

储油罐污染场地原位化学氧化修复进展

曹兴涛*, 谷广锋, 王新新, 白鹤, 赵广宇, 郭兵, 杨庭, 马蒸钊, 谢江浩

(中海油能源发展股份有限公司北京安全环保工程技术研究院, 天津 300457)

摘要: 综述了高锰酸盐、芬顿试剂、臭氧、过硫酸盐对石油烃原位化学氧化修复的原理, 重点结合各类氧化剂的现场应用情况, 分析修复效果及对土壤理化性质的影响, 介绍了该技术的主要优缺点, 并对原位化学氧化技术研究方向进行了展望。

关键词: 原位化学氧化; 高锰酸盐; Fenton 试剂; 臭氧; 过硫酸盐

中图分类号: TE991.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0020-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.005

Progress of in-situ chemical oxidation remediation of contaminated site by leaking oil storage tank

CAO Xing-tao*, GU Guang-feng, WANG Xin-xin, BAI He, ZHAO Guang-yu, GUO Bing, YANG Ting, MA Zheng-zhao, XIE Jiang-hao

(CNOOC EnerTech - Beijing Safety & Environmental Protection Engineering Technology Research Institute, Tianjin 300457, China)

Abstract: The oil storage tanks may leak during petroleum exploration and production, transportation and storage, refining and utilization, which can generally contaminate soil and groundwater deeply. As for such contaminations, the in-situ chemical oxidation remediation technology is preferred in order to reduce the impaction on the ground buildings and facilities. This technology has the characters of small disturbance to the ground surface, shorter remediation duration and suitable for many kinds of organic contaminants, and it has been widely used in Europe and America and is getting more and more attention at home and abroad, showing a wide development prospects. This paper introduces the common catalysts, basic principle and research progress of in-situ chemical oxidation remediation, and presents its future development trend.

Key words: in-situ chemical oxidation; permanganates; Fenton agent; ozone; persulfates

在石油开采、储运、炼制过程以及使用过程中, 由于储油罐泄漏等原因导致石油烃进入土壤及地下水, 造成污染。储油罐泄漏造成的污染一般较深, 若采用异位方式进行修复, 对地表造成较大扰动, 并且挖掘过程中污染物扩散对周围空气也会产生较大影响。因此, 对于储油罐泄漏带来的污染, 通常选用原位技术进行修复。原位化学氧化 (ISCO) 技术具有修复速度快、适用面广等特点, 大量应用于储油罐泄漏场地修复。

原位化学氧化技术通过向场地中添加氧化剂, 使场地中污染物转化为无毒或低毒的物质, 从而达到修复目的。ISCO 在氧化剂选择及用量方面主要取决于污染物种类、浓度、水文地质条件等因素^[1-3]。常用的氧化药剂有高锰酸盐 (MnO_4^-)、过氧化氢 (H_2O_2) 及其衍生品 (Fenton 试剂)、臭氧 (O_3) 以及过硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 等。

1 原位化学氧化研究进展

1.1 高锰酸盐氧化技术

高锰酸盐是一种强氧化剂, 常用的有 NaMnO_4

和 KMnO_4 , 二者氧化性能相似, 但使用时有一定差别。 KMnO_4 通常是晶体, 在水中溶解度较高, 可将其配置成溶液导入受污染区域, 适宜的质量分数一般为 0.1%~0.2%, 一般不超过 4%。 NaMnO_4 溶解度高于 KMnO_4 , 质量分数可达 40%, 但成本较高, 因而应用较少^[4]。

高锰酸盐反应受 pH 影响较小, 适宜的 pH 为 7~8。对于土壤中柴油初始质量分数 10.5% 的三维沙箱, 采用质量分数 5% KMnO_4 溶液修复 15 d 后, 土壤中总石油烃 (TPH) 含量降至 420~710 mg/kg, 修复后 KMnO_4 溶液所用器具受腐蚀不明显^[5]。韩国一柴油污染场地土壤中 TPH 初始浓度 3 300 mg/kg, 采用 0.1 mol/L 的 KMnO_4 溶液氧化 1 h, TPH 去除率 67.5%^[6]。采用质量分数 5% 的 KMnO_4 溶液修复柴油污染土壤, 初始 TPH 浓度为 4 000 mg/kg, 120 d 后, KMnO_4 降解 72%, 生物降解 13%, 土壤中微生物数量从 1.1×10^4 CFU/g 升至 1.6×10^7 CFU/g, 由于氧化剂降低了 TPH 浓度, 即在一定程度上降低了土壤的微生物毒性, 同时氧化产生的副产物可作为微生物生长的碳源, 也可促进微生物生长^[7]。对于柴

油污染土壤, KMnO_4 对 TPH 去除效率低于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 高于 H_2O_2 , 这 3 种氧化药剂在土壤中可存在的时间与其对 TPH 去除效率一致^[7]。

高锰酸盐被还原后会产生不溶于水的 MnO_2 , 在污染物浓度较高的区域, 会降低其渗透性^[8]。使用高锰酸盐修复可能会降低土壤 pH, 部分土壤环境 pH 至 3 左右。酸性的 pH 环境可能会使土壤中部分重金属转化为游离态, 从而增强了这部分重金属的迁移性能, 但这些重金属也可能被生成的 MnO_2 所吸附, 其可吸附铝、钴、锌、镍、铅、银、钛、铬等离子^[8]。

1.2 Fenton 试剂氧化技术

H_2O_2 和 Fe^{2+} 的混合体称为 Fenton 试剂, 使用 Fenton 试剂修复土壤时, 一般需要将 pH 调至 3 左右, 因此会造成增加土壤中重金属溶解的风险, 同时也会造成地下水酸化且不利于微生物生长, 这些问题导致 Fenton 试剂的应用受到一定的限制^[9]。

对于稠油含量 8% 的土壤, 采用 Fenton 试剂氧化 2 h 后, TPH 去除率达 31.38%, 胶质去除率 45.22%, 沥青质去除率 51.26%, 胶质的分子质量由 1 841 降至 1 472, 沥青质的分子质量由 5 831 降至 5 073, 此外氧化 30 d 后, 土壤中各类微生物数目均有所增加^[10]。污染土壤与地下水可能会含有 Fe^{2+} , 在实际修复工程中可依据场地状况选择是否加入 Fe^{2+} 活化。江苏一柴油污染场地 TPH 浓度 2 456~8 912 $\mu\text{g}/\text{L}$, 采用体积分数为 8% 的 H_2O_2 溶液 60 m^3 与体积分数为 5% 的 H_2SO_4 溶液 25 m^3 修复, 70 d 后 TPH 浓度降至 1 635~3 789 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[11]。使用 Fenton 试剂修复石油污染土壤时, 土壤中石油烃降解菌数量显著增加, 由于 Fenton 试剂增加了土壤中氧气含量, 促进了微生物生长^[12]。在实际应用中, 提高 H_2O_2 浓度, 过量的 H_2O_2 主要被土壤有机质 (SOM) 消耗, 并不能提高石油烃的氧化效果^[13]。

Fenton 反应为放热反应, 当土壤中存在挥发性有机物时, 需要注意污染物的扩散。且 Fenton 反应可能产生易爆炸气体, 使用时需要注意安全^[14]。

1.3 臭氧氧化技术

O_3 对有机污染物的氧化方式包括直接氧化和自由基氧化。在直接氧化过程中, O_3 分子直接加成在反应物分子上, 形成过渡型中间产物, 然后再转化成最终产物^[15]。在这类反应中, O_3 自分解率的增加, 会降低目标反应物的去除率。在自由基反应过程中, O_3 首先被分解成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 然后再发生自由基氧化。在该类反应中, O_3 自分解作用越强, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基越多, 对目标化合物去除的促进作用也越大。

O_3 的氧化性能强于 KMnO_4 、 H_2O_2 , 可降解 BTEX、PAH 等有机污染物, 其在酸性环境中最为有效, 而在碱性环境中由于 O_3 自身分解较快, 氧化效率较低, 一般理想的 pH 为 5~8^[16]。

研究表明, 石油中各组分与 O_3 反应速率为正构烷烃 < 多环芳烃 < 萘烷 < 甾烷 < 三芳甾烷^[17]。由于甾烷、萘烷为石油组分中较难生物降解的组分, 而正构烷烃较易被生物降解, 因此采用石油组分中正构烷烃与难降解物质, 如甾烷等, 含量比值作为特征参数, 用于衡量原油风化程度, 原油风化程度越高, 特征参数越低, 越不利于生物降解, 经 O_3 处理后的风化原油, 正十八烷烃与植烷比值由处理前 0.3 升至处理后 1.1^[17]。 O_3 修复石油污染土壤后, 生成醛类与有机羧酸类副产物, 比修复前水溶性增大, 更利于生物降解^[18]。美国亚利桑那州一加油站地下储罐泄漏, 地下水中 BTEX 浓度 (苯 5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 甲苯 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$, 乙苯 700 $\mu\text{g}/\text{L}$, 二甲苯 10 000 $\mu\text{g}/\text{L}$) 超标, 采用体积分数 5% 的 O_3 注入与 SVE 联合修复 18 个月, 达到修复目标, 修复费用为 72.08 美元/ m^3 ^[19]。

(上接第 19 页)

- [24] Tang Q, Sun J, Yu S, *et al.* Improving thermal conductivity and decreasing supercooling of paraffin phase change materials by *n*-octadecylamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. RSC Advances, 2014, 4 (69): 36584.
- [25] Zhang H, Gao X, Chen C, *et al.* A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 87: 138-145.
- [26] Zeng J, Gan J, Zhu F, *et al.* Tetradecanol/expanded graphite composite form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 127: 122-128.

- [27] Qi G, Yang J, Bao R, *et al.* Enhanced comprehensive performance of polyethylene glycol based phase change material with hybrid graphene nanomaterials for thermal energy storage [J]. Carbon, 2015, 88: 196-205.
- [28] Chen Z, Wang J, Yu F, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-modified poly (melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material *n*-dodecanol for thermal energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (21): 11624-11630.
- [29] Yang J, Qi G, Liu Y, *et al.* Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: Thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage [J]. Carbon, 2016, 100: 693-702. ■

1.4 过硫酸盐氧化技术

过硫酸盐是一种强氧化剂,电极电势为 2.01 V,且其具有较高的稳定性及溶解度。当过硫酸盐经过活化可生成硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),可与 OH^- 反应将 $\cdot\text{SO}_4^-$ 转化成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$ 及 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的电极电势^[14]。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 活化降解有机污染物时受 pH 影响小,且中性时效果最好,这有利于应用到近中性的天然缓冲体系^[20]。Fe、Mn 氧化物表面具有大量的键合铁离子,能够活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。用活化的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理柴油污染的土壤,使柴油去除率达到约 35%^[21]。使用活化的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解柴油污染的土壤可分为快、慢 2 个阶段。后期柴油降解较慢可能是由于 Fe^{2+} 的浓度降低,剩余污染物组成结构更复杂,以及柴油吸附在土壤孔隙中,难以接触 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。研究表明,分批次加入 Fe^{2+} 可以促进污染物降解^[22]。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对于油品中的 BTEX 去除率可达 95% 以上;对于 PAHs,其在碱性环境中去除率最高,可达 41%,而中性 pH 环境 PAHs 去除率最低,为 3%^[23-24]。与其他氧化剂相比,柴油降解速率及效率为 $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{KMnO}_4 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[21]。当联合采用质量分数 1.5% 的活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与质量分数 3% 稳定化药剂,3 h 后 BTEX 浸出率降低 76%~91%,PAHs 浸出降低 83%~96%^[25]。

2 原位化学氧化优缺点及发展方向

2.1 化学氧化技术主要优缺点

土壤 ISCO 技术能够有效去除土壤及地下水中的汽油、柴油、BTEX、PAHs、含氯溶剂等有机污染物,主要优缺点如下。

该法的主要优点为:①适用性广,可有效去除多种有机物;②修复可原位进行,对污染场地影响较小;③原位修复技术费用相对较低;④可有效去除水相、吸附态、自由相的污染物;⑤强化污染物的脱附及自由相的传质过程;⑥氧化释放的热可有效促进污染物传质过程、反应速率以及微生物的活性;⑦添加氧化剂后,可能会促进修复后的微生物活性及自然衰减过程;⑧与其他修复技术相比,该技术修复速率相对较快^[14]。

该法的主要缺点为:①由于氧化剂的反应传递及含水层的非均质性,使药剂输送存在一定困难;②在一些有机物及重金属含量较高的地层,土壤的 NOD 需求较高;③一些氧化剂在地下反应速率较快,持久性较差;④氧化剂的强氧化性使其存在一定

的存储及使用安全问题;⑤氧化剂的输送可能造成污染物的扩散;⑥氧化药剂可能会降低地层的渗透性;⑦对于污染物含量较高的区域,氧化药剂用量较高;⑧对于多种污染物的区域,需要先导实验验证;⑨与其他修复技术相比,ISCO 有可能具有氧化物/水力控制,初期和总的投资可能较高;⑩溶解的污染物在氧化数周之后可能产生“反弹”现象^[8,14]。

2.2 原位化学氧化发展方向

2.2.1 新型氧化剂制备与应用

经过 20 多年的发展,针对 ISCO 开展了大量的应用与研究。据统计 1995—2007 年美国一单位采用氧化剂的种类,采用高锰酸盐与 Fenton 试剂修复的场地数量逐步稳定,而 O_3 与过硫酸盐的应用最近几年呈现出一定的上升趋势^[26]。此外,近些年还出现了新兴的氧化剂,如过碳酸盐、 O_3 与 H_2O_2 混合试剂等。

2.2.2 氧化动力学研究

在 ISCO 过程中,氧化动力学与修复时间以及修复效果直接相关,因此氧化动力学也将成为下一步的研究热点。围绕氧化动力学,可对氧化剂效率的提升以及选择性氧化进行研究。

氧化剂效率的提高,可以通过调节氧化反应条件,如 pH、温度等,也可以添加超声、微波、紫外线等外场,也可以采用均相或多相催化,还可以采用多种氧化剂联合等方式。

由于土壤与石油均为复杂的有机体,其中含有种类繁多的有机物质。但石油中不同的组分生物毒性不同,如 PAHs 具有很高的致癌致畸毒性,而正构烷烃毒性较低。由于石油中各组分与同一种氧化剂反应速率不同,因此单纯的 TPH 去除效率达到预定指标,其剩余物质毒性并不一定降低,或者 TPH 没有必要降低至预设的值。因此有必要进一步研究各类污染物在复杂环境中的氧化顺序,以开发出有针对性的选择性氧化工艺。

2.2.3 副产物鉴别与控制

当氧化药剂量不足或氧化时间较短时,氧化药剂不能将有机物彻底氧化为 CO_2 和 H_2O ,产生有机副产物。围绕 ISCO 过程中副产物及其毒性的鉴别已经开展了大量的工作,但由于 ISCO 修复的环境中污染物种类繁多,副产物生成也不尽相同,仍需要大量的工作去鉴别不同环境下生成副产物种类。

为了降低 ISCO 修复过程中副产物带来的风险,可与生物修复联合进行,利用微生物或者植物,对副产物进行生物降解。同时,依据污染物降解速

率不同的特性,采用联合修复可以提高氧化剂的利用效率。

3 结语

总结了储油罐污染场地 ISCO 修复技术研究与应用进展。研究与实践表明,高锰酸盐、Fenton 试剂、 O_3 、过硫酸盐可有效去除场地中的石油烃污染物。由于氧化药剂与有机物发生反应,其副产物或助剂会改变部分土壤理化性质,使 SOM 含量、微生物活性、土壤 pH 降低等,可能增强重金属的迁移性能。因此今后需要加大开发新型氧化剂力度,延长氧化药剂在地下的时间,提高效率;同时加强氧化动力学研究,优化修复工艺条件,降低修复时间;此外深入研究副产物鉴别与控制技术,避免 ISCO 带来的二次污染问题。

参考文献

- [1] Goi A, Trapido M, Kulik N, *et al.* Ozonation and Fenton treatment for remediation of diesel fuel contaminated soil [J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2006, 28(1): 37-46.
- [2] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [3] Luster Teasley S, Ubaka Blackmoore N, Masten S J. Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 701-706.
- [4] 赵丹. 焦化工业场地有机污染土壤的化学氧化修复技术 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [5] Ola S A, Fadugba O G, Ojuri O O. Comparison of effectiveness of two remediating agents on hydrocarbon contaminated soil/groundwater in the laboratory [J]. *Environment and Natural Resources Research*, 2015, 5(1): 1-10.
- [6] Yoo J C, Lee C, Lee J S, *et al.* Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 314-319.
- [7] Chen K F, Chang Y C, Chiou W T. Remediation of diesel-contaminated soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: A comparison study [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(6): 1877-1888.
- [8] Siegrist R L, Crimi M, Simpkin T J. In situ chemical oxidation for groundwater remediation [M]. New York: Springer, 2011.
- [9] 郑洪贵. 改性菲顿试剂化学氧化修复石油污染土壤的实验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
- [10] 刘其友, 李琳, 张云波, 等. Fenton 氧化技术处理稠油污染土壤 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(4): 1563-1567.
- [11] 桂时乔, 马烈, 张芝兰, 等. 石油烃类污染地下水的汽提和原位化学氧化修复 [J]. *环境科技*, 2013, 26(3): 48-50.
- [12] 孙燕英. 土壤中石油类污染物的化学氧化净化法研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [13] 徐金兰, 雷绒娟, 邓海鑫, 等. Fenton 改性对土壤有机物氧化及修复石油污染 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2014, 30(6): 1113-1118.
- [14] Huling S G, Pivetz B E. In-situ chemical oxidation [M]. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency, 2006.
- [15] Yu D Y, Kang N, Bae W, *et al.* Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel [J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 799-807.
- [16] Karpenko O, Lubenets V, Karpenko E, *et al.* Chemical oxidants for remediation of contaminated soil and water. A review [J]. *Chemistry & Chemical Technology*, 2009, 3(1): 41-45.
- [17] Wang J, Zhang X, Li G. Compositional changes of hydrocarbons of residual oil in contaminated soil during ozonation [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2013, 35(5): 366-374.
- [18] Liang Y T, Van Nostrand J D, Wang J, *et al.* Microarray-based functional gene analysis of soil microbial communities during ozonation and biodegradation of crude oil [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 193-199.
- [19] Bhuyan S J, Latin M R. BTEX remediation under challenging site conditions using in-situ ozone injection and soil vapor extraction technologies: A case study [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2012, 21(4): 545-556.
- [20] Liang C J, Chen Y J, Chang K J. Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 571-579.
- [21] Yen C H, Chen K F, Kao C M, *et al.* Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 2097-2102.
- [22] 赵丹. 过硫酸盐氧化修复多环芳烃污染场地的关键机理及其生态环境风险 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [23] 张耿榕, 梁振儒, 戴瑞贤, 等. 过硫酸钠现地化学氧化法修复加油站污染场址之实证探讨 [C] // 北京: 中国环境科学学会学术年会, 2013.
- [24] Achugasim D, Osuji L C, Ojinnaka C M. Use of activated persulfate in the removal of petroleum hydrocarbons from crude oil polluted soils [J]. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2011, 1(1): 57-67.
- [25] Srivastava V J, Hudson J M, Cassidy D P. Achieving synergy between chemical oxidation and stabilization in a contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 590-598.
- [26] Krembs F J. Critical analysis of the field-scale application of in situ chemical oxidation for the remediation of contaminated groundwater [D]. Colorado: Colorado School of Mines, 2008. ■