

释氧材料修复地下水石油烃污染研究进展

张锁雷^{1,2} 邓 皓² 李月华³

(1. 长江大学石油工程学院; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院; 3. 中国地质大学(北京))

摘 要 石油烃对土壤和地下水的污染不断被重视,释氧材料作为一种强化生物修复技术正日益受到关注。文章介绍了释氧材料的发展史,阐述修复场地条件、地下水化学环境和材料释氧速率控制对修复效果的影响,并对该技术的发展进行了展望。

关键词 释氧材料; 石油烃污染; 地下水修复

中图分类号: X523

文献标识码: A

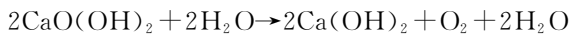
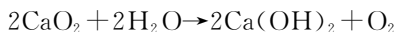
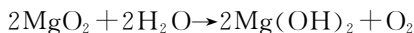
文章编号: 1005-3158(2012)02-0060-03

0 引 言

石油烃的好氧降解要比厌氧降解快许多,但天然地下水中的溶解氧不足,特别是在受到石油烃污染后,地下水中溶解氧(DO)会快速下降,甚至变为零,使得微生物的好氧降解受到限制,石油烃的修复效果变差。地下水溶解氧值及其输送是限制地下水好氧原位生物修复的关键因素,因此需要采取各种措施增加地下水中的溶解氧。向地下水中输送氧气的方式很多,包括空气注入、纯氧注入、臭氧注入、胶态微气泡法、过氧化氢注入法以及固态释氧化合物(Oxygen Released Compound, ORC)注入法等。其中 ORC 以其操作简单、廉价、效果好等而备受关注。

1 ORC 技术发展概述

释氧材料是一种用于地下水原位生物修复的长效材料。它一般由过氧化物和其他的辅助成分组成,将其放入潮湿的地层中,过氧化物就会和水反应得到氧气,为微生物好氧降解石油烃提供最有效的电子受体(氧)。反应方程式如下:



ORC 的商业化是由美国的 Regenesis 公司在 1994 年实现的,它将过氧化镁和磷酸盐混合来有效控制氧的释放速率。通过大量的室内和场地试验,证实其对石油烃的生物好氧降解有明显的促进作用,并在 1995 年正式投入地下水修复市场中^[1]。过氧化镁类的 ORC 控速效果很好,它是一种白色食品级的无

毒细粒粉末状的固体,一般与水混合后用泵打入地下以修复污染;如果地下水位较浅,也可以直接挖掘填埋 ORC。由于添加了磷酸盐等物质,其有效释氧量约为 10%,反应后生成无毒可调节土壤酸度的氢氧化镁,有效作用时间超过 12 个月,最高可达 2~3 年^[2]。2005 年,Regenesis 公司推出新的 ORC 产品,它是由 $\text{CaO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 组成的混合物,其有效释氧成分是 $\text{CaO}(\text{OH})_2$ 。它不但具有前者的诸多优点,且纯度高、价格便宜,使得有效释氧量上升到其质量的 17%,且修复费用相应较低^[3]。

最初的 ORC 应用于 BTEX(苯、甲苯、二甲苯、乙苯)的修复中,后用于小分子烃类,如汽油和多环芳烃,其后是硝基化合物和氯化化合物^[4]。ORC 是通过滤袋打井放入地下蓄水层,或先将 ORC 与水混合形成泥浆状后再注入地层。2003 年 Kao 等^[5]运用 ORC 注入的新形式,将混凝土、砂子、过氧化钙、粉煤灰、氯化铵、磷酸钾和水按一定比例混合制成 ORC 小块,其中过氧化钙为释氧的有效成分,粉煤灰调节 pH 值,氯化铵和磷酸钾为微生物提供营养源。该研究虽然在制块过程中会损失部分氧,但其释氧时间超过 3 个月且取得了较好的修复效果。ORC 修复地下水的优势体现在其利用生物降解进行原位修复,产品不造成二次污染,低能耗,相对廉价,既可以独立作用也可和其他修复技术互补利用,修复过程几乎不影响其他作业,操作和后期监测简单,相对于其他技术更具可靠性和实用性(如抽出处理系统);而其劣势在于其修复时间较长,对微量污染物的修复效果差,对土壤和地下水中污染物要长期监测,可能需要注入微生物需要的营养,可能对石油烃中某些物质或产品添加剂效

果不好,对高浓度的污染区域可能需要多次添加和辅助其他修复技术,可能明显改变含水层的一些性质,对地层性质需要较为全面的了解,地层中的还原性物质(如亚铁离子)会消耗氧气^[6]。

2 影响 ORC 修复效果的主要因素

2.1 场地条件对修复效果影响

2.1.1 含水层的渗透性

土壤的渗透系数影响氧气的产生和运移。高渗透率土壤有利于地下水的运移,提高氧气的运移效率,使得氧气能快速影响更大范围的微生物,提高微生物的修复效果。低渗透率土壤不利于氧气的扩散和运移,使得释氧井周围局部氧浓度过高,不利于修复效果,同时可能使氧气以气体形式散失。

2.1.2 微生物种类和数量

不同种类的微生物对于石油烃的利用率不同,利用率高的微生物数量越多,修复效果也越好。但随着降解,微生物可利用的营养物质(N、P)会越来越少,为了达到更快的净化速率,需要适当添加营养物质^[7],因此监测井在监测修复效果的同时应及时监测营养物质是否充足。

2.2 地下水水化学环境对修复效果影响

2.2.1 污染物性质

地下水中污染物不同,相同质量的不同污染物需要的氧气量不同^[8],修复效果也有差异。理论上,只要给微生物足够的时间、氧气和营养物质,微生物就可以降解全部的石油烃。然而,微生物对不同种类污染物的降解效果不同。一般来说,污染物的分子量越大,越不易被生物降解,同时其水溶性也越差,不能很好地随水流动,降低修复效果。

Yeh^[9]研究了自制 ORC(过氧化钙类)对 BTEX 的去除率,BTEX 的原始浓度为 30 mg/L。研究得去除率排序为:乙苯>甲苯>二甲苯>苯,当污染物浓度提高到 60 mg/L 时,去除率都有所降低,变化排序为:二甲苯>乙苯>苯>甲苯。Kunukcu^[10]在研究用 ORC 降解 BTEX 时,得出 BTEX 的降解更符合零级动力学性质,即反应速率和污染物浓度没有关系,且二甲苯的速率常数最大。两者分别为室内试验和场地试验,Kunukcu 场地试验的修复时间长,不同监测点得到的结论也有差异。

2.2.2 钙、镁离子对修复效果的影响

钙、镁离子可形成 CaCO_3 、 MgCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等矿物沉淀沉积在 ORC 的表面及内部孔隙中,堵塞

ORC 孔道,改变渗透率,形成优势流,降低释氧速率。

2.2.3 温度和 pH 值

适宜的温度和 pH 值有利于微生物的新陈代谢。地下水的温度随四季变化较小,一般在 15℃ 左右,比较适合微生物的生长繁殖。从 10~45℃,每升高 10℃,微生物的活性约增加 2 倍;温度还会对 ORC 的释氧速率^[11]、地下水的溶解氧浓度(DO)和溶解氧运移产生影响。

微生物适宜的 pH 值在 7 左右,一般 pH 值在 5~9 时,不会对微生物产生很大的副作用。但 ORC 在释氧的同时会生成氢氧化钙或氢氧化镁的沉淀,使地下水的 pH 值升高,严重时会对微生物产生致命作用。

2.2.4 地下水中的溶解氧

地下水中的溶解氧很低,特别是在受污染后,DO 值更低^[12]。污染区域的天然氧补充一般来自上游水流携带和雨水的入渗,但这些氧相对于大量的污染物明显不足。所以,需要在污染区域建立释氧井为微生物的好氧呼吸提供充足的氧。

2.3 ORC 的释氧速率对修复效果的影响

释氧速率是影响 ORC 作用效果的最主要因素,包括 ORC 的初始释氧速率 v_a 、平衡时的平均释氧速率 v_b 及后期释氧速率 v_c 。

◆ v_a 的大小和作用时间直接影响着 ORC 的释氧周期,如果 v_a 过大,会造成氧气的浪费、缩短释氧周期,同时会明显改变地下水中微生物的生长环境,造成微生物的氧中毒。

◆ v_b 的大小和作用时间更加重要,它不仅影响释氧周期,其大小直接决定 ORC 井的影响半径。当其太小时,不仅 ORC 井的影响半径小,同时微生物的修复效果将严重降低。当其太大时,虽然 ORC 井的影响半径变大,但是过高的氧浓度同样不适合微生物的好氧降解,大多时候还会造成不必要的氧浪费。

◆ v_c 的大小同样影响着释氧周期, v_c 一般比 v_a 、 v_b 要小很多。当释氧进入后期,释氧速率明显变小,使得地层中的溶解氧浓度随之变小,影响修复效果。在研究 ORC 时,应尽量减少 v_a 和 v_c 的时间,降低 v_a 、增大 v_c 的同时控制 v_b 在一个合理的范围。

3 ORC 释氧速率的控制和 pH 值调控

Yeh^[9]将水泥、沙、水、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 NaNO_3 、 CaO_2 (10%~50%) 混合得到 ORC,其中 KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 主要起到调控 pH 的作用。当 CaO_2 含量为

40%时,释氧速率最大(0.25 mg/(g·d)),释氧周期约为40 d。

刘涉江^[13]把 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCO_3 、 CaHPO_4 、 CaO_2 、高岭土、石英砂放入球磨机混合均匀后,喷洒去离子水制成粒径4 mm左右的小块,晾干备用。该法制成的小块的释氧速率明显低于 CaO_2 粉末的释氧速率,达到较好的控速效果。刘涉江^[14]对过氧化钙释氧过程的 pH 值调控也进行了研究,用硫酸铵和磷酸二氢钾辅助以电气石来调控 pH 值,使 pH 值从12.1降低到适宜微生物生长的7左右。

Kao 等^[5]将水泥、 CaO_2 、沙、粉煤灰、氯化铵、磷酸钾、水以1.4:1.5:0.7:1.3:0.7:0.8:2的比例混合得到的释氧块,释氧速率为0.036 8 mg/(g·d)。谢李^[15]将膨润土以一定比例添加到 ORC 的制备中,得到的释氧块有比纯过氧化钙明显的缓释效果,延长了释氧时间。

4 结束语

ORC 生物修复的关键是释氧材料的释氧速率。微生物维持有氧呼吸的氧浓度不应低于4 mg/L,当前 ORC 研究的关键是维持最佳释氧速率,在满足微生物有氧呼吸的前提下,使氧气在长期释放中得到最大利用。

ORC 在释氧过程中会使地下水的 pH 值增加,过氧化钙能使水中 pH 值达到12^[14],虽然土壤和地下水有一定的缓冲作用,但考虑到释氧材料的长期性,研究 ORC 材料本身的长效 pH 缓冲性能也是今后 ORC 研究的重要方向。

ORC 生物原位修复还需为微生物的生长、繁殖提供必要营养条件(N、P 和一些无机离子)。ORC 材料本身不存在环境污染因素,因此在选择复合 ORC 组分时要考虑环境友好性和适用性。

参考文献

- [1] Regenes. Company Overview [EB/OL]. <http://www.regenesis.com/about-contaminated-site-remediation-company/default.aspx>.
- [2] Regenes. Oxygen Release Compound Advanced (ORC Advanced[®]) [EB/OL]. <http://www.regenesis.com/contaminated-site-remediation-products/enhanced-aerobic-bioremediation/orc-advanced>.
- [3] Bob K. A Guide to the Most Efficient Oxygen-release Compound to Use in the Enhanced Bioremediation of Contaminated Soil And Goundwater[EB/OL]. <http://eponline.com/articles/2007/06/01/cleanup-costcutter.aspx>, 2007-6-1.
- [4] Stephen S. Koenigsberg, Craig A. Sandefur. The Use of Oxygen Release Compound for the Accelerated Bioremediation of Aerobically Degradable Contaminants: The Advent of Time-release Electron Acceptors[J]. Remediation Journal, 1999, 10(1): 3-29.
- [5] Kao CM, Chen SC, Wang JY, et al. Remediation of PCE-contaminated Aquifer by an in Situ Two-layer Biobarrier: Laboratory Batch and Column Studies[J]. Water Research, 2003, 37(1): 27-38.
- [6] Chapter XIII, Enhanced Aerobic Bioremediation [EB/OL]. http://www.epa.gov/oust/pubs/tum_ch12.pdf, 2004-5.
- [7] 郭远凯. 污染场地的生物修复技术[J]. 嘉应大学学报, 2001, 19(3): 33-35.
- [8] Robert D Norris, David J Wilson, Ezekiel C Chand. Bioremediation with Oxygen-releasing Solids: A Mathematical Model[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1999, 58: 243-281.
- [9] Yeh C H, Lin C W, Wu C H. A Permeable reactive Barrier for the Bioremediation of BTEX-contaminated Groundwater: Microbial Community Distribution and Removal Efficiencies [J]. Hazardous Materials, 2010, 178: 74-80.
- [10] Kunukcu Y K. In Situ Bioremediation of Groundwater Contaminated with Petroleum Constituents Using Oxygen Release Compound (ORCs) [J]. Environmental Science and Health, Part A, 2007, 42(7): 839-845.
- [11] Schmidtke T, White D, Woolard C. Oxygen Release Kinetics from Solid Phase Oxygen in Arctic Alaska[J]. Hazardous Materials, 1999, 64(2): 157-165.
- [12] James E, Paul M. Effect of Hydrologic and Geochemical Conditions on Oxygen-Enhanced Bioremediation in a Gasoline-Contaminated Aquifer[J]. Bioremediation Journal, 2003, 7(3-4): 165-177.
- [13] 刘涉江, 刘秀丽, 王少博. CPC/ CaO_2 氧缓释复合材料的制备及其释氧性能的探讨[J]. 环境工程学报, 2010, 5: 971-974.
- [14] 刘涉江, 姜斌, 李鑫钢, 等. 过氧化钙释氧过程中碱度调控方法的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 11: 79-82.
- [15] 谢李, 刘菲, 刘玉龙. 释氧渗透反应格栅填料的改进研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 44-48.

(收稿日期 2011-07-04)

(编辑 袁立凡)