

表面活性剂强化技术修复石油类污染土壤*

杨忠平^{1,2} 任硕仪³

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司; 2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 3. 中国石油大学(北京))

摘要 介绍了表面活性剂强化修复技术(SER)的原理,并开展SER修复饱和带石油类污染土壤室内研究。经过20 d的SER修复,模拟受石油类污染的饱和带土壤,已接近修复终点,土壤中总石油烃(TPH)平均浓度,由初始的13.25 g/kg降至4.30 g/kg,去除率达到67.54%。表面活性剂强化修复技术对砂土层中石油污染物去除有显著效果。

关键词 表面活性剂; 强化修复技术; 石油污染物; 原位修复

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.02.005

文章编号:1005-3158(2019)02-0015-03

0 引言

石油污染物常表现为非水相液体(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地会扩散到地下不饱和区和饱和区。NAPLs具有较低的水溶度和较高的界面张力,当被截留在土壤小孔隙中或被土壤颗粒吸附后,就达到受力平衡,长期残留在地下环境中。即使完成自由相NAPLs移除后,残留的NAPLs仍留在土壤中^[1]。同时通过溶解和挥发作用,有机污染物不断被释放,造成地下环境二次污染。残留态NAPLs的去除,是当前土壤修复过程的重点,也是土壤治理工作的难点^[2-3]。因此,本文以饱和带土壤中残留态NAPLs为目标,开展表面活性剂强化修复(Surfactant Enhanced Remediation, SER)研究^[4-5],为现场土壤修复提供科学依据。

1 SER原理

SER修复首先将表面活性剂和助剂(如醇、盐等)的水溶液注入地下,在表面活性剂水溶液的作用下,土壤中的NAPLs转移至地下水中,并通过抽吸井泵送至地面。然后在地面处理装置中,进行表面活性剂和NAPLs污染物的分离,分离后的表面活性剂经处理后,重新注入地下,实现循环利用^[6-7]。在SER修复技术中,表面活性剂可以通过增溶或增流两种途径提高污染物的去除率。SER是一种很有前景的土壤NAPLs修复技术,可以在短时间内快速有效地清除污染物^[8],但目前仍处于不断改进的阶段。SER可以通过参数优化控制水力梯度,完成地下污染物的洗

驱^[9]。SER修复技术对地质分布均匀且渗透率高的饱和带的污染区域土壤修复效果最佳。

2 实验方法

2.1 地下饱和带实验装置

地下饱和带土壤模拟装置是由不锈钢材质制成的长方体槽模型,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。在装置顶部,共有36个采样监测孔,分4行设置,其监测点编号情况见图1。

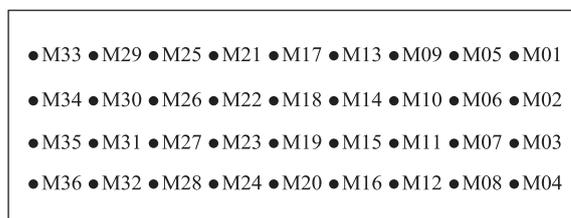


图1 实验装置的监测点设置与编号

2.2 模拟石油类污染土壤

在未受污染的地下区域,采集饱和带砂土土壤作为本项目研究对象,保证研究用土壤具有最低的石油背景值。首先将土壤在180℃的烘箱中干燥12 h,最大限度的去除土壤中残留的挥发性有机物。然后选择柴油作为污染物,在反应装置中均匀填充5.0 kg土壤样品,当土壤样品填充深度达到7.0 mm后,淋入10.0 g柴油,置换土壤颗粒中的气体,并保证柴油被土壤颗粒充分吸附,后淋入88.0 mL去离子水,维持装置

*基金项目:国家大型油气田及煤层气开发重大专项“页岩气和煤层气开发环境保护技术集成及关键装备”(编号:2016ZX05040-006)。

杨忠平,2006年毕业于吉林大学环境工程专业,硕士,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事石油石化行业环保技术研究与应用工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街1号院1号楼,102206。E-mail: yangzhongping@cnpc.com.cn。

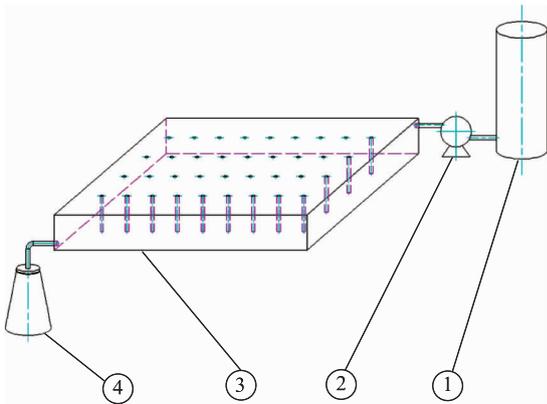
中模拟地下环境的饱和度;装置填充高度为 70.0 mm,柴油加入量 100.0 g,去离子水使用量 880 mL。完成上述工作后,加盖密封,石油类污染饱和带土壤模拟装置制作完成,准备开展 SER 修复实验^[10]。

2.3 淋洗液配置

研究人员将增溶和乳化能力强,毒性和临界胶束浓度较小的 Tween-80,配制成浓度 150 mg/L 水溶液作为淋洗液,开展实验研究。

2.4 工艺流程

SER 修复实验的工艺流程如图 2 所示。



注:1. 淋洗液;2. 注入泵;3. 实验装置;4. 淋出液。

图 2 SER 修复实验流程

在注入泵作用下,淋洗液由装置右侧泵入,流量为 100 mL/h;定期测量装置监测点土壤中 TPH 含量,研究 SER 修复对污染物去除的影响,记录淋出液的流量与累积体积。

3 结果与讨论

SER 修复开始前与研究进行到第 5,10,15,20 d 时,装置土壤中 TPH 浓度分布如图 3~图 6 所示。SER 修复开始前,装置土壤的 TPH 浓度分布比较平均,如图 3 所示,范围在 12.36~14.48 g/kg,平均浓度为 13.25 g/kg。

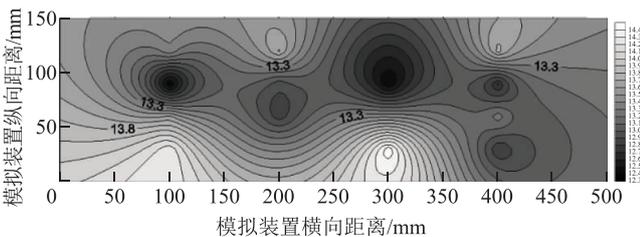


图 3 SER 修复初始 TPH 浓度分布

由图 4 可知,实验进行 5 d 后,累积使用淋洗液 12 L,表面活性剂 1.80 g;装置内下游至上游的土壤

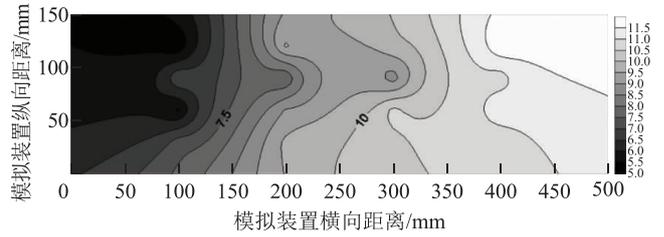


图 4 SER 修复 5 d 后 TPH 浓度分布

中 TPH 浓度呈下降趋势。TPH 浓度范围缩小在 5.11~11.88 g/kg,土壤中 TPH 平均浓度由初始的 13.25 g/kg 降至 9.05 g/kg,TPH 平均去除率为 31.70%。监测点 M05~M08 的平均 TPH 去除率为 53.94%,由此可知,表面活性剂已把土壤颗粒中吸附的部分石油污染物淋出,并一同向装置下游迁移,导致该区域 TPH 平均去除率显著提高。中间区域 M13~M16、M21~M24 的 TPH 平均去除率也达到了 28.66%,可以看出,随着淋洗液的持续注入,装置上游的石油污染物会快速通过装置的中间区域。装置出口处监测点 M29~M32 的 TPH 平均去除率为 14.94%;可见,表面活性剂具有很强的去除饱和带土壤中石油污染物的能力。

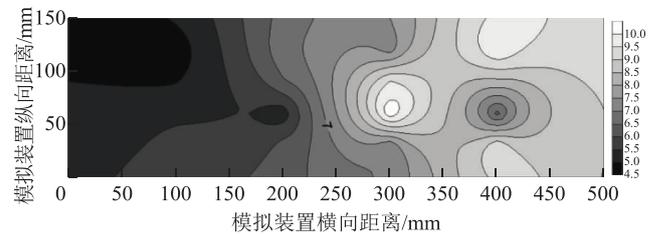


图 5 SER 修复 10 d 后 TPH 浓度分布

由图 5 可知,实验进行 10 d 后,累积使用淋洗液 24 L,表面活性剂 3.60 g;装置内土壤中 TPH 的浓度变化趋势与修复初期 TPH 变化规律基本相同,呈从下游至上游逐渐降低趋势。TPH 浓度分布范围缩小至 4.76~10.39 g/kg,TPH 平均浓度降至 7.12 g/kg,在表面活性剂驱动下,TPH 平均去除率升高至 46.25%。监测点 M05~M08 的 TPH 浓度依然最低,平均去除率达到 61.17%,与图 4 对比可知,其 TPH 去除率的提高幅度明显下降。这表明,虽然表面活性剂有助于污染物在土壤颗粒上的解吸,但解吸效率仍受各种条件的限制,如黏土颗粒的性质、水的流速、土壤孔隙度与渗透率等,因此,可以判断表面活性剂的淋洗能力存在极限,且无法洗脱土壤中的全部石油污染物。装置中间区域监测点 M13~M16、M21~M24 的 TPH 平均去除率上升至 44.25%,推断原因是装置上游土壤的石油污染物的总量减少,并且表面

活性剂继续起作用,导致中间区域的 TPH 平均去除率继续增加,下游监测点 M29~M32 的 TPH 去除率也随之升高到 35.04%。

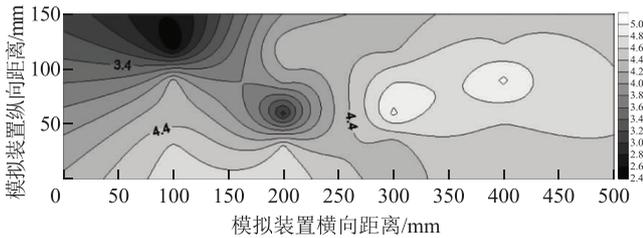


图6 SER修复20d后TPH浓度分布

由图6可知,实验进行20d后,累积使用淋洗液48L,表面活性剂7.20g;装置内土壤中TPH的浓度分布相对均匀,下游TPH浓度略高,但TPH去除率相对平均,由此判断本研究过程接近终点。装置各监测点的土壤TPH值在2.43~5.05g/kg,平均值为4.30g/kg,TPH平均去除率升高至67.54%;随着研究的不断进行,装置下游TPH浓度下降非常快,出口处监测点M29~M32的TPH平均去除率已达64.22%。

SER修复砂土层的效果较好,吸附较强的石油污染物可以借助表面活性剂的增溶作用被去除,但仍然存在极限值。可见对于现场柴油污染饱和带砂土土壤的修复,SER技术是较好的选择。

4 结论

模拟装置中,初始土壤TPH平均为13.25g/kg,在室温(20℃)下,经过SER修复20d后接近修复终点,TPH平均为4.30g/kg,去除率达到67.54%。

SER可使地下环境中的污染物解吸和淋出,对去除砂土层残留态NAPLs具有显著效果,适合石油类污染的修复工作;但其解吸效率受土壤颗粒性质、孔隙度与渗透率等因素的限制,助驱能力存在极限,不

能完全将土壤中的石油污染物洗脱。

目前,SER技术工程应用还远远落后于实验室研究,要实现其广泛的工程应用,还要解决SER表面活性剂与污染物接触不充分、运行成本偏高等一系列问题。但随着相关研究的逐步深入,SER修复技术一定会向着实用化的方向快速发展。

参考文献

- [1] CONRAD S H, WILSON J L, MASON W R, et al. Visualization of residual organic liquid trapped in aquifers[J]. Water resources research, 1992, 28(2): 467-478.
- [2] 李东晓, 许端平, 张倩, 等. SDBS在土壤中的吸附及对淋洗柴油效果的影响[J]. 环境工程学报, 2017(7): 4390-4396.
- [3] 焦海华, 黄占斌, 白志辉. 石油污染土壤修复技术研究进展[J]. 农业环境与发展, 2012, 29(2): 48-56.
- [4] 支银芳. 表面活性剂冲洗治理土壤轻油污染多相流试验研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2006: 47-49.
- [5] 张景环, 曾溅辉. 非离子表面活性剂对柴油在水/土壤界面间吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 583-587.
- [6] 钟宁, 曾清如, 李顺兴, 等. 过碳酰胺对土壤中非离子表面活性剂的修复研究[J]. 土壤, 2009, 41(6): 947-951.
- [7] 曹明超, 任宇鹏, 张严严, 等. 原位淋洗法修复重金属污染土壤研究进展[J]. 应用化工, 2018(12): 1-6.
- [8] 苏燕, 包气带NAPLs污染的表面活性剂泡沫强化修复实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 111-114.
- [9] 李巨峰, 张坤峰, 王明勇, 等. 轻质油污染土壤的原位修复技术现场试验[J]. 油气田环境保护, 2014, 24(4): 15-18.
- [10] 杨忠平, 吴茜, 张晓燕. 柴油污染饱和带土壤淋洗修复室内实验[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(3): 22-24.

(收稿日期 2019-01-02)

(编辑 王蕊)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告