

石化污染场地地下水修复治理挑战与对策

冯雯

(浙江环龙环境保护有限公司,浙江 杭州 310012)

摘要:为解决污染场地能够得到有效的安全修复的问题。以石油化工用地为例,从特征污染物特征、水文地质条件、修复环境效应等角度,分析了石油化工污染场地修复面临的问题,并根据污染程度,提出了开发具有高传质、高缓释和高迁移性的高渗透污染修复材料,研制出高渗透污染快速释放的高渗透污染治理技术,对石化企业的污染程度进行分区治理,采用多种技术结合综合处理的方法。以期能提高其治理效果,保证其安全利用,为相关人员提供参考。

关键词:石化污染;地下水;修复治理

中图分类号:X523

文献标识码:A

文章编号:1004-7344(2023)38-0184-03

0 引言

随着生态文明的发展,地下水的污染治理越来越受到人们的关注。石油化工是国家环境保护的重点领域。面临环境污染问题,如何有效的进行治理,实现工业的绿色发展,是当前石油化工企业亟待解决的一个重要课题。本文通过分析石油化工园区地下水修复所面临的问题与挑战,预测其发展趋势,并提出了多技术耦合的方法,旨在为我国石化行业的地下水污染治理工作提供一定的理论依据和技术支撑。

1 石油化工用地地下水治理面临的挑战

石油化工企业分布分散,地理环境污染的特点和机制不明。而地下水污染是日积月累造成的,一旦被污染,难以恢复,即便将其完全清除,也需要数十年的时间。目前国内关于石油化工场地修复治理技术的实验研究很多,但实际应用却很少,主要集中在单一的异位治理技术上,特别是在使用中的现场治理技术。

1.1 特征污染物

本文从三类污染物特征出发,对石油化工园区地下水治理的难点进行了论述。

1.1.1 非水相液体污染物

非水相液态污染物和地下水不能混合。由于其极性的原因,使得亲水修补剂难以溶入憎水性非水相液体污染物中。此外,非水相液体污染物溶解度一般很低,严重制约了反应传质的效果,从而降低了修复的效果。按其密度与含水量之间的关系,可将非水相污染物划分为轻质非水相液体污染物、重质非水相液体污染物两种类型。

轻质非水相液体污染物密度小,不易溶于水中,易挥发。在泄漏初期,轻质非水相液体在自重的作用下沿重力运动,而在毛细管压力的作用下,一些轻质非水相

液体会沿非饱和区横向运移。少量的轻质非水相液体泄漏,会在土壤中形成一个相对稳定的结构,而大量的轻质非水相液体泄漏,则会在土壤中形成一个固定的残留物。轻质非水相液体进入地下水后,会在地下聚集、扩散不仅加大了修复难度,还造成了二次污染。

由于重质非水相流体污染物的特性,使得污染治理的难度增大:①密度比水大,重力是它的主要驱动力,污染范围不受地下水流向的影响;②粘性小,容易向地下运动;③界面张力较低,易于渗透到孔隙中,或渗透到粘性土壤中;④低的溶解性,使得它的释放速度慢,释放时间长,从而扩大了受污染区域;⑤生物降解能力差,对土壤和地下水的污染持续较长。另外,当低渗透层有一定斜坡时,重质非水相流体可能会侧向运动(与地下水主流方向相反),因此,可以在远离初始释放源的某一段距离处形成另一种重质非水相液体源^[1]。

非水相液体污染与其物化性质,使污染精确定位与治理技术的有效利用更加困难。

1.1.2 重金属

通过物理、化学和生物等方法,无法有效地降低或消除重金属污染。重金属溶解性大、迁移性强、毒性大,容易导致大面积的环境污染和扩散。重金属很难在环境中降解,只能固化和稳定,容易造成土壤含水量的堵塞,从而影响到土壤的流场。

1.1.3 复合污染物

通过对现场污染的调查,发现不同的污染物几乎都是独立的,不同的污染物会在同一时间或连续的情况下进入同一环境,相互影响。复合污染是指在同一环境中,同时存在多种化学污染物,这些污染物通过不同的作用,产生不同的行为和毒性。在石油化工污染场地,进行初步现场勘察,发现多处工地均有苯系物及氯

化烃污染,其中以苯系物为典型的轻质非水相液体污染物组分,而氯代烃则为典型的重质非水相液体污染物组分。两者的迁移特征使石油化工园区的地下水污染分布较为复杂,给环境治理带来了困难;同时,由于受氯代烃化合物的污染,一般采用还原剂的还原脱氯法,而对苯系物进行氧化处理,这两种方法的反应条件差异加大了治理的难度。此外,多环芳烃与重金属的交互作用使其形成阳离子- π 反应,竞争吸附作用和氧化还原作用,从而导致它们之间的行为性质发生改变,这就给研究和修复复合污染物带来了困难。

1.2 水文地质条件

根据污染物的分布特征,非均匀含水层的构造影响了水体的流向及污染物的分布。在不同的地质情况下,相同的地层渗透率差异可达到6个量级。在渗透率高的地区,污染物的扩散速度很快,在低渗透率地区则缓慢。由于地质环境中污染物的存在,目前的钻井采样调查存在着探测盲区,无法对现场进行精确的污染识别,从而影响到现场的精确修复。从现场修复的角度来看,在低渗透地层中,由于污染物的扩散、吸附等作用,会被微粒捕获,成为新的污染源,从而形成新的污染源,在较长时间内将污染物排放到高渗透率地区。这种情况使修复剂不能充分、有效地接触到低渗透区的污染物,从而对污染物的处理效果产生很大的影响。从监测和修复的结果来看,污染浓度存在“拖尾反弹”,即在修复前期有明显的降低,而在修复过程中,污染浓度的变化较慢(拖尾),在修复结束后,污染浓度上升(反弹)。这种现象的产生,是因为介质的非均匀性,导致了污染“出不来”,修补剂“进不去”;此外,污染物与修复剂的传质效率差别也是影响其质量的主要原因。这主要是因为高渗透区中的污染物浓度降低,并且在低渗透区的浓度梯度会导致污染物不断扩散、释放到高渗透区,从而导致污染浓度的反弹,从而造成污染的恢复周期,提高修复费用^[4]。

1.3 修复的环境效应

在现场修复中,地层渗透率降低、二次污染是目前研究的热点。在降低地层渗透率的问题上,采用现场反应带技术,由于受含水层介质的阻挡,导致了地层渗透率的降低,导致了修补材料的使用寿命降低。在二次污染方面,三氯乙烯不能完全还原,脱氯会形成高毒性氯乙烷,而苯在氧化分解过程中会产生大量的有害物质,如乙醛,对现场的环境造成很大的危害。其次,由于原位注入的氧化修复剂没有选择性,造成了地层中的非靶向性污染,导致了修复过程中的大量损耗;为了达到

修补目的,采用大量的补充剂,会产生二次污染。此外,采用逆流技术会使污染范围扩大,尤其是对重质非水相液体污染物,有向下渗透的风险。

2 石化场地修复技术现状及发展趋势预测

2.1 石化场地修复技术现状

从国外大规模地进行土壤和地下水污染治理以来,在大量的实际应用中,场地污染的治理技术得到了持续的发展和完善。场地整体的污染治理技术包括:异位性和原位性。国内场地修复的研究起步较晚,虽然已经积累了十多年的实验室修复技术,品种也有上百种,但是大多数都处于开发阶段,远远没有达到实际应用的水平。“十三五”前期,由于资金、标准、技术等因素的制约,虽然具有很好的市场前景,但其发展前景依然不容乐观。由于石油化工现场的特殊性,现场恢复由于其地质干扰较少而备受关注。

2.2 石化污染场地修复技术发展趋势

针对污染场地安全修复技术的发展现状,分析了石油化工园区地下水治理的特点、水文地质条件、环境影响等问题,提出了开发高传质、长效修复材料,解决了该领域亟待解决的问题;低渗层修复药物不易影响,是另一个亟待解决的问题。本文提出了今后污染场地安全治理的发展方向。

2.2.1 基于场地修复材料的原位反应带技术

高传质/输送纳米材料具有较高的表面吸收能力和较强的化学反应能力,可以提高它对污染物的传质能力,并能在含水层中进行较长距离的迁移,产生更大的影响,从而实现了对污染物的高效脱除。高传质/传输纳米材料能很好地解决非水相和水溶性修补材料之间的极性差而导致的接触/传质/降解效果差;由于纳米粒子聚集而阻塞含水层介质的孔隙而造成的反应带效应范围较小,且由于纳米粒子在与靶污染物的反应之前失活,从而缩短了活性和时间。利用高传质/输送纳米物质,可以显著提高地下水对非水相流体污染的修复作用^[5]。

可控反应功能型缓释材料:该方法能有效地抑制缓释过程中的反应活性组分的缓释,减少其非选择性损失,长期溶解,保持一定浓度,实现对污染物的氧化。缓释物质能有效地解决因快速反应引起的大量沉积物堵塞地下介质和因地层不均匀引起的“优先流”而导致的氧化损耗和与天然有机化合物发生反应而导致的氧化剂利用率下降。研究结果显示,控制活性物质能够明显改善地下水的现场化学氧化修复技术,并可应用于非水相液污染非均匀含水层的现场修复。

2.2.2 针对非均质污染场地的原位修复技术

多相驱替技术在高渗介质中注入非牛顿流体,提高了替代流体参数的粘度和原位穿孔压,也因此减小了它们在高渗介质中的流量,使高渗介质和低渗介质之间形成“交叉流”,从而推动了驱替流体参数从高渗介质向低渗介质的转化,从而改善了驱替性能;注浆泡沫可以选择性的封堵高渗区域的水窜通道,并通过对液体流的方向控制,使波及容积进一步扩大,而在高压下和氮以泡驱是当前在油田中广泛使用的方法。对于石油化工污染的低渗流段的处理也有相当的参考价值。

2.2.3 多技术耦合-联用原位修复技术

当污染浓度达到某一水平时,修复效率将大幅降低,采用多项技术的结合,实现低成本、高效率的修复。从单一修复技术发展全面修复技术,已经成为一种在大型、复杂的环境中处理环境污染的有效手段。根据污染特征、修复目标、水文地质条件等因素,选择合适的修复工艺,并将多项技术结合起来,综合利用多种技术进行修复,可以有效地改善污染场地的修复效果。

3 石化场地地下水修复治理对策

由于石油化工企业的特点和水文地质条件的特殊性和复杂性,使得其污染程度在空间上有很大的差别,因此,采用大规模的高强度的修复方法并不切合实际,容易造成过多的修复和二次污染。因此,在石油化工污染场地进行地下水风险控制 and 修复的基础上,对其进行安全、有效的恢复,是解决这一问题的关键。根据污染等级和危险等级,采用不同的治理对策,以“高风险修复—低风险控制”为主,其中,利用修复技术对污染物进行降解控制指的是高风险修复;低风险控制是指利用源-径-汇进行风险控制^[4]。

根据污染程度、土地利用方式等因素进行分类,有助于建立污染治理系统。根据污染程度,将污染区域划分为重度污染区、中度污染区和轻度污染区 3 种类型,并以此为依据,进行地下水整治的策略分析。

因此,必须综合考虑污染特征、水文地质条件、环境影响等因素,对石油化工园区污染治理的难点进行筛选和处理。对于严重污染地区,采用总量削减、过程阻断等措施进行控制。对于中等污染地区,采用低成本、持续有效的治理技术,以减少污染浓度。对于轻度污染地区,利用了基于风险管理理论的自然衰减技术,实现了风险管理。同时针对石油化工现场的非水相流体污染物污染问题,还研究了利用增溶/增流技术,以促进低渗区非水相流体污染物的迅速排出,并防止修复

拖尾、反弹等作用;同时结合 MPE 工艺,对自由相和高浓度非水相污染物实现了高浓度的去除;利用原位的高速传质/传输的微纳米材料,进行了更有效的原位反应和修复工艺,并通过将其和常规的缓释式过硫酸钠结合,进行了更长时间的高效修复;并通过自然衰减工艺,实现了污染区域的长期风险管理。

4 结语

非水相液体污染物污染的疏水性、轻质非水相与重质非水相的综合污染,其迁移特征差异、重金属富集性等因素的存在,给重金属的准确定位和控制带来了困难;由于地层的非均质性、地表水-地下水的频繁交汇、水动力场的特殊性以及水化学场的复杂性,导致了污染物的迁移与扩散,使得现场修复工作更加困难;由于现场注入造成的地下水渗透能力减弱,修复过程中会产生二次污染,给场地地下水的安全修复带来一定的困难^[5]。

利用高传质/传输微纳米材料、可控反应功能性缓释材料,可显著改善对污染物质的传质、扩大反应区域的作用范围、降低氧化介质的非选择性损失,改善非水相中的液体污染物的修复效果;通过多相驱替技术,可以改善低渗区的驱替作用,加速污染物的排出与排出,从而有效地恢复不均匀含水层。

根据污染特征、水文地质条件、环境影响等因素,指出石油化工生产现场的污染控制难点,对污染等级进行了分区,并将其综合应用于石油化工污染场地的治理。重度污染区采用总量消减、过程阻断等手段进行治理,对于中度污染,采用低成本、持久、有效的修复技术,对轻度污染区域采用自然衰减的方式进行长期监测。

参考文献

- [1] 任黎明,秦冰,桑军强,等.石化污染场地地下水修复治理挑战与对策[J].石油炼制与化工,2021,52(4):119-126.
- [2] 谭海涛,刘涛,曹兴涛,等.石化场地土壤与地下水污染防治研究进展[J].应用化工,2020,49(8):2112-2115,2121.
- [3] 蔡子波.加油站场地调查及污染土壤和地下水修复方法研究[J].化工管理,2021(14):48-50.
- [4] 丁贞玉,张红振,马睿,等.浅层地下水苯污染修复技术探讨[J].环境保护科学,2015,41(4):33-37.
- [5] 宋权威,赵兴达,陈昌照,等.渗透反应格栅修复地下水石油类污染研究[J].油气田环境保护,2019,29(1):1-4.

作者简介:冯雯(1989—),女,汉族,四川南充人,硕士研究生,工程师,主要从事环境保护工作。