

膜界面探针在炼厂油罐区场地环境调查中的应用

陈昌照^{1,2,3} 宋权威^{1,2} 高春阳^{1,2,3} 李兴春^{1,2} 张坤峰^{1,2} 张羽³

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室;

2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司; 3. 中国地质大学(北京))

摘 要 利用膜界面探针技术(MIP)在西北某炼厂油罐区环境调查中进行了应用,通过光离子化检测器(PID)、火焰离子化检测仪(FID)两个检测器的响应值确定了油罐区的污染分布情况,并结合取样实验室分析结果对膜界面探针数据和实验室分析数据进行相关性分析。结果表明:污染物主要分布在汽柴油以及部分原油罐区。MIP信号值与实验室分析的苯系物浓度的拟合程度高于石油烃,FID、PID与苯系物浓度的相关系数(R^2)分别为0.879 7和0.907 1。

关键词 膜界面探针; 油罐区; 石油烃; 苯系物; 场地环境调查

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.02.013

文章编号:1005-3158(2019)02-0049-04

0 引 言

随着我国社会和经济的快速发展,国家对土壤污染防治的要求和公众对环境安全的要求不断提高,石油石化企业的场地环境调查工作也不断深入。2016年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》要求,重点行业企业在2020年底前掌握其用地中的污染地块分布及其环境风险情况。目前我国场地调查的主要技术标准有HJ 25.1—2014《场地环境调查技术导则》等^[1-3]系列标准,以及《建设用地土壤环境调查评估技术指南》^[4]《污染地块土壤环境管理办法(试行)》^[5]《土壤环境质量建设用地上壤污染风险管控标准(试行)》等^[6]。

炼油企业场地具有占地面积大,在役生产设施区域因硬化地面等原因不易系统的钻孔取样,而膜界面探针(Membrane Interface Probe, MIP)的检测效率高、地表影响小、对石油烃有较好的响应等优势,在炼化企业的场地环境调查中具有较大潜力。目前虽然MIP技术在有机物污染场地^[7]、工业污染场地^[8]等类型的调查中有少量应用案例,但尚无对炼化企业的系统应用研究。本文详细阐述了利用MIP技术在西北某炼厂场地调查中的应用,利用MIP的FID和PID响应值确定不同类型油品储罐区域的污染情况,同时将现场多地的FID、PID响应值与实际取样于实验室中检测分析的苯系物和石油烃的浓度含量进行相关性分析,在一定程度上表示MIP技术在污染场地调查中的准确性,以期为我国石油炼化场地污染调查提供一定的参考。

1 MIP 技术简介

MIP技术是美国GeoProbe公司具有自主知识产权的、搭载在履带式直推钻机上的原位土壤挥发性气体半定量检测系统,其工作过程为:直推钻机钻进的同时,钻头上的半渗透膜受到加热(120℃),地层可挥发污染物蒸汽进入渗透膜,并随载气(氮气)回到地面进入检测器。MIP检测器中配有PID、FID和卤素特殊检测器(XSD)^[7],分别对应检测抽出气体中的挥发性有机物、烃类有机物、含有卤素的有机化合物。

MIP具有以下优点^[9-11]:(1)伴随钻进过程直接测得不同深度有机物相对含量,实时的直观获取地层污染物的垂向分布情况;(2)钻进和测试过程快速便捷,相对质控严格的取样实验室测试方法,能快速的掌握平面上污染物的分布情况,提高土壤取样的代表性,减少送实验室的样品数量;(3)在饱和带和非饱和带中均适用。同时,MIP存在局限性:(1)仅对具有一定挥发性的有机物适用,对碳链长度较长、难挥发或不挥发的有机物没有响应;(2)采用标准液体进行的校正方法,无法折算成评价土壤污染程度的质量比单位;(3)相对实验室气相色谱的检测结果,仅能获得响应污染物的总相对含量,单个指标是否超标。

本次炼厂调查中MIP板块的主要参数为:载气(氮气)流量40 mL/min、氢气流量20 mL/min,MIP钻杆钻进速度2 cm/s、半透膜温度121℃,定量校准以1 000 mL/L的甲苯溶液的信号相应值进行定量,其工作原理为通过对半透膜进行加热,土壤中的

挥发性物质通过载气携带进入检测器中,检测器根据污染物的浓度给出相应的电信号变化。

2 油罐区调查实例

2.1 场地概况

该炼厂始建于上世纪 70 年代,2004 年关闭并废弃。主要生产装置为常减压、催化裂化、非临氢降凝、渣油精制等,主要产品为汽、柴油。其油罐区有原油储罐、汽、柴油储罐、渣油储罐等,储罐从上世纪 80 年代到 2000 年分步建成,总面积约 6 万 m²,储罐布置如图 1 所示。

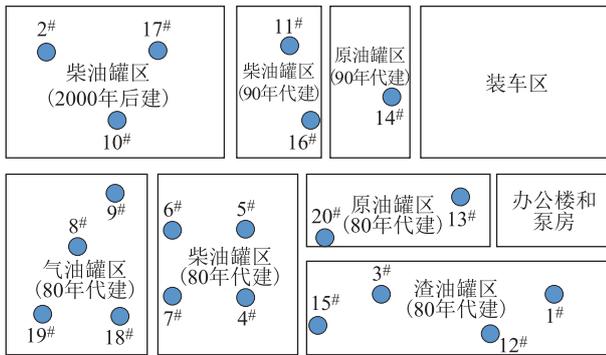


图 1 油罐区布置和 MIP 点位图

2.2 水文地质条件

研究区处于我国西北黄土高原,地貌为黄土台塬和河道阶地。根据地层钻孔揭示,约 10 m 深度有一层巨厚红色泥岩,为强隔水层。红色泥岩以上至地表为松散第四系沉积物,主要为巨厚粉土层,部分区域存在夹杂卵砾石的不连续粉质砂土薄层。由于区域显著的大陆型半湿润气候特征,降水偏少,潜水不发育,潜水位深度约 7 m,流向为由北往南。

2.3 调查工作部署

依据场地调查相关法规和标准要求,采用专业判断法进行布点,点位主要设置在储罐基座的地下水下游位置。如图 1 所示:以 50 m×50 m 的网格布设土壤取样点 20 个,取样深度为 0.5,1.5,3,5,10 m,取样后的样品立即冷冻送回实验室进行分析,测试项内容和测试方法如表 1 所示。同时在该点位也进行 MIP 检测。

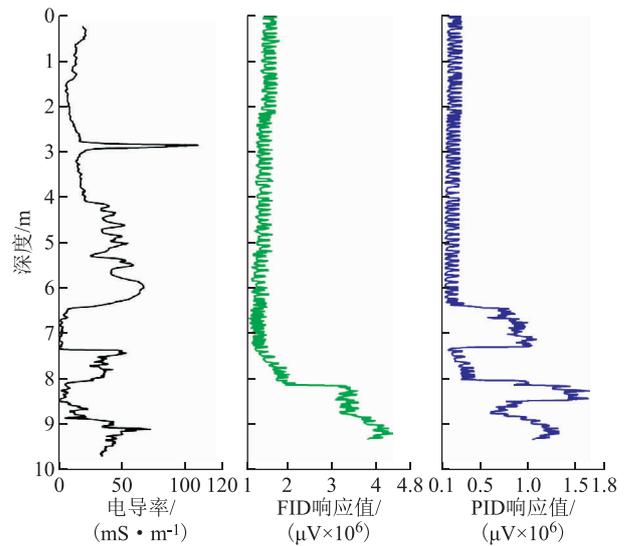
表 1 实验室检测项目和检测方法

分类	检测项目	检测方法
总石油烃	TPH(C ₆ ~C ₄₀)	Non-halogenated organics by gas chromatography EPA 8015C-2007
苯系物	苯,甲苯,乙苯,邻二甲苯,间、对二甲苯,苯乙烯	HJ 605—2011《土壤和沉积物挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》

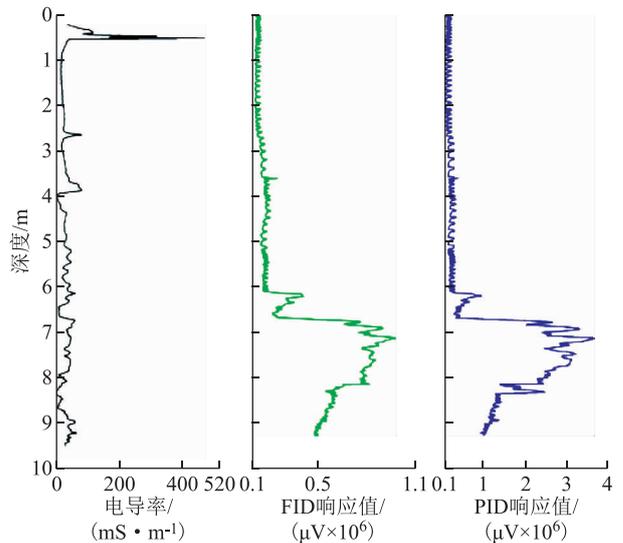
3 结果与分析

3.1 MIP 结果分析

MIP 的信号响应强度的校准参考了 GeoProbe 公司的标准操作手册和相关文献^[8],配置不同浓度的甲苯作为校准溶液,校准过程记录检测器相应值及其出现时间。校准后,可通过 MIP 在钻进过程中实时测量不同地层深度卤代/非卤代挥发性有机物的检测器响应值。8 号和 13 号两个点位的 MIP 测试结果见图 2。



(a) 8号点位的MIP响应图



(b) 13号点位MIP响应图

图 2 8 号和 13 号两个点位的 MIP 测试结果

油罐区涉及的污染物主要是石油类污染物,即脂肪烃、芳香烃、胶质、沥青质等。PID 和 FID 在 10, 11, 13, 14, 16, 17 等点位均无明显响应,点位所处区域为年代较新的柴油、原油储罐区,未发生泄漏或污染程度较轻。PID 和 FID 在 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 12, 15,

19,20 等点位有响应,且两个检测器的响应有较好的同步性,可推断污染物含有具有苯环、双键等官能团的石油类有机物,点位所处区域为 80 年代建设的储油罐区,主要污染物推断为原油。5,18 号点位只有 FID 响应,点位所处区域为 70 年代建设的汽柴油罐区,判断污染物主要为饱和烷烃。

3.2 污染物分布特征

研究场地污染物的分布与土壤性质、地下水流向、油罐类型、油罐建设时间等因素有关。场地从地表到地下 10 m 左右后出露红色泥岩隔水底板,其余部位均为黄色粉土,属于弱透水层,取样实验室分析结果和 MIP 检测结果均显示,垂向上污染物主要分布在 7 m 以下、隔水底板以上。胡黎明等^[12]研究了苯系物的在土壤中的垂向迁移规律,结果表明,由泄漏处苯系物可通过非饱和土层向下运移,在地下水位之上形成高质量分数区,而地下水的流动对苯系物的迁移有一定影响,这与本场地 MIP 的 PID 检测器响应情况以及取样实验室分析的结果有较好的吻合。

浅层土壤中污染物存在点状分布,主要在 80 年代的汽油、柴油、原油、渣油等罐区基座附近,在地下水位线以上呈漏斗状、柱状分布。渣油罐区的总石油烃主要分布在 0~3 m 的浅层土壤中,主要因为渣油的碳链长度较长,含有较多的胶质、沥青质,组分特征与老化油^[13]的性质类似,水溶性差、吸附能力强,不易随降水淋滤等过程进入深部土壤。相反,汽柴油罐区污染呈柱状,从地表到 10 m 处隔水底板范围内普遍存在,主要因为汽柴油中的轻组分石油烃,以及苯系物等具有一定的水溶性,能随土壤水分垂向运动,并进入地下水层^[14]。另外,整个油罐区的地下水下游区域,普遍存在 7~10 m 深度的石油类污染物,主要是因为进入地下水的污染物随地下水流运移,而在下游区域广泛分布。

3.3 MIP 与取样实验室分析结果对比

将研究区 20 个调查点位的总石油烃和苯系物(苯,甲苯,乙苯,邻二甲苯,间、对二甲苯,苯乙烯)总量分别与 MIP 的 FID 检测器、PID 检测器的响应值进行回归分析。由图 3、图 4 可见,FID、PID 的响应值与石油烃含量的性关系数分别为 $R^2=0.8563$ 和 0.8094 而与苯系物的相关系数分别为 0.8797 和 0.9071 ,由此可知 MIP 在现场条件下对苯系物的检测更精确一些,分析其原因可能是 MIP 的探头设定的温度为 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$,此时大部分易挥发的苯系物能随着探头上的进气管进入检测器内,而在 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下

总石油烃中的一部分长链的烃类并不能通过挥发的方式进入检测器内,因此其余 MIP 两个检测器的响应值的相关性稍差一些。该结果与文献等^[15-17]的研究结果相似。

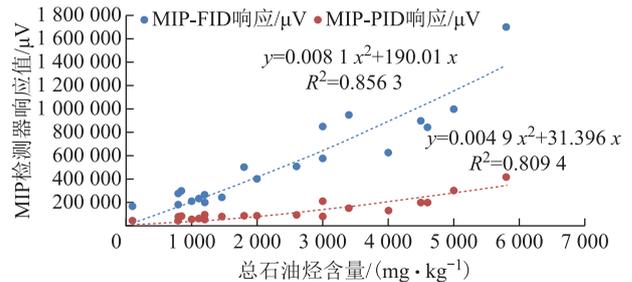


图 3 总石油烃含量与 MIP 检测器响应值相关性分析

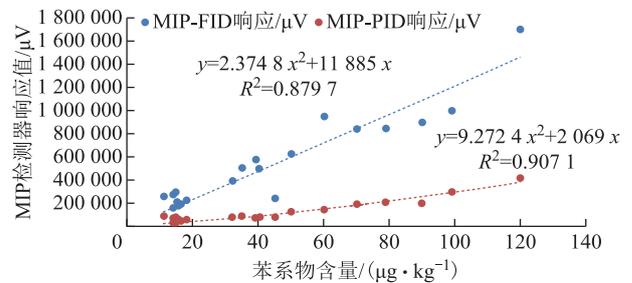


图 4 苯系物含量与 MIP 检测器响应值相关性分析

4 结论

通过使用 MIP 在西北某炼厂的应用确定了该炼厂的污染位置主要集中在原油储罐区和汽柴油储罐区,且其污染羽的分布位置、形态等与污染物的性质有关,原油/渣油罐区的污染集中在土壤浅层,是漏斗状,主要原因为原油迁移性差所导致,而汽柴油储罐区的污染羽的分布则呈柱状分布。通过对 MIP 中 FID 和 PID 两个检测器的响应值与实验室测定的总石油烃含量、苯系物的含量进行相关性分析表明,MIP 的响应值与两者均有较好的相关性,且与苯系物的相关程度大于与总石油烃的相关程度。

参考文献

- [1] 轻工业环境保护研究所,环境保护部环境标准研究所,环境保护部南京环境科学研究所,等.场地环境调查技术导则:HJ 25.1—2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [2] 沈阳环境科学研究院,环境保护部环境标准研究所,轻工业环境保护研究所,等.场地环境监测技术导则:HJ 25.2—2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [3] 环境保护部.工业企业场地环境调查评估与修复工作指南(试行)[S].北京:中国环境科学出版社,2014.

[4] 环境保护部. 建设用地土壤环境调查评估技术指南[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.

[5] 环境保护部. 污染地块土壤环境管理办法(试行):中华人民共和国环境保护部令(第42号)[S]. 2016.

[6] 生态环境部南京环境科学研究所,中国环境科学研究院. 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 36600—2018[S]. 北京:中国环境科学出版社,2018.

[7] 孔祥科,马骏,韩占涛,等. 直接推进技术在有机污染场地调查中的应用研究[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(3):115-119.

[8] 朱苓. 膜界面探测器在工业污染场地调查中的应用[J]. 环境监测管理与技, 2015, 27(1):27-31.

[9] 吴春发,骆永明. 我国污染场地含水层监测现状与技术研发趋势[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(3):77-80.

[10] 赵龙,韩占涛,孔祥科,等. 直接推进钻探技术在污染场地调查中的应用进展[J]. 南水北调与水利科技, 2014, 12(2):107-110.

[11] SCHENK T, BRACKE R. Direct sensing of soil conductivity and detection of volatile organic compounds in soil by membrane interface Probe(MIP) System[M]. Netherlands:Springer, 1997.

[12] 胡黎明,郝荣福,殷昆亭,等. BTEX在非饱和土和地下水系统中迁移的试验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2003(11):1546-1549.

[13] 全坤,宋启辉,刘光全. 老化油处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2018, 38(6):629-634.

[14] 刘佳. 苯系物在土壤中垂向迁移特征研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学, 2012:1-48.

[15] GRIFFIN T W, WATSON K. A comparison of field techniques for confirming dense non aqueous phase liquids[J]. Ground water monit R, 2002, 22:48-59.

[16] 王海见,杨苏才,李佳斌,等. 利用 MIP 快速确定某苯系物污染场地污染范围[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(2):96-100.

[17] 朱煜. 薄膜界面探测器在污染场地调查中的应用实例探讨[J]. 城市道桥与防洪, 2015(6):228-231.

(收稿日期 2018-12-24)

(编辑 王蕊)

油气田环境保护
ENVIRONMENTAL PROTECTION OF OIL & GAS FIELDS

《油气田环境保护》是国内外公开发行的环境保护类科学技术性期刊, 重点报道油气田及石油炼化领域的污染现状、治理技术、管理方法、试验研究、监测手段等方面的新成果、新技术、先进经验以及国内外现行标准与发展动态, 是中国石油对内对外进行宣传、技术交流的重要窗口以及中国石油、中国石化、中国海洋石油、高等院校、科研院所等广大环保工作者互相学习、互通信息的桥梁和纽带。

《油气田环境保护》为双月刊, 国际标准开本。国际刊号: ISSN 1005-3158, 国内刊号: CN 11-3369/X, 全年订价120元。

《油气田环境保护》设有广告部, 刊登国内外广告, 欢迎前来洽谈广告业务。

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

电话: 010-80169839, 80169850, 80169852
邮箱: YOT111@cnpc.com.cn
网址: <http://www.yqthjbh.com>