

土壤含水层NAPLs污染修复技术的研究进展*

何飞¹ 燕永利¹ 张家明² 石东峰³

(1. 西安石油大学化学化工学院; 2. 延长油田股份有限公司;

3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司英旺采油厂)

摘要 文章介绍了非水相流体(NAPLs)的性质,综述了地下土壤含水层NAPLs污染治理的六种主要技术,分析了各种技术的原理、特点、治理效果及其研究进展,提出了修复技术存在的问题及今后要做的工作。

关键词 土壤 含水层 非水相流体 修复

0 引言

随着现代工农业生产的发展,化肥农药大量使用,工业废水不断侵袭农田,一些人工合成物质不断进入土壤,垃圾填埋渗漏,油井开采等,造成土壤环境污染事故不断发生。土壤化学污染物主要有持久性有毒物质(PTS),大部分具有“三致”效应(致癌、致畸和致突变),对土壤、地下水、生物等介质造成污染,进而危及生态系统和人体健康。

由于绝大部分有机物在水中的溶解度很小,在研究中通称这类污染物为非水相液体(non-aqueous phase liquids, NAPLs)。由NAPLs引起的土壤含水层污染是一个全球性严重的环境问题^[1, 2]。本文旨在通过综述目前地下土壤、水中有机物污染修复技术的研究进展,以引起人们更多的关注。

1 非水相流体(NAPLs)

NAPLs根据密度不同分为两类,一类是密度大于水相的重质非水相流体(DNAPLs),如二氯苯(DCB)、三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)等有机溶剂;另一类是密度小于水相的轻质非水相流体(LNAPL),如柴油、汽油等石油类产品。因为密度上的差异,它们在地下环境中的分布状态是不一样的。

大多数NAPLs污染物的水溶解性非常低,在0.1~5 g/L内^[3]。另外,NAPLs分子向与其接触的水相迁移速度很慢。加之NAPLs在地下的不规则分布和地下水的不同流动状态,NAPLs在地下水中的含量通常低于其溶解度的10%^[4]。NAPLs进入地下,在重力作用下会穿过非饱和带继续向下迁移,进入非饱和带后,

LNAPLs向下迁移直至饱和带的顶层进而形成透镜状^[5, 6]。而DNAPLs在重力作用下通过饱和带会继续向下迁移,最后被包围在土壤中,以水滴状和神经中枢状存在。由于DNAPLs的低水溶性、弱迁移性、难降解性并能穿透含水层而滞留在含水层底部,其迁移比LNAPLs更复杂,其定位或修复比LNAPLs更困难^[7]。与LNAPLs相比, DNAPLs对于地下污染威胁更严重。

2 地下土壤含水层NAPLs污染的治理技术

NAPLs在含水层的分布、迁移及其修复是NAPLs治理的主要研究内容。早在20世纪20~30年代,国外就有人从事这方面的研究工作,国内起步较晚。综合国内外的已有研究,治理修复地下水有机物污染的技术主要有以下6种:

2.1 泵抽出技术(PAT)

抽出处理技术(pump-and-treat, PAT)^[8]是利用NAPLs在水中的溶解性,连续用水冲洗,并用泵抽提水到地面进行处理。是去除或抑制地下水有机污染简便易行的方法,可对地下水有机污染事件作出快速反应。

该方法主要是去除地下水中溶解的有机污染物和浮于潜水面上的油类污染物(LNAPLs),可以有效防止地下水有机污染羽进一步扩大。通过污染羽状体周围或其上游的水冲洗含水层,慢慢地去除污染物。同时,抽水所形成的水动力场抑制了污染物向更大的范围扩展。

吴玉成^[9]研究发现,一般来说,抽出处理方法可使地下水污染水平迅速降低,但由于水文地质条件的复杂性以及有机污染物与含水层物质的吸附/解吸反

*陕西省教育厅自然科学计划(07JK367);中国博士后科学基金资助项目(20060400299)

何飞,西安石油大学硕士研究生,主要从事胶体化学,NAPLs污染物的研究。通讯地址:西安市电子二路18号西安石油大学化学化工学院环境工程实验室,710065

应等影响,在短时间内很难使地下水中有有机物含量达到健康水平。

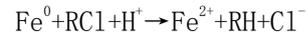
另外 Whiffin (1985)、Bahr (1989) 的野外研究和 Karickhoff (1984)、Ball (1989) 的实验室研究表明:动力条件限制解吸作用。这种限制减缓了有机污染物从含水层中的去除,从而增加了清除污染物所需要的时间和抽水总量。如果在污染物被彻底去除之前停止抽水,地下水中污染物的浓度将由于解吸作用而升高。

由于DNAPLs的低水溶性和弱迁移性以及它与水相间大的界面张力,因此要达到处理目标耗时较长,耗资也较大。多数情况下,泵抽出技术只是零散的控制技术而不是真正意义上的修复,要达到预期目的需要数十年甚至更长时间^[10],而且其运行费用非常昂贵。例如,美国一个受挥发性有机污染物污染的供水井场,水中挥发性有机污染物总浓度高达5.178mg/L,1980年被迫关闭。后来在包气带污染源完全被清除的基础上,历时5年才达到处理目标。

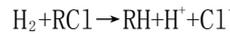
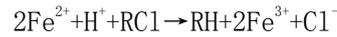
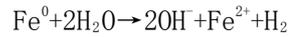
2.2 渗透性反应墙技术 (PRB)

渗透性反应墙技术(permeable reactive barrier, PRB)^[11,12]主要用来处理DNAPLs污染物。是人工构筑的一座沿垂直地下水流向设置的具有还原性的墙。由反应单元和隔水漏斗两部分组成,其中反应单元用来放置反应介质,其种类很多,主要包括零价铁、双金属和新型的反应介质(如陶瓷状铁泡沫、胶状铁等)。目前最常用的是胶态Fe⁰。其悬浮颗粒能有效地降解卤代烃类和卤代芳烃类等有机污染物。

Fe⁰对TCE及PCE等含氯有机物(以RC1表示)降解的基本原理如下:



上述反应中Fe⁰的氧化电位为-0.440V,而TCE与PCE的还原电位分别为1.50V及2.08V,因而Fe⁰与TCE及PCE的氧化还原反应是可以进行的。此外在Fe⁰与水共存的环境中,Fe⁰可和水发生反应



该技术在地下环境中的应用对于TCE/PCE等含氯有机化合物的去除率可达60%~80%。

加拿大学者O'Hannesin和Gillham^[13,14]进行了系统研究。他们在治理地下水的挥发性有机污染物时,采用515m×116m×212m(长×宽×高)反应墙(墙体由22%的铁粒和78%的粗砂组成),其降解TCE和PCE的量分别为90%和86%。世界上第一个也是最成功的地下水污染试验场——安大略省的Borden场址持续数年的现场试验证明这种方法是有效的。

表1介绍了渗透性反应墙技术在世界各地的试验情况及应用效果。例如,在北卡罗来纳州,地下水中检测出铬含量大于10mg/L,TCE大于19mg/L,污染羽状体经过反应墙后,铬的浓度小于0.1mg/L,TCE的浓度小于5μg/L。但该技术也存在一定的局限性:

- ◆ 它仍依赖于NAPLs的溶解性,因而在短时间内难以完成对含水层的修复。
- ◆ 零价铁墙的覆盖范围很难将较低地下水位污染层包括在内,而且也极不经济。
- ◆ 需要时常控制铁墙反应体系中的pH值在适当范围内。
- ◆ 天然地下环境中无机盐离子的存在对零价铁的还原脱氯作用具有很大的抑制性。
- ◆ 对地下水复杂的行为了解不够,研究对象单一,

表1 渗透性反应墙技术应用成果一览

地点	状态	安装日期	反应墙类型	安装深度(m)	反应介质总费用	安装费用(\$)	反应介质	监测井位置	使用类型
加利福尼亚	应用	1995年1月	隔水漏斗-导水门	6.1	\$170000 (\$650/t)	600000	铁	反应单元中	MODFLOW
纽约	试验	1995年5月	连续反应墙	4.6	\$30000 (\$650/t)	220000	铁	下游砾石中	FLOWPATH
安大略	试验	1991年6月	连续反应墙	7.6	不详	不详	铁	上下游处	不详
北卡罗来纳州	应用	1996年6月	连续反应墙	12.2	\$171000 (\$380/t)	350000	铁	上下游处	FLOWPATH
塔萨斯	应用	1996年1月	隔水漏斗-导水门	9	\$50000 (\$650/t)	350000	铁	反应单元中	FLOWPATH

只研究了氯代烃这类有机物,对多组分、多相有机物共同作用的污染研究较少。

2.3 注气—抽土壤气处理技术

Agell、Brown等通过实验方法验证了注气—抽土壤气处理技术 (air sparging-soil vapor extraction) 的有效性。McCray等^[15]在实验过程中抽气压力为 0.9 个大气压,为了防止污染性气体的迁移,注气/抽气气压比在 4:1~10:1 之间。主要原理是利用注入蒸汽增加地下水中溶解氧的含量来提高生物降解,以及增加地下水中气体分压来减少易挥发(气态)有机物的溶解度,增加NAPLs的汽化。但该方法需要加热大量的水而受到消耗大量能源的限制。

2.4 表面活性剂增强修复技术 (SEAR)

SEAR 技术 (surfactant enhanced aquifer remediation)是 20 世纪 80 年代末 90 年代初提出的,目前尚未得到工业化应用。

在该技术中,由于加入的表面活性剂与水、NAPLs 可以形成Winsor I、II、III型微乳液通过增溶或增流两种途径去除污染物^[16]。根据表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)及其临界胶束浓度(CMC)与自身的化学结构,通过在溶液中加入醇及电解质来调配微乳液体系。对于Winsor I型微乳液体系,胶束中表面活性剂分子的亲水端向外,亲油端向内,形成一个亲油的胶束核微环境,将NAPLs增溶到胶束内部,达到增溶的目的。通过该增溶方法,提高NAPLs在水中的表观溶解度。亲油型的表面活性剂易溶于NAPLs中,形成Winsor II型微乳液体系。当表面Winsor III型双连续相微乳液体系中,水/NAPLs间形成超低界面张力($<10^{-3}$ mN/m),使得滞流NAPLs的毛细管力大大下降,提高了NAPLs在地下介质中的流动性,达到增流的目的^[17]。

对于特定的 NAPLs 污染物,选取适当的表面活性剂及助剂,调配合适的微乳液体系是 SEAR 技术的关键。

Taylor等^[18]研究了加入乙醇至吐温-80 表面活性剂溶液冲洗PCE污染,结果发现加入 2.5%、5%和 10%的乙醇可把冲洗溶液密度从 1.002 g/cm³减至 0.986 g/cm³;二维试验结果表明,冲洗溶液和周边地下水密度间的极小差异(0.008 g/cm³)能严重影响表面活性剂羽锋的传播。

该方法主要依靠表面活性剂和醇溶液,利用泵抽出技术提高NAPLs的去除率。该法的成功之处一是由于胶束化,提高了NAPLs的表观溶解度;二是由于界

面张力的作用加大了NAPLs的迁移性,以提高泵抽出治理技术的修复效果。但其局限性是,SEAR技术只适合修复处于地质条件分布均匀且渗透率高($>10^{-3}$ cm/s)的饱和带的污染源;废物处理成本较高。此外,地面处理过程对现场地质条件有很强的依赖性。

2.5 生物恢复技术(Bioremediation)^[19,20]

目前,地下水有机污染物的生物降解研究受到国内外有关专家学者的普遍关注。生物修复技术主要是利用自然环境中生长的微生物或投加的特定微生物,在人为促进工程化条件下分解污染物,修复被污染的环境。

目前应用于该技术的微生物有土著微生物、外来微生物和基因工程菌。

- ◆ 土著微生物具有多样性的特点,繁殖能力强。但活性较低,降解速率较慢。

- ◆ 外来微生物的特点是代谢能力强,降解速率高。当接种到污染场地时往往受到土著微生物的竞争,需大量接种才能形成优势菌;而且只能降解专一的有机污染物。

- ◆ 基因工程菌是采用细胞融合技术等遗传工程手段将多种降解基因转入同一种微生物中,使之获得广谱降解能力的微生物。但有研究表明基因工程菌引入环境可能致病,因此许多国家的法律对此都有限制。

大多数研究者认为生物恢复技术是恢复治理大面积污染区域的一种有价值的方法。但也有其局限性。如特定的微生物只能降解特定类型的化学物质,不能降解所有的有机污染物;化学物质的状态稍有变化就可能无法被同一微生物酶所降解;当介质渗透性低时,微生物生长可能引起堵塞;降解不完全可能产生更有害的中间产物;引入营养物可能会引起污染;有机污染物浓度太低时不能满足微生物生长对碳源的要求等。除此之外,微生物活性受温度和其他环境条件变化的影响较大。

2.6 密度调节技术 (DMD)

密度调节技术(density-modified displacement)是处理 DNAPLs 污染土壤的一种很有前途的方法,即降低 DNAPLs 密度或增加水相密度,或两者结合使用。密度调节的目的就是使 DNAPLs 与水相的密度发生反转,以消除 DNAPLs 向下迁移的潜在威胁。

最早提出DNAPLs密度调节技术的是Kostarelos等^[21]。在二维砂池中,采用水平表面活性剂淋洗以回

收TCE。若不加异丙酮,溶解的TCE将严重下移;而加入异丙酮后,未发现明显的TCE下移现象。但在该研究中虽然TCE的下移得到了控制,但异丙酮的加入仅使TCE乳状液的密度从 1.028 g/mL降至 1.003 g/mL。TCE只是依靠溶解被去除才没有迁移现象发生。

为了控制在表面活性剂冲洗过程中TCE的下移现象,Miller等发展了密度屏障技术,即利用NaI溶液来提高水相密度^[22,23]。在他们的一维垂直流实验中,向上注入的NaI溶液由于密度的差异置换了TCE。在二维水平流实验中,一层NaI溶液出现在污染层的最底部,这是由于密度屏障而限制了TCE的下移。虽然盐水作为密度屏障是一种有效的方法,但该方法需要大量的NaI溶液以提高水相密度,因而不是一种经济的方法。从生态学角度讲,大量使用NaI溶液会对地下环境带来新的威胁。另外,分散稀溶液在地下可能使NaI溶液无法保持必要的浓度而导致无效的密度屏障。

Roeder等^[24]采用混合淋洗剂,对DNAPLs和水相密度同时调节,所用混合淋洗剂包括叔丁醇、水和密度大于水的添加剂,比如蔗糖或甘油等。叔丁醇本身不能将DNAPLs转化为LNAPLs,而密度添加剂用来增加水相的密度。他们在一维垂直流和二维水平流实验中,均成功地实现了DNAPLs和水相密度的反转。叔丁醇的注入体积分别是DNAPLs相体积的 22.5 倍(一维垂直流)和 38 倍(二维水平流)。密度添加剂的浓度是如此高(甘油: 39.5%; 蔗糖: 15%)以致于淋洗液的粘度急剧增加,形成了较大的压降。并且因为这样的密度反转是可逆的,NAPLs相与醇必须保持平衡。

Ramsburg等^[25,26]采用预淋洗策略。他们使用正丁醇作预淋洗剂来预处理污染物,然后用正丁醇、表面活性剂和水去置换DCB或TCE,用较少的淋洗剂(11~27 倍污染物体积)得到了大于 80%的DNAPL去除率。而且NAPLs的密度可达到 0.90~0.96 g/mL。在他们的最新研究中,将正丁醇的乳状液作为预淋洗剂,淋洗液仍为正丁醇、表面活性剂和水,只是正丁醇的用量减少了,使用相近的注入量,多于 90%的TCE被溶解或转化为乳状液而被回收。

Sabatini等^[27]提出的梯度冲洗法则通过控制表面活性剂溶液中盐(CaCl₂)的浓度梯度,首先将地下介质孔隙中最易流动的那部分污染物通过增溶的方法驱替,然后逐步降低界面张力,使污染物能够重新分布,从而利用超级增溶的方法,将绝大多数的污染物清除。最后采用Winsor III微乳液体系将残留的微量

污染物清除。

在上述研究中,绝大部分的 DNAPLs 被分离而没有明显的下移发生。这些成果清楚地表明密度调节法是有效的 DNAPLs 修复技术。然而也存在某些缺点,从而限制了这些技术的应用。密度调节方法的缺点是大部分使用了轻质有机溶剂溶解于水相来调节 DNAPLs 密度,这意味着在整个修复过程中水相中的轻质有机溶剂必须与 DNAPLs 中的浓度保持相平衡,否则这些轻质有机溶剂将会返回到水相中从而使 DNAPLs 的密度上升。因此,必须用大量的淋洗液来稀释轻质有机溶剂。另外,此技术还需进一步研究,包括污染物迁移过程机理及限制因素等,还需要更多的实验数据和示范工程来验证。

3 结束语

纵观国内外的研究成果,目前土壤及地下水 NAPLs 的迁移、修复技术主要集中在小尺度内的研究,实际应用的例子也有一些。这可能主要归因于对场地水文地质和地球化学条件,尤其是地下水系统中存在的极为复杂的水-岩相互作用或实验模拟时对各种条件的设定进行了某些不合理的简化,使实验和现场的应用研究结果有较大出入。而且 DNAPLs 的迁移主要是在均质和非均质(透镜体夹层)孔隙、裂隙含水层中,对于非均质岩溶含水层中的研究较少。

综合前人的工作,尚需深入研究的工作有:需要进一步了解和调控 NAPLs 在地下环境中的时空分布特征和迁移转化规律,以及影响 NAPLs 在地下环境中的迁移污染行为的主要因素。DNAPLs 作为一类具有特殊性质的环境污染物质,它的取样、分离、测试以及迁移转化不同于成熟的其他污染物处理技术,因此有必要探索新的技术路线和方法体系,并引进或借鉴其他学科领域的方法与技术,使修复技术朝着污染物的资源化及修复的产业化方向发展。

虽然我国在环境修复方面已经取得了一些进展,但与发达国家相比,研究与发展相对滞后,尤其是在应用方面。因而重视基础研究,面向实际应用正成为一项任重而道远的任务。

参考文献

- [1] 前川统一朗. 日本地下水污染问题、土壤污染对策及污染治理技术[A]. 地下水污染控制与修复战略研讨会[C]. 北

- 京, 2004, 4: 1~3
- [2] HARWELL J H, SABATINI I D A, KNOX R C. Surfactants for ground water remediation[J]. Colloids Surfaces A, 1999, 151: 255~268
- [3] J. H. Harwell, D. A. Sabatini, R. C. Knox, Surfactants for ground water remediation[J]. Colloids Surfaces, A, 1999, 151: 255~268
- [4] PENNELL K D, ABRIOLO L M, WEBER W J. Surfactant enhanced solubilization of residual dodecane in soil column, 1. Experimental investigation[J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 2332~2340
- [5] 朱雪强, 韩宝平, 尹儿琴. 地下水 DNAPLs 污染的研究进展[J]. 四川环境, 2005, 24(2): 65~70
- [6] T. W. Griffin, K. W. Watson, DNAPL site characterization—a comparison of field techniques. Proceedings the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compound, 2002, 255
- [7] GRIFFIN T W, WATSON K W. DNAPL site characterization a comparison of field techniques[C]//Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compound, Monterey, California, USA. Columbus, Ohio: Battelle Press, 2002: 255~261
- [8] TAYLOR T P, PENNELL K D, ABRIOLO L M, et al Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses 1. Experimental studies[J]. J Contam Hydrol, 2001, (48): 325~350
- [9] 吴玉成. 治理地下水有机污染抽出处理技术影响因素分析[J]. 水文地质工程地质, 1998, (1): 27~29
- [10] D. M. Mackay, J. A. Cherry, Groundwater contamination: pump-and-treat remediation[J]. Environ. Sci. Technol., 1989, 23, 630
- [11] 张国俊, 孟洪, 薛峰等. TCE/PCE 的 DNAPL 污染及零价铁墙防治技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 12~18
- [12] 何小娟, 刘菲, 黄园英. 利用零价铁去除挥发性氯代脂肪烃的试验[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 139~142
- [13] O'Hannesin S F, Gillham R W. Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs Groundwater, 1997, 36(1): 164~170
- [14] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. 1994, 32(6): 958~967
- [15] McCray J E, Ronald W F. Numerical Simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination[J]. Groundwater, 1997, 35(1): 99~110
- [16] 王晓燕, 郑建中, 翟建平. SEAR 技术修复土壤和地下水中的 NAPL 污染的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 1~5
- [17] Pennell K. D., Jin M., Abriola L. M., Pope G. A. Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. Journal of Contaminant Hydrology, 1994(16): 35~53
- [18] Tammy P. Taylor, Klaus M. Rathfelder, Kurt D. Pennell. et al. Effects of ethanol addition on micellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene. Journal of Contaminant Hydrology, 2004(69): 73~99
- [19] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复[J]. 环境科学进展, 1999, 7(2): 65~71
- [20] 钟佐燊. 地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(二)[J]. 水文地质工程地质, 2001(4): 26~31
- [21] K. Kostarelos, G. A. Pope, B. A. Rouse, et al, A new concept: the use of neutrally-buoyant microemulsions for DNAPL remediation[J]. J. Contam. Hydrol., 1998(34): 383
- [22] C. T. Miller, E. H. Hill, M. Moutier, Remediation of DNAPL-contaminated substance system using density-motivated mobilization[J]. Environ. Sci. Technol, 2000(34): 719
- [23] E. H. Hill, M. Moutier, J. Alfaro, et al, Remediation of DNAPL pools using dense brine barrier strategies[J]. Environ. Sci. Technol, 2001, 35, 3031
- [24] E. Roeder, R. W. Falta, C. M. Lee, et al, DNAPL to LNAPL transitions during horizontal Ground Water Monitor. Resour., 2001, Fall, 77
- [25] C. A. Ramburg, K. D. Pennell, Density-modified displacement for DNAPL source zone remediation: density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells[J]. Environ. Sci. Technol, 2002(36): 3176
- [26] C. A. Ramburg, K. D. Pennell, T. C. G. Kibbey, et al, Use of a surfactant-stabilized emulsion to deliver 1-butanol for density-modified displacement of trichloroethene[J]. Environ. Sci. Technol., 2003(37): 4246
- [27] Sabatini D. A., Knox R. C., Harwell J. H., et al Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: Efficient super-solubilization and gradient systems Journal of Contaminant Hydrology, 2000(45): 99~121

(收稿日期 2008-04-17)

(编辑 王薇)

