸附较强的那部分TPH可能难以仅通过水的驱动而去除。模拟系统中间区域的监测点M13~M16、M21~M24的TPH平均去除率提高至32.03%,可知由于迁移自上游的石油污染物总量减少后,中间区域的TPH平均去除效率明显增加。监测点M29~M32的TPH去除率提高至23.98%,可见随着淋洗液的不断流出,模拟系统下游区域的TPH平均浓度下降幅度较大。

SF实验20 d时TPH浓度分布见图7。

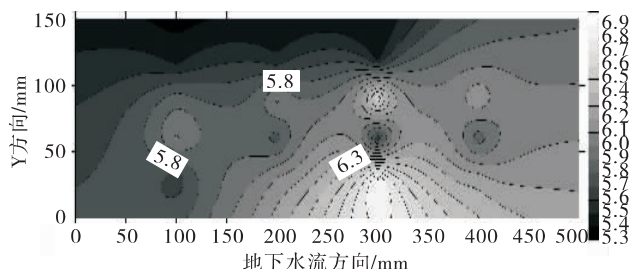


图7 SF实验20d时TPH浓度分布

由实验可知,SF修复20 d后,此时累积淋洗液的用量为48 L,模拟系统内砂土中TPH的浓度分布比较均匀,下游TPH略高,已经接近修复终点;突出表

现为最下游监测点M29~M32的TPH平均去除率已达55.56%。模拟系统整体TPH浓度分布范围在5.45~6.91 g/kg之间,平均为5.98 g/kg,TPH平均去除率升高至55.70%。可见随着上游石油污染物流出,下游TPH浓度下降非常快,表现为局部去除率的快速提高,整体TPH去除率的平均化。

4 结 论

◆ 实验室内地下饱和带模拟系统初始TPH平均为13.50 g/kg,经过SF修复20 d后接近修复终点,TPH平均为5.98 g/kg,去除率达到55.70%。

◆ SF修复实验表明,水驱SF修复方法对砂土层石油污染物去除效果显著。

参 考 文 献

- [1] L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, et al. Recovery of EDTA and Metal Precipitation from Soil Flushing Solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 103(1-2):153-168.
- [2] A. J. Son, K. H. Shin, J. U. Lee, et al. Chemical and Ecotoxicity Assessment of PAH-contaminated Soils Remediated by Enhanced Soil Flushing[J]. Environmental Engineering Science, 2003, 20(3): 197-206.
- [3] F. I. Khan, T. Husain, R. Hejazi. An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies[J]. Journal of Environmental Management, 2004(71): 95-122.
- [4] A. L. Juhasz, E. Smith, J. Smith, et al. In Situ Remediation of DDT-contaminated Soil Using a Two-phase Co-solvent Flushing Fungal Biosorption Process [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, 147(1-4): 263-274.
- [5] USEPA. A Citizen's Guide to in Situ Soil Flushing. Office of Solid Waste and Emergency Response[J]. EPA 542-F-96-006, 1996.
- [6] 杨坤.表面活性剂对有机污染物在土壤/沉积物上吸附行为的调控机制[D].浙江大学,2004.
- [7] 陈宝梁.表面活性剂土壤有机污染修复中的作用与机理[D].浙江大学,2004.
- [8] 高士祥.环糊精和表面活性剂对有机污染物的增溶及在土壤修复中的应用研究[D].南京大学,1999.

(收稿日期 2012-04-18)

(编辑 李娟)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告