

石油污染场地土壤修复技术及工程化应用

刘五星^{1,2}, 骆永明^{1,2,3*}, 王殿玺⁴

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

2 中国科学院研究生院, 北京 100049, 3 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003

4 察哈尔右翼后旗环境保护局, 内蒙古 白音察干 012400)

摘要: 在分析当前我国土壤受石油污染的状况基础上, 介绍目前修复石油污染场地土壤的技术, 包括物理修复、化学修复和生物修复等。并对各种技术的修复原理、研究进展、优缺点及其发展趋势进行了综述, 结合我国的研究现状与工作基础对该领域今后的研究方向与重点进行了展望。

关键词: 石油污染; 土壤; 修复技术

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2011)03-0047-05

Advances and Prospects in Remediation Technology and Large-scale Applications for Petroleum Contaminated Soil

LU Wuxing^{1,2}, LUO Yongming^{1,2,3*}, WANG Dianxi⁴

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of

Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049,

China; 3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China;

4 Qahar Right Wing Rear Banner Environmental Protection Agency, Bayanqagan, Inner Mongolia, 012400 China)

Abstract On the analysis of current Chinese situation of petroleum-contaminated soil, some methods for remediation technologies of the contaminated field were presented such as physical, chemical remediation and bioremediation, etc. The research direction and key research work were prospected according to technical principles of the methods, advantages and disadvantages of each remediation technology, developing trend and research work in the field of China.

Key words Petroleum contamination; Soil Remediation technology

我国自 1978 年原油年产量突破 1 亿 t 大关而成为世界十大产油国之一以来, 勘探开发的油气田和油气藏已有 400 多个, 分布在全国 25 个省、市、自治区, 油田区工作范围近 20 万 km²。据国家统计局公布的 2009 年环境统计数据, 我国石油开采及加工相关行业企业工业固体废物产生量为 3 169 万 t, 其中危险废物 143 万 t^[1]; 另据文献报道^[2], 平均作业一口井残留在地面的落地油约 1 t。目前, 我国石油企业每年产生落地油约 700 万 t。刘五星等^[3]通过现场调查我国几个主要油田发现, 部分油田区土壤受石油污染相当严重, 其中在油井周围 100 m 范围内所采集的绝大多数土样中

油含量远高于临界值。据测算, 每口井的落地原油辐射半径为 20 m ~ 40 m, 并且会因雨水冲刷而导致污染面积不断扩大^[4]。受石油污染的土壤中油类物质主要集中于 0 cm ~ 40 cm 土层中, 含油率随深度的增加呈减少趋势。石油污染会严重影响土地的使用功能, 引起土壤结构与性质改变、微生物

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41001182); 环境保护公益性行业科研专项基金资助项目 (201009015); 国家环境保护公益性基金资助项目 (2010467016)

作者简介: 刘五星 (1975-), 男, 湖北监利人, 博士, 从事环境微生物与生物修复方面的研究工作。

* 通讯作者: 骆永明 E-mail: ymluo@issas.ac.cn

群落变化、土壤酶活性降低、植被破坏和生态变异,并导致农作物代谢过程紊乱、水体污染严重等环境问题。石油污染物中对人体健康影响较大的物质主要是 BTEX,即苯、甲苯、乙基苯和二甲基苯及多环芳烃类物质。如果较长时间接触较高浓度这类物质,会引起恶心、头疼、眩晕等症状^[5]。而多环芳烃对人及动物的毒性更大,该类物质可通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人或动物体内,影响其肝、肾等器官的正常功能,甚至引起癌变^[6]。

与国外油田相比,我国油田开发与城市建设密不可分、相互交错,使油田土壤污染对生态、水环境和人体健康的影响问题显得更为敏感和突出。目前,石油污染场地严重影响了我我国油田区的经济发展、生态环境和农业生产,成为当地社会、经济和环境协调发展的主要制约因素。因此,油田区石油污染场地土壤修复已经成为我国当前环境领域研究的焦点和亟待解决的重大环境问题之一。现综述国内外石油污染土壤修复技术及工程化方面的应用,并在结合国内外发展现状、分析国内外技术差距基础上,展望未来几年我国石油污染场地土壤修复的主要研究方向。

1 石油污染场地土壤修复技术研究概况

当今全球为保障石油战略开发行业的可持续发展,在各国政府的强力支持下,油田区石油污染土壤修复技术发展较快,技术创新点较多。同时,油田区严格的环境保护政策也刺激了市场的技术需求,对该领域的技术提升起到了极大的推动作用。目前,石油污染场地土壤的修复研究已经从过去微生物降解菌的筛选、降解条件的优化、实验室模拟与现场中试研究,向专用修复菌剂开发与生产、场地原位修复工程、生物泥浆反应器与生物堆制发酵等规模化、专业化方向发展。

目前,欧美国家已有多家国际化专业公司,如 Krabel EXMCO International Inc 和 OIL GATOR International 等,在生物修复材料方面实现了石油修复菌剂的规模化生产与应用。在工程设计方面,形成了基于场地污染土壤风险评估的工程设计规范和专家决策支持系统,并拥有大量成功的应用案例。

2 石油污染场地修复技术

根据修复原理,石油污染的修复技术目前主要

有物理、化学、生物 3 种修复技术。根据修复地点,又分为原位修复和异位修复。生物修复由于有不会造成二次污染、费用低、原位降解污染物等优点,是一种极有前途的环境技术。因此,以生物方法为主体、组合其他方法的联合修复技术已成为石油污染场地土壤修复的主流发展方向。

2.1 物理修复技术

物理修复是指以物理手段为主的客土法、焚烧法、物理分离法、溶液淋洗法、固化稳定法、热脱附法及电动法等污染治理技术。其中前几种方法是早期的石油污染土壤治理技术,虽然可以取得一定的修复效果,但投资巨大,污染物消除不彻底,潜在危险性较大,已逐渐被淘汰。取而代之的是热脱附法、电动修复等一批技术经济可行的新工艺。

2.1.1 热脱附法

热脱附法是利用热能将土壤、污泥或底泥中的有害物质转变成气体形态,再利用空气污染控制设备将气体予以收集处理。其中粉尘与有害气体被分离出来并且进行安全的最终处置,干净的土壤则可回送原地。尤其是采用微波技术后,辐射能可以穿透土壤,使水和有机污染物变成气体从土壤中排出,净化效率较高。

2.1.2 电动修复

电动修复是 20 世纪 90 年代后才得到重视和发展的新兴土壤修复技术。美、德、英、日等国家相继开展了大量关于电动修复方面的基础和应用研究。在基础研究方面,就电动过程及其机理、模型建立、池体设计等方面开展了系列探索性工作。同时,开始着手尝试新组合方法,如生物-电动组合技术(Bio-EK),超分子化学-电动技术(SMH-EK)等。还有利用协同效应的衍生和组合方法,如循环强化电动技术(CEEK)^[7]和氧化-电动强化技术(EK-Fenton)等^[8],通过协同作用来提高处理效率,降低处理成本。

2.2 化学修复技术

化学修复主要包括溶液淋洗萃取法、光催化氧化法和化学氧化法等。相对于其他污染土壤修复技术,化学修复技术发展较早,也相对成熟。但其修复过程可能严重影响土壤的物理结构和生物学活性,技术成本较高,容易产生二次污染。到目前为止,化学修复技术只适宜在特定的情况下使用。

2.2.1 淋洗萃取法

该方法是通过选取合适的有机溶剂或表面活

性剂,利用“相似相溶”原理,对石油污染土壤中的石油类成分进行分离,然后再利用蒸馏技术将油从萃取液中回收的技术。由于萃取(淋洗)剂用量较大,在使用过程中有一定的损失,再加上价格昂贵,因此高效土壤淋洗萃取复合溶剂筛选与污染土壤淋洗萃取溶剂回收循环利用是该技术的核心。

2.2.2 光催化氧化法

光催化氧化法是利用半导体材料(如 TiO_2)为催化剂,在紫外光照射下,产生具有很强反应活性的自由基氧化有机污染物,最终将有机物氧化为 CO_2 、 H_2O 和其他无机物质的一种化学方法。该方法包括光解和光催化降解,是一项新兴的深度氧化处理技术。光解可分为直接和间接两种方式,前者使有机化合物发生化学键断裂或结构重排,后者则是由其他化合物吸收光子,诱导污染物发生降解反应。

2.2.3 氧化-还原法

氧化还原法是通过投加氧化-还原药剂并优化环境条件,加速有机污染物降解的一种方法。2010年, Lu 等^[9]利用 H_2O_2 和 Fe^{3+} -EDTA 复合体,通过泥浆法对石油污染土壤进行处理使土壤中油质量比由 14 800 mg/kg 降低到 2 300 mg/kg 获得了非常理想的修复效果。

2.3 生物修复技术

生物修复是利用生物的生长代谢过程对有机污染物进行降解转化的方法,具有安全可靠、修复成本低的特点。石油污染场地土壤生物修复的基础研究始于 20 世纪 70 年代,工程实践始于 20 世纪 80 年代。在欧美等发达国家,目前已形成了比较完善的技术体系,包括关键工艺、修复剂、配套设备等核心技术系统和指标评价、工程软件、风险评估等支撑技术系统。生物修复作为土壤污染治理技术发展过程中的一个里程碑,已得到世界各国环保部门的认可。

2.3.1 微生物修复技术

作为石油污染土壤生物修复领域的研究热点和重点,微生物修复理论比较系统,技术比较成熟。一些先进的工艺、菌剂已陆续应用到工程实践中。石油污染土壤的微生物修复主要包括原位、异位两大技术类型。两者都是以石油烃为碳源,利用微生物的代谢过程,降解石油类污染物。但前者比较强调修复过程中的自然过程属性,注重各种生态因子的优化,而后者更强调修复过程中的工程设计,注

重工艺参数的协同调控。

石油污染土壤微生物修复的核心技术是高效降解菌株的筛选和功能菌剂的制备。到目前为止,已查明能降解石油中各种烃类的微生物共约 100 余属、200 多种,其分属于细菌、放线菌、霉菌、酵母以至藻类。土壤中最常见的石油降解细菌群数由高到低分别为:假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、节杆菌 (*Arthrobacter*)、产碱杆菌属 (*Alcaligenes*)、棒状杆菌属 (*Corynebacterium*)、黄杆菌属 (*Flavobacterium*)、无色菌属 (*Achromobacter*)、微球菌属 (*Micrococcus*)、诺卡氏菌属 (*Nocardia*) 和分支杆菌属 (*Mycobacterium*)。在美、加、日、荷等发达国家,石油污染土壤的微生物修复目前已经实现了规模化、工程化应用。1989 年, EXXON 公司发生 5 万 t 原油泄漏事故,阿拉斯加 1 668 km 的海岸受到严重污染,美国 EPA 启动了应急预案,采用高效微生物菌剂,完成了石油污染土壤的原位修复。20 世纪 90 年代,日本也采用原位修复技术,成功修复了遭受俄罗斯油轮泄漏污染的 Nakhodka 长达 1 200 km 海岸线^[10]。在异位修复方面, Liu 等^[11]通过添加有机肥、调理剂、接种烃降解菌,以及搭建温室等方式对某油田的含油污泥进行了大规模的预制床生物修复。结果表明,经过 230 d 的修复,不同修复处理油泥中的油和脂含量降低程度为 27.5% ~ 46.3%,而在对照中仅为 15.1%。

石油污染土壤微生物修复的另一个关键技术是生物表面活性剂的应用。生物表面活性剂能够显著降低表面张力,促进石油解吸附并在土壤孔隙中流动,可以显著提高不溶性石油组分的生物可利用性,提高生物降解效率。因此,采用生物表面活性剂增溶的生物修复技术越来越多地应用于石油污染土壤修复工程中,显示了良好的应用前景。

2.3.2 植物修复技术

从 20 世纪 80 年代以来,植物修复技术已经成为石油污染土壤修复领域的研究热点,并开始进入产业化初期阶段。美国、意大利、荷兰和澳大利亚等发达国家已经研究、开发了一系列植物修复技术。到目前为止,国际上已报道能促进石油类污染物(包括多环芳烃)降解的植物有 40 多种,如杨树、柳树、松树、冰草、苜蓿和鸚鹑毛等。 Liu 等^[12]通过栽种不同的植物及施加氮磷肥料对经过含油污泥污染的面积达 2 400 m^2 场地进行了植物修复研究。结果表明,高羊毛、苜蓿与大豆等 3 种植物

能够显著促进油泥中油的降解。其中栽种大豆处理的修复效率最高, 该处理中的含油量经过 120 d 的修复后降低 34.2%。

2.3.3 植物-微生物联合修复技术

有研究表明植物根际微生物在数量和种类上都与根际以外的微生物不同。根际微生物数量常比根以外的微生物数量高几倍至几十倍, 个别的细菌群可高达上千倍(平板计数)。植物根系对土壤微生物的促进作用, 一方面是因为植物根系为微生物提供生存场所, 并可转移氧气使根区的好氧作用正常进行; 另一方面是根系分泌物可以为微生物提供大量营养, 从而刺激根际各种菌群的生长繁殖, 增强降解作用。根际微生物以细菌为主, 并且以革兰氏阴性菌占优势。常见的有假单胞菌、黄杆菌、产碱杆菌、节杆菌和色杆菌等, 而这些细菌中的很多种类具有烃降解能力。近几年, 很多研究者进行了植物-微生物联合修复有机污染土壤研究, 取得了较好的治理效果。

例如, Gurska 等 (2009) 针对炼油厂污泥长期不合理处置引起的石油污染场地, 进行植物根际促生菌 (PGPR) 强化植物修复。发现经 PGPR 处置可明显促进修复植物高羊茅、黑麦草等的生长, PGPR 处理的植物根系明显较非处理发达, 结果 1 年的修复处理植物-微生物联合修复使土壤中的石油烃 (TPH) 含量降低 50%, 而植物处理仅为 20%^[13]。尽管如此, 由于石油类污染物组成复杂, 土壤又存在显著的异质性, 因此现有的植物-微生物联合修复技术还有待完善, 仍需进一步筛选和优化抗逆性植物及匹配的微生物菌剂, 获取联合修复的最适生态条件, 完善相应的管理措施。但从技术发展趋势看, 植物-微生物联合技术已逐渐成为一种发展前景广阔的原位生态修复模式。

2.4 联合修复技术

石油是烷烃、芳烃、环烷烃及含氮、硫、氧等非烃类组分的混合物, 其中多环、杂环芳烃以及胶质、沥青质等组分生物降解性较差。石油的组成特征决定了修复的难度和复杂性。因此, 采用联合技术可以获得更高的修复效率。目前研究和应用的联合修复技术主要有化学-植物、化学-微生物、物理-生物等组合类型。

2.4.1 光降解-生物联合修复技术

应用光降解-生物联合模式可以大大增加石油污染物的去除效率。光降解的主要对象是石油

污染物中的芳烃部分, 而多环芳烃 (PAHs) 又是石油中难生物降解组分, 在生物修复中采用光补偿修复方式可强化石油中 PAHs 的降解过程。Guieysse 等^[14]研究了紫外和生物联合对 PAHs 降解的影响, 发现除了蒽以外 4 环~5 环的 PAHs 总是先被降解, 紫外处理优先作用于高分子 PAHs, 因此为微生物的降解提供了一个很好的补充。

2.4.2 化学增溶-生物联合修复技术

在利用生物修复石油污染的土壤时面临的主要问题有石油难溶于水, 单纯的石油降解菌难以与之接触从而造成修复率低。化学增溶-生物联合技术是基于各种化学溶剂、表面活性剂的增溶作用, 将有机污染物从土壤颗粒表面脱附, 改善有机污染物的生物可利用性, 提高生物修复效率。该联合方法适合于难溶有机组分的生物降解, 是目前较具开发潜力的污染土壤修复方法之一。在该联合修复技术中, 有机污染物的脱附、溶解是前提, 生物体的利用、降解是关键。但由于常规化学表面活性剂可能产生二次污染, 因此急需开发特异性强、高效、低毒、不污染环境以及生产低成本的生物表面活性剂。如 Harvey 等^[15]将铜绿假单胞菌产生的海藻糖脂, 加入 Exxon Valdez 号油轮在阿拉斯加威廉王子海湾造成的原油泄漏污染的海水中, 大大提高了原油的降解速度。

2.4.3 电动力学-微生物联合修复技术

电动强化生物修复技术主要是利用电场在土壤中辅助营养物质和具有降解石油能力的微生物输送和扩散^[16]。电动力学-微生物联合技术可以在不破坏土壤环境的前提下, 显著减少营养物质的投加量, 提高修复效率, 降低修复成本, 但目前该技术还处于实验室研究阶段。

3 修复技术展望

3.1 环境友好的污染场地生物修复技术

针对中低浓度石油污染场地, 利用太阳能和高效专性微生物、植物资源的生物修复和基于监测的综合土壤生态功能的自然修复, 将是石油污染场地土壤修复技术研发的主要方向。主要研究内容包括针对石油污染场地中污染物特征, 筛选高效降解菌, 具有增溶作用表面活性剂产生菌, 建立石油类污染物解吸、降解等协同技术。并在研究外加石油降解菌同土著微生物的竞争机制和引进微生物的退化原因基础上, 探讨引进微生物同土著微生物稳

定共存的环境条件。筛选抗油性、根系发达、适应油田区盐碱土等环境条件的功能植物。通过深入研究植物与微生物协同修复原理,优化微生物、植物的营养供应,研制与微生物-植物协同作用相匹配的营养调控技术。

3.2 物化-生物联合修复技术

针对油田联合站的沉降罐底泥、含油污水处理设施产生的油泥及油田区高浓度石油污染场地土壤等高含油污染场地,根据土壤固体颗粒表面石油吸附与解吸的动力学规律,在修复污染场地的同时实现原油资源回收。研究内容为开发环境友好的化学和生物表面活性剂的脱附制剂,研发石油污染物高效物化脱附、分解工艺,优化重组组分石油污染物生物降解条件等,最终形成经济、高效处理高浓度污染土壤(油泥)物化-生物联合修复技术。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国国家统计局. 各行业工业固体废物产生和排放情况(2009年)[EB/OL]. [2011-03-29]. http://www.stats.gov.cn/tjsj/qtsj/hjtjzl/hjtjzj2009/t20101202_402687245.htm.

[2] 毛丽华. 石油污染土壤生物通风堆肥修复研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.

[3] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生物修复研究进展[J]. 土壤, 2006, 38(5): 634-639.

[4] 王久瑞, 田永彬, 陈雷, 等. 油田开发区域草原生态演变规律及保护对策[J]. 油气田环境保护, 2002, 12(2): 362-368.

[5] 夏永明, 孙良康. 石油储运过程环境污染控制[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.

[6] 依兹麦罗夫. 环境中常见污染物[M]. 2辑. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[7] CHANG JH, LIAO Y C. The effect of critical operational parameters on the circulation enhanced electrokinetics [J]. Jour-

nal of Hazardous Materials 2006(129): 186-193.

[8] YANG G C, LU C Y. Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process [J]. Journal of Hazardous Materials 2001, 85(3): 317-331.

[9] LU M, ZHONG Z Z, QIAO W, et al. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials 2010, 179(1): 604-611.

[10] TSUTSUMI H, KONO M, TAKAI K, et al. Bioremediation on the shore after an oil spill from the Nakhodka in the Sea of Japan. III. Field test of a bioremediation agent with microbiological cultures for the treatment of an oil spill [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(4): 320-324.

[11] LU W X, LUO Y M, TENG Y, et al. Prepared bed bioremediation of oily sludge in an oilfield in northern China [J]. Journal of Hazardous Materials 2009, 161(1): 479-484.

[12] LU W X, LUO Y M, TENG Y, et al. Phytoremediation of oilfield sludge after prepared bed bioremediation treatment [J]. International Journal of Phytoremediation, 2010(12): 268-278.

[13] JOLANTA G, WANG W X, KAREN E G, et al. Three year field test of a plant growth promoting rhizobacteria enhanced phytoremediation system at a land farm for treatment of hydrocarbon waste [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(12): 4472-4479.

[14] GUIEYSSSE B, VIKLUND G, TOES A C, et al. Combine UV-biological degradation of PAHs [J]. Chemosphere, 2004(55): 1493-1499.

[15] HARVEY S, ELASHI J, VALDES J J, et al. Enhanced removal of Exxon Valdez spilled oil from Alaskan gravel by an amphoteric surfactant [J]. Nature Biotechnology, 1990, 8(3): 228-230.

[16] MARKS R E, ACAR Y B, GALE R J. In situ remediation of contaminated soils containing hazardous mixed wastes by bioelectrokinetic remediation and other competitive technologies. In: Remediation of hazardous waste contaminated soils [M]. New York: Marcel Dekker, 1994: 405-427.

• 简讯 •

英国宣布温室气体减排远期目标

国际在线消息 英国政府 17 日公布了温室气体排放减排远期目标,英国也成为世界上第一个就 2020 年之后减排目标做出法律规定的国家。

英国能源大臣胡恩当天宣布,这是联合政府公布的第四份“碳预算”方案。方案规定,到 2025 年为止,英国将把温室气体排放减少到 1990 年水平的一半,2030 年实现法定减排量的 60%,2050 年达到 80%。胡恩说,英国将推动欧盟国家制定在 2020 年减排 30% 的目标,并且制定 2020 年之后幅度更大的减排目标。

有关减排目标是英国政府气候变化委员会制定的。据悉,英国政府在今年年底将公布针对能源集约型企业电力成本的一揽子措施,帮助他们实现向低碳型经济转型。

气候变化委员会首席执行官肯尼迪对政府的决定表示欢迎,认为这有助于人们做出正确的投资选择,最大程度实现长期增长,减少对进口化石能源的依赖。

摘自 www.jsh.gov.cn 2011-05-20