

地下水石油污染曝气治理技术研究

王志强^{1,2}, 武强², 邹祖光³, 陈红², 杨询昌³, 赵季初³

(1. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300132; 2. 中国矿业大学资源与安全工程学院, 北京 100083; 3. 山东省鲁北地质工程勘察院, 山东德州 253015)

摘要:在石油开采区现场考察了地下水石油污染曝气治理效果. 结果表明, 现场土壤地质条件对曝气气流分布影响很大, 气流分布并不与曝气井为轴对称, 曝气井左侧影响距离达 6 m, 右侧仅为 4 m; 经过 40 d 的连续曝气, 在气流分布密度大的区域, 石油去除率高达 70%, 而在气流分布稀疏的区域, 石油去除率只有 40%, 曝气影响区地下水石油平均去除率为 60%; 对曝气前后地下水中石油组分进行色质联机分析, 表明石油去除效果与石油组分及其性质有关, 挥发性高的石油组分容易挥发去除, 而挥发性低的石油组分难于挥发去除, 因此地下水石油污染曝气治理存在“拖尾效应”.

关键词:地下水; 石油污染; 曝气; 挥发性; 气流分布

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0754-07

Study on the Groundwater Petroleum Contaminant Remediation by Air Sparging

WANG Zhi-qiang^{1,2}, WU Qiang², ZOU Zu-guang³, CHEN Hong², YANG Xun-chang³, ZHAO Ji-chu³

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300132, China; 2. School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. Lubei Geological Engineering Investigation Institute, Dezhou, Shandong 253015, China)

Abstract: The groundwater petroleum contaminant remediation effect by air sparging was investigated in an oil field. The results show that the soil geological situation has great influence on the air distribution, and the shape of air distribution is not symmetrical to the air sparging (AS) well as axis. The influence distance in the left of AS well is 6 m, and only 4 m in the right. The petroleum removal rate can reach 70% in the zone with higher air saturation, but only 40% in the zone with lower air saturation, and the average petroleum removal rate reaches 60% in the influence zone for 40 days continuous air sparging. The petroleum components in groundwater were analyzed by GC/MS (gas chromatogram-mass spectrograph) before and after experiments, respectively. The results show that the petroleum removal rate has relationship with the components and their properties. The petroleum components with higher volatility are easily removed by volatilization, but those with lower volatility are difficult to remove, so a tailing effect of lingering residual contaminant exists when the air sparging technology is adopted to treat groundwater contaminated by petroleum products.

Key words: groundwater; petroleum contamination; air sparging; volatility; air distribution

地下水石油类有机污染问题越来越严重, 已成为世界各国普遍关注的焦点问题, 并引起了众多学者的广泛关注. 由于在石油开采、储存和运输等过程中, 都不同程度地存在含油污水的“跑、冒、滴、漏”等现象, 由此造成了一些地区相当严重的地下水石油污染问题(如山东淄博大武水源地等), 对当地居民的生活和生产构成了严重威胁^[1]. 据美国环保署(EPA)2000 年资料表明: 在美国有 280 000 个地下储油罐存在泄漏状态, 并且有 25% 直接造成地下水严重污染^[2]. 石油污染物种类繁多, 性质复杂, 油类化合物是污染范围广、危害程度大的工业污染物, 长期以来油类污染物一直受到人们的高度重视, 因此, 开展地下水石油类有机污染治理技术研究具有重要意义.

1 地下水曝气技术基本原理

地下水曝气(air sparging, AS)是通过向地下污

染含水层水位以下注入压缩空气产生气提(stripping)作用去除饱和区土壤和地下水中可挥发性(volatile organic components, VOCs)或半挥发性有机物(semi-volatile organic components, SVOCs)的 1 种有效原位修复技术^[3,4]. 该项技术与其它修复技术(抽出-处理、水力截获、化学氧化等)相比, 具有低成本、效率高和原位操作的显著优势. 因此, 虽然 AS 技术运用还不到 10 年, 其在 1982 ~ 1999 年美国地下水污染“超级基金”治理项目中所占的比例为 51%, 已经远远的超过了其它地下水原位修复技术^[5,6].

地下水曝气去除有机污染物的过程是一个多孔介质中多相流传质过程, 其机理主要是挥发作用^[7]. 而该过程又与空气在地下环境系统中的气流分布密

收稿日期: 2006-04-19; 修订日期: 2006-07-13

基金项目: 教育部重大科技基金项目(2004-295)

作者简介: 王志强(1967 ~), 男, 博士, 主要研究方向为城市水环境、水资源及水污染控制, E-mail: wzq.fy@163.com

切相关,气流分布又受到现场水文地质特性、曝气操作特性(曝气压力和流量)等因素影响.因此,地下水曝气去除饱和区土壤和地下水中有有机污染物效率的影响因素主要包括以下几个方面:目标治理区水文地质特性(土壤的渗透性和地层分布等)、地下水曝气操作特性(曝气深度、曝气压力和流量)、曝气方式和污染物的组成及其性质^[8,9].

2 试验现场概况与试验方法

2.1 试验现场概况

在山东滨州胜利油田石油开采区通过现场考察,选择了某油井附近地下水石油污染比较严重的野外现场,进行地下水石油污染曝气治理技术研究,考察了现场土壤地质特性对气流分布的影响和污染物组成及其性质对石油去除效果的影响.曝气试验现场在某一石油开采井东南方向 200 m 处,地下水埋深 2.0 m,含水层厚度 8.0 m,含水介质以粉细砂、细砂、粉砂为主,其间伴有粉质粘土,地表主要为粉土,土壤渗透率 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ m}^2$;试验现场曝气井深度为 5.0 m,曝气井管径为 $\phi 50 \text{ mm}$ 钢管,底端设置

0.5 m 长度花管为穿孔井屏,井屏开孔率为 30%,穿孔井屏位置处用粗砂回填 1.5 m 到 2.0 m,上部用粘土球封孔;试验现场钻孔取芯所得地层柱状图、各土层渗透率以及曝气井结构如图 1 所示.

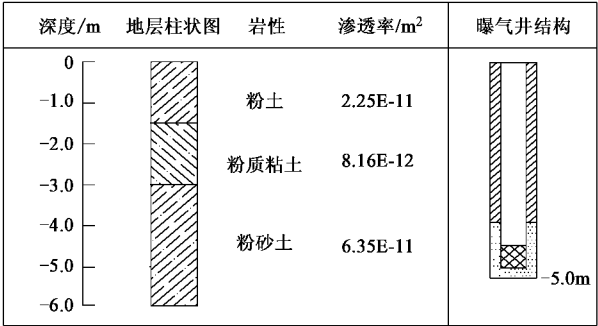


图 1 现场土壤地质岩性及曝气井结构

Fig.1 Geological permeability of field soil and structure of AS well

以曝气井($X:4\ 140\ 795 \text{ m}$, $Y:20\ 580\ 478 \text{ m}$)为中心,左右两侧分别布置 4 个检测井,各检测井与曝气井距离分别为 1.5 m、3.0 m、5.0 m 和 7.0 m;曝气井和检测井布置如图 2 所示.

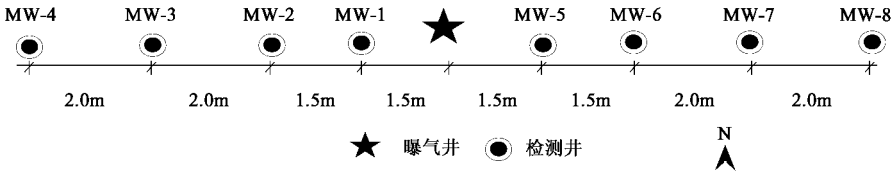


图 2 曝气井和检测井布置

Fig.2 Locations of AS well and monitoring wells

为检测不同深度的水质及气流分布,同一检测点设置 2 个不同深度分别为 -2.5 m 和 -4.5 m 的 PVC 硬质塑料管为检测井管,管直径 $\phi 32 \text{ mm}$,以使溶氧仪探头插入,管底端封闭,底部 0.5 m 长度设置开孔率为 30%的穿孔井屏,穿孔井屏位置用粗砂回填 1.0 m 到 1.2 m,2 个不同深度的穿孔井屏之间以 0.5 m 厚度的粘土隔离,以防水质混合,其后用压水机进行洗井,至水清砂净、水位有明显变动为止(水位波动幅度一般大于 0.5 m).

2.2 试验方法

利用空气压缩机(型号:W-0.9/1.25)在曝气压力 0.45 MPa、流量 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,采用间歇曝气方式,以 24 h 为运行周期(18 h 开,6 h 关),连续曝气 40 d;以溶氧仪探头插入检测井,检测不同深度地下水中溶解氧浓度变化以考察空气流线分布;在清华大学分析中心以气相色谱法(GC)分析地下水中石

油含量,以色-质联机法(GC/MS)对地下水中石油组分进行全系列分析以考察曝气前后地下水中石油各组分的含量变化.

3 结果与讨论

3.1 地下水中气流分布

地下水中污染物的去除主要是依靠气流的提升作用,因此地下水中气流分布对污染物的去除效果具有直接影响.地下水中溶解氧(dissolved oxygen)浓度的变化是由于地下水曝气的传质作用使水中的溶解氧浓度增加,溶解氧浓度变化的区域即为空气气流影响的区域,因此以该法考察地下水中气流分布更具有理论意义^[10,11].现场曝气系统运行 5 h 后将溶氧仪探头分别插入每个测点 2 个不同深度检测井底部,测定不同深度地下水溶解氧浓度,得到溶解氧浓度剖面等值线如图 3 所示.

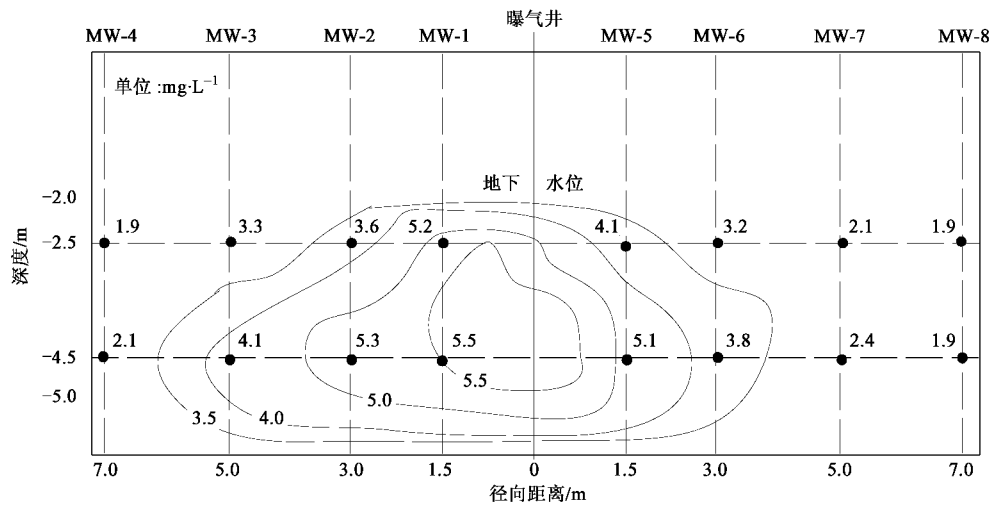


图3 溶解氧浓度剖面等值线

Fig.3 Section isoline of dissolved oxygen concentration

由图3可以看出空气由曝气井喷出后在饱和区中的分布形态.溶解氧浓度大的区域,表明介质渗透率较高,空气优先通过;相反,溶解氧浓度相对小的区域,介质渗透率较低,阻力也较大,空气则不易通过^[12].溶解氧浓度剖面等值线并不以曝气井为轴对称,说明含水层介质渗透率不均匀;空气流线分布表明在MW-1~MW-4线方向土壤渗透率较大,空气扩散到6.0 m范围,而在MW-5~MW-8线方向介质渗透率较小,空气仅扩散到4.0 m范围,但对于距离曝气井较远的MW-4和MW-8检测井所在处的地下水则基本没有影响,因为该2口检测井水中溶解氧浓度基本没有变化.另外,由于现场存在含水层介质分层现象,在-3.0 m以下土层为粉砂土层,其渗透率相对较大,空气运移阻力较小,空气在-3.0 m以下含水层中横向扩散范围比较大;在-1.5~-3.0 m的厚度存在1个粉质粘性土层,其渗透率相对较小,空气在该层运移阻力较大,空气在MW-1检测点附近大量积聚并突破介质阻力形成1个较大的空气优先流通道,在该点溶解氧浓度较大,并由地表水面上的空气泡可以观测到所形成较大的空气运移通道^[13].

3.2 地下水中石油去除效果

采用间歇曝气方式连续运行40 d,以气相色谱分析方法对与曝气井不同距离的各检测井地下水中石油含量随曝气时间变化进行检测分析,结果如图4所示.

图4为8个检测井地下水中石油含量和去除率随曝气时间的变化.由图4(a)可以看出,在曝气

运行到第5 d,地下水石油含量存在1个明显的升高现象,MW-1井-2.5 m和-4.5 m深度石油含量分别从0.45 mg/L和0.34 mg/L升高至0.51 mg/L和0.38 mg/L,之后随着曝气时间又逐渐下降,曝气40 d后下降到0.19 mg/L和0.10 mg/L,地下水中石油去除率分别为57%和70%.其原因为土壤颗粒中吸附的残余态石油组分在曝气作用下释放出来(检测表明-2.5 m和-4.5 m深度土壤石油含量分别从曝气前的15.2 mg/kg和8.5 mg/kg下降至曝气第5 d时的10.1 mg/kg和5.0 mg/kg),造成地下水中石油含量的明显升高,但随着曝气的连续运行,石油组分在曝气作用下通过挥发而去除,使水中石油含量又开始逐渐降低;-4.5 m深度石油去除率比-2.5 m深度石油去除率高出13%,其原因为-4.5 m空气流线分布密度较-2.5 m大.图4(b)为MW-2井不同深度石油含量和去除率随曝气时间的变化,与图4(a)基本类似,也表现为地下水石油含量在曝气初期出现升高现象,之后又随曝气时间逐渐下降,曝气试验结束后-2.5 m和-4.5 m深度石油去除率分别为44%和56%;图4(c)为MW-3井地下水中不同深度石油含量和去除率随曝气时间的变化,表明在曝气初期地下水也存在石油含量升高现象,随着曝气时间延长,石油含量又持续下降,但至曝气40 d结束后,-2.5 m和-4.5 m深度石油去除率仅为17%和30%;说明随着与曝气井径向距离的增加,空气流线分布密度减小,石油去除率逐渐下降;由图4(d)可以看出,距曝气井7.0 m处的MW-4井在-2.5 m深

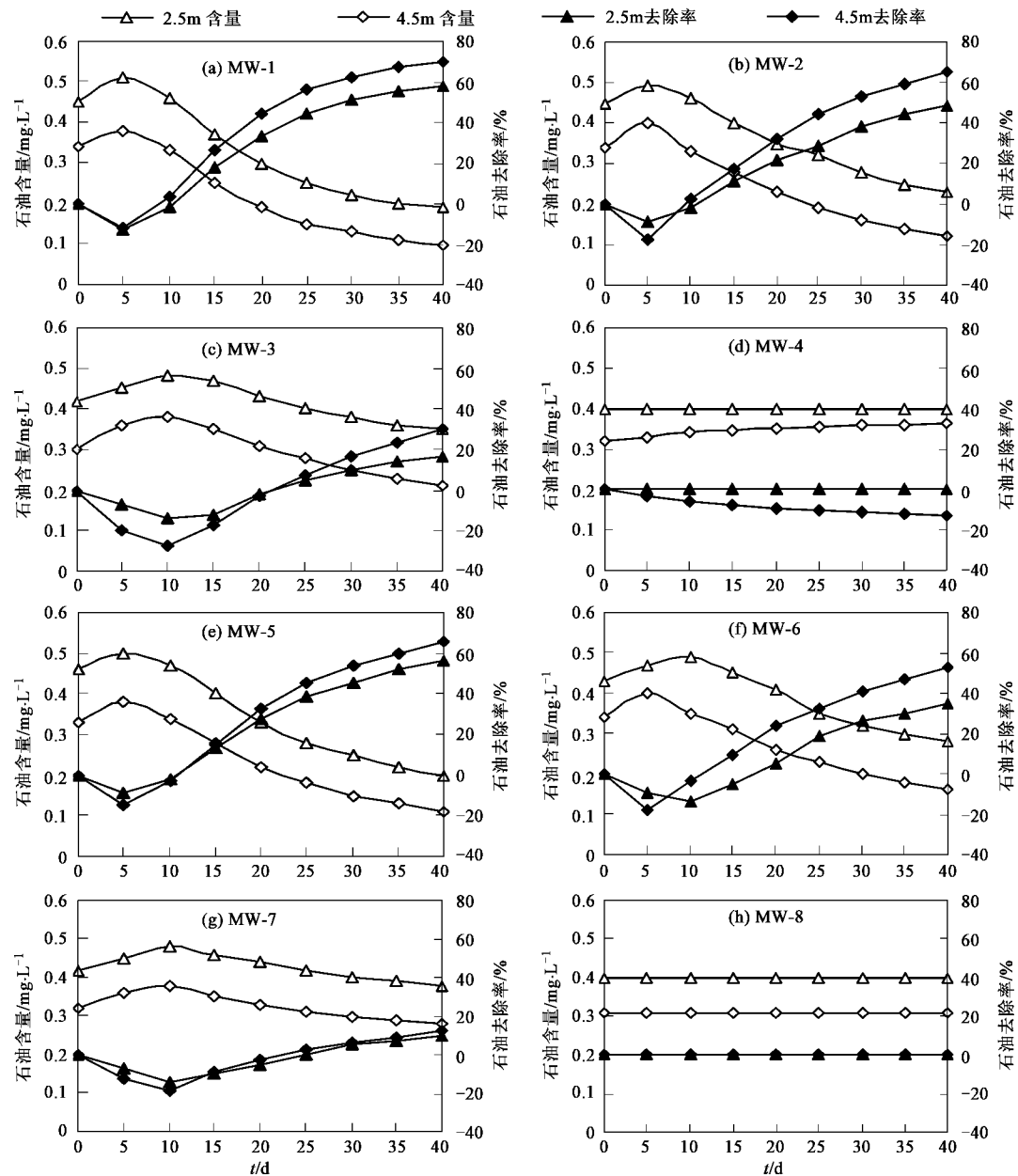


图 4 石油含量随曝气时间变化

Fig. 4 Change of petroleum concentration in groundwater with time

度地下水石油含量没有任何变化,说明 - 2.5 m 深度不受曝气影响或影响非常小,不足以引起地下水石油含量变化; - 4.5 m 深度地下水石油含量在曝气 40 d 后不下降反而升高,幅度达 - 13%,说明在 - 4.5 m 深度地下水中气流分布稀疏,引起了土壤颗粒吸附的石油组分向地下水的释放,释放量超过了石油从水中挥发去除的量,导致地下水石油含量的升高.由此可见,地下水曝气去污过程是石油组分由土壤中吸附的残余态解吸释放和地下水中挥发去除所组成的 1 个非平衡动态过程^[14].

图 4(e) ~ (h) 分别为 MW-5 ~ MW-8 检测井不同深度石油含量和去除率随曝气时间的变化,与图 4 (a) ~ (d) 变化相似, MW-5 ~ MW-7 检测井在曝气初期地下水石油含量均存在 1 个明显的升高现象,且随着曝气时间又逐渐下降,但与 MW-1 ~ MW-3 检测井地下水石油含量变化相比,变化幅度均较小,说明曝气井左右两侧土壤渗透率不同,曝气井左侧土壤渗透率大,空气流线分布密集,地下水中空气饱和度大,石油污染物和空气泡接触机会大,石油挥发去除率相应增大;在曝气井右侧,地下水中溶解氧浓度与

左侧相比减小,说明土壤渗透率小,空气流线分布稀疏,石油挥发去除率相应减小;MW-8 检测井不同深度石油含量和去除率随曝气时间均无任何变化,说明曝气作用对该距离地下水石油去除没有影响.

3.3 石油组成及其性质对曝气效果的影响

石油主要是由烃类物质组成的 1 种复杂混合物,其主要组分是烃类(烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃),其次是数量不多的非烃组分(含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、胶质和沥青质)^[15]. 一些低沸点的石油制品(汽油)容易挥发,相反,一些高粘度高沸点的石油组分(润滑油)则不易挥发^[16];亨利系数是影响馏分在气相/液相间分配的最重要因子,它

定量描述了液相馏分转为气相馏分的相对趋势^[17];应用曝气技术对地下水有机污染进行修复时,如果石油组分的亨利系数高于 1.0 (Pa·m³)/mol,则认为它是可挥发去除的,适合用地下水曝气技术去除^[18,19].

曝气技术去除地下水中石油污染物的主要机理是挥发作用,石油污染物的组分不同,其挥发性不同,石油污染物的去除效果相差很大.本次现场曝气试验发现在曝气初期地下水中石油含量出现增高现象,并且不同距离和深度石油去除效果不同,为考察石油组分对曝气治理效果的影响,本研究对曝气前后地下水中石油组分进行色质联机分析,结果如图 5 和图 6 所示.

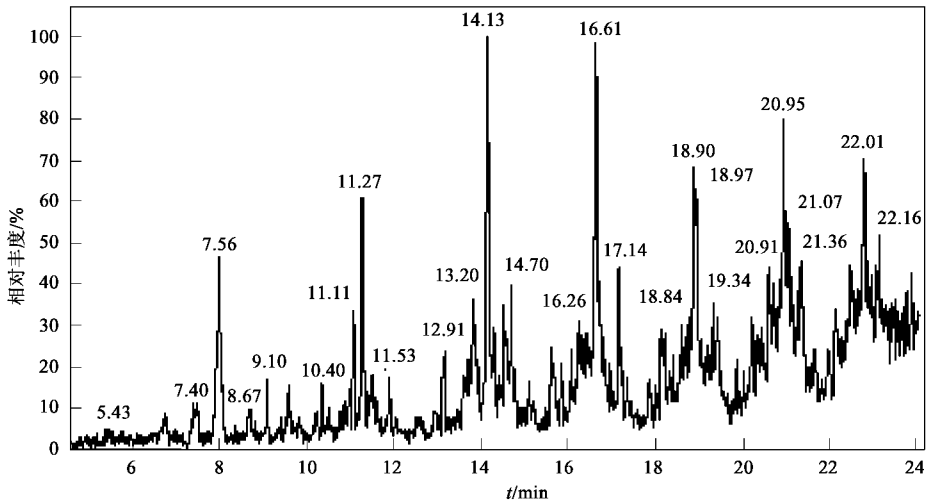


图 5 曝气试验前地下水中石油组分色谱图

Fig.5 GC/MS result of petroleum component in groundwater before AS

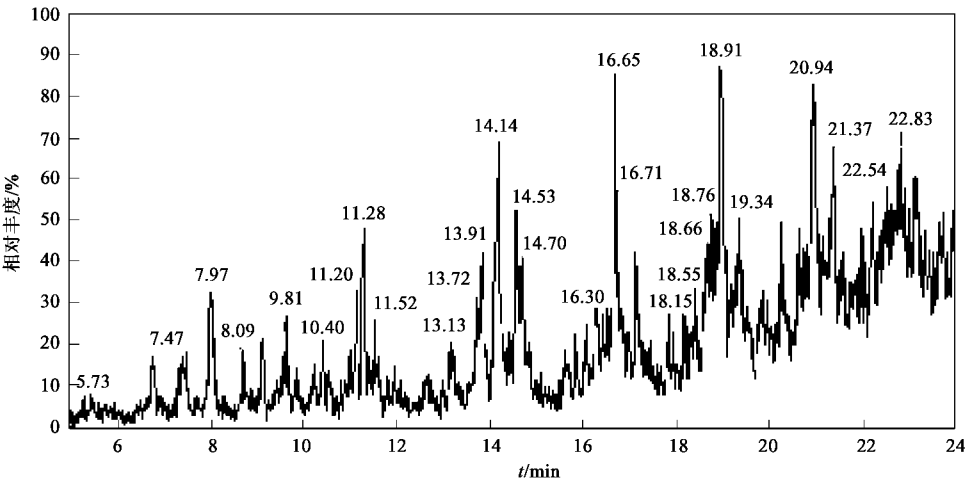


图 6 曝气试验后地下水中石油组分色谱图

Fig.6 GC/MS result of petroleum component in groundwater after AS

图 5 和图 6 所示为现场曝气试验前后地下水中石油组分的色质谱图,纵坐标为相对丰度,横坐标为停留时间,该图所反映的试验前后各组分相对峰高

即为各石油组分所占总含量的质量分数,由色质联机分析结果可以分析出各石油组分及其相对含量,如表 1 所示.

表 1 试验前后各石油组分质量分数

Table 1 Abundance rate of petroleum components

石油组分	亨利系数 $/(Pa \cdot m^3) \cdot mol^{-1}$	初始时刻 /min	终点时刻 /min	试验前质量分数 /%	试验后质量分数 /%
二甲苯	606	7.47	7.56	44.5	12.0
乙苯	804	11.24	11.34	30.3	11.2
正戊烷	11.5	14.03	14.27	5.6	12.5
正辛烷	33.6	16.02	16.85	8.7	17.4
十三烷	4.31	18.81	18.97	6.4	13.4
十六烷	0.126	20.84	21.08	8.5	18.3
二十烷	0.035 8	22.01	22.83	6.0	15.2

根据曝气试验前后地下水中石油总量与其各组分相对含量,可以计算出石油各组分去除质量百分率,如图 7 所示.二甲苯和乙苯属于苯系物,其亨利系数较高,挥发性也比较高,去除率最高,分别为 98%和 95%.烷烃类石油组分随着组分中碳原子数的增加,组分的亨利系数逐渐减小,其去除率逐渐下降^[20];正戊烷和正辛烷为 C₁₀ 以下的油品组分,均属于轻质汽油,亨利系数分别为 33.6 (Pa·m³)/mol 和 11.5 (Pa·m³)/mol,挥发性较大,其去除率达 80%和 65%;十三烷和十六烷分别属于煤油和柴油,亨利系数为 4.31 (Pa·m³)/mol 和 0.126 (Pa·m³)/mol,挥发性较小,其去除率也相应减小,分别为 15%和 7%;二十烷属于重质油,密度最大,亨利系数 0.035 8 (Pa·m³)/mol,曝气试验结束后,地下水中含量不但没有减小,反而增加 25%.

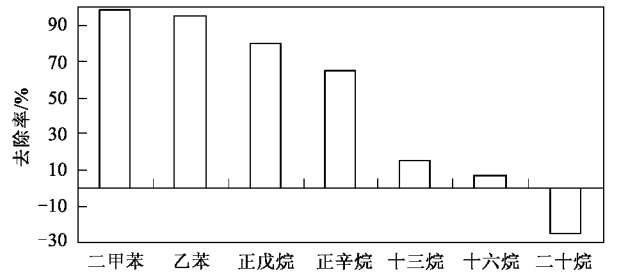


图 7 石油组分去除率

Fig.7 Removal rate of petroleum components

试验现场地下水中石油组分以轻油含量较高,土壤中所吸附的石油组分在曝气作用下,释放出来进入地下水中,导致水中的石油含量增高,但随着曝气的进行,地下水中石油组分会通过挥发作用去除,

因此地下水中石油总量呈下降趋势;但由于石油烃随碳原子数的增加,挥发性下降,去除速率缓慢^[21],因此地下水石油污染曝气治理存在“拖尾效应”.

4 结论

(1)在地下水曝气过程中,土壤渗透性和土壤地质分层对气流分布影响很大;气流分布并不以曝气井为轴对称,在土壤渗透率大的一侧扩散范围大,气流分布密度也大;曝气影响半径可以达到 5.0 m 以上;对于土壤地质分层,在粉质粘土层下边的粉砂土层气流扩散范围比较大,而在其上部的粉质粘土层,扩散范围较小.

(2)经过 40 d 的连续曝气,在气流分布密度大的区域,石油去除率高达 70%,而在气流分布稀疏的区域,石油去除率只有 40%,曝气影响区地下水石油平均去除率为 60%,地下水石油污染曝气治理效果显著.

(3)在曝气初期地下水中石油含量出现增高现象,其原因为饱和和土壤所吸附的石油组分在曝气作用下释放出来进入地下水相的缘故,但随着曝气时间的延长,地下水中石油含量会逐渐下降.

(4)地下水石油污染曝气治理效果与石油组分及其性质有关,对于挥发性高的石油组分,容易通过曝气作用挥发去除,而对于挥发性小的石油组分则去除效率不高;对于挥发性很差的重油组分,在地下水中的含量会出现不降反升现象.

参考文献:

[1] 陈余道,朱学愚,刘建立,等. 淄博市乙烯厂区包气带中石油物质的分布特征及归宿[J]. 南京大学学报,1998, 34(3): 371 ~ 375.

- [2] Rivett M O, Petts J, Butler B, *et al.* Remediation of contaminated land and groundwater: experience in England and Wales[J]. *Journal of Water Science and Technology*, 2000, **159**: 251 ~ 268.
- [3] Paul C Johnson, Richard L Johnson, Cristin L Bruce. Advance in in-situ air sparging/bio-sparging[J]. *Journal of Bioremediation*, 2001, **5**: 251 ~ 266.
- [4] David H Bass, Nicholas A Hastings, Richard A Brown. Performance of air sparging system: a review of case studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **72**: 101 ~ 119.
- [5] Clark L. Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in situ technology [J]. *Journal of Environmental Pollution*, 1996, **94**: 101 ~ 102.
- [6] Younger P L. Groundwater and subsurface remediation: research strategies for in-situ technology[J]. *Journal of Hydrology*, 1997, **192**: 383 ~ 386.
- [7] Washington Braid, Say Kee Ong. Modeling of air sparging of VOC-contaminated soil columns [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, **41**: 385 ~ 402.
- [8] Reddy K R, Adams J A. Effects of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2001, **127**: 234 ~ 247.
- [9] Benner Michael L, Mohtar Rabi H, Lee Linda S. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **95**: 305 ~ 329.
- [10] Tomlinson D W, Thomson N R. Air distribution in the Borden aquifer during in situ air sparging[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **67**: 113 ~ 132.
- [11] Thomson N R, Johnson R L. Air distribution during in situ air sparging: an overview of mathematical modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **72**: 265 ~ 282.
- [12] Bruce C L, Amerson I L, Johnson P C, *et al.* Use of an SF₆-based diagnostic tool for assessing air distribution and oxygen transfer rates during IAS operation[J]. *Journal of Bioremediation*, 2001, **5**: 337 ~ 347.
- [13] 王志强. 地下水石油污染曝气治理理论与技术研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2006. 58 ~ 60.
- [14] Rebin Semer, Krishna R Reddy. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **57**: 209 ~ 230.
- [15] 梁汉昌. 石油化工分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 78 ~ 95.
- [16] Reddy K R, Zhou J, Kosgi S, *et al.* A review of in-situ air sparging for the remediation of VOC-contaminated saturated soils and groundwater [J]. *Journal of Groundwater Monitoring and Remediation*, 1995, **12**: 97 ~ 118.
- [17] Jennifer S Berkey, Thomas E Lachmar, William J Doucette, *et al.* Tracer studies for evaluation of in situ air sparging and in-well aeration system performance at a gasoline-contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **B98**: 127 ~ 144.
- [18] Johnston C D, Rayner J L, Briegel D. Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, Western Australia[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, **59**: 87 ~ 111.
- [19] Kirtland Brian C, Aelion C Marjorie. Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, **41**: 367 ~ 383.
- [20] Farhad Nadim, George E Hoag, Shili Liu, *et al.* Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, **26**: 169 ~ 178.
- [21] Barbara L Hall, Thomas E Lachmar, R Ryan Dupont. Field monitoring and performance evaluation of an in-situ air sparging system at a gasoline-contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **B74**: 165 ~ 186.