

# 稠油污染土壤的臭氧预处理研究

刘婉婷<sup>1,2</sup>, 郭书海<sup>1</sup>, 李凤梅<sup>1</sup>, 李 刚<sup>1,2</sup>, 徐 燕<sup>3</sup>

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 东北农业大学, 黑龙江 哈尔滨 150030)

**摘 要:**采用蛭石模拟土壤,研究稠油污染土壤的臭氧预处理工艺。在臭氧浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>,气体流量为 0.2 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> 的条件下,分析了臭氧通气时间、水土比、污染土壤陈化时间和污染浓度对土壤中石油烃去除率的影响。结果表明,模拟稠油污染土壤的最佳处理条件为臭氧通气 30 min,水土比为 0:1,此时总石油烃降解率为 40.97%,其中芳烃降解率最高为 90.18%,其次是饱和烃为 61.81%。此外,臭氧预处理可以促使酯类等可溶性石油烃的生成,从而提高稠油的生物可利用率。因而,臭氧预处理能够降低后续处理的负荷,是一种可行的预处理方法。

**关键词:**稠油污染;模拟土壤;臭氧氧化;预处理

**中图分类号:**X53      **文献标识码:**A      **文章编号:**1672-2043(2008)05-1721-05

## Ozonation Pre-treatment of Heavy Oil Contaminated Soils

LIU Wan-ting<sup>1,2</sup>, GUO Shu-hai<sup>1</sup>, LI Feng-mei<sup>1</sup>, LI Gang<sup>1,2</sup>, XU Yan<sup>3</sup>

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. Northeast Agriculture University, Haerbin 150030, China)

**Abstract:** Biological treatment of heavy oil contaminated soils has been demonstrated to be an inefficient remediation technology. Bioavailability of the contaminants is of great importance for a successful bioremediation, so a chemical pre-treatment step by ozone was used to enhance the biodegradability of heavy oil. Laboratory-scale column experiments were therefore conducted with vermiculite artificially contaminated by heavy crude oil. Particular attention was paid to the removal of total petroleum hydrocarbons with the effects of ozonation time, soil/water ratio, contaminated soil aging time and contaminated concentration of simulated soils, when the gas flow were kept at 0.2 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, and the concentration of ozone was 50 mg·L<sup>-1</sup>. Under the optimal conditions, ozonation 30 min and the ratio of solution to soil 0:1, the removal rate of total petroleum hydrocarbons, saturated hydrocarbons, and aromatics were up to 40.97%, 61.81% and 90.18%, respectively. And the degradation rate of aromatics was faster than saturated hydrocarbons. Oxidation of heavy oil by ozone resulted in reaction products that had a better solubility in water and thus a better bioavailability. Thus heavy oils were prone to biodegradation. The efficiency of ozone pre-treatment was low when soils were aging for a long time. But ozone pre-treatment gained high efficiency when contaminated concentration of soils was 2%~5%. So ozone pre-treatment was a feasible treatment method before biodegradation.

**Keywords:** heavy oil contamination; simulated soils; ozonation; pre-treatment

高浓度稠油污染土壤中芳烃、胶质和沥青质等大分子烃类含量高,粘性大,极易吸附在土壤上,处理难度较大。生物修复仅能降解稠油中的饱和烃及具有亲水性的芳烃,受限于稠油的浓度和高分子烃含量<sup>[1-3]</sup>,

因此难以对稠油污染土壤进行彻底的清洁和修复。化学-生物联合修复技术由于可以降解大分子烃类,近年来逐渐受到人们的青睐。臭氧对土壤中的难降解物质尤其是多环芳烃具有较好的去除效果,可用于高浓度石油烃的修复<sup>[4-8]</sup>。臭氧-生物耦合修复方法首先对生物难降解而易氧化的物质(例如芳香烃)进行臭氧处理,产生的副产物再进行生物降解<sup>[9]</sup>,可缩短处理时间,极大提高稠油去除率。有研究发现石油污染土壤的处理效率是臭氧-生物联合处理>臭氧处理>生物

收稿日期:2007-10-08

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973)(2004CB418501)

作者简介:刘婉婷(1982—),女,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要从事石油污染土壤修复研究工作。E-mail:wantingliu1982@163.com

通讯联系人:郭书海 E-mail: shuhaiguo@iae.ac.cn

处理<sup>[10]</sup>。

本文采用蛭石模拟土壤,研究臭氧预处理过程中臭氧通气时间对石油烃总量、族组分和溶解性石油烃的影响;以及水土比对臭氧预处理效率的影响,为高浓度稠油污染土壤的臭氧-生物耦合处理方法提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 模拟污染土壤的配制

蛭石是土壤的无机胶体组成部分,阳离子吸附能力为 100~150 mol·100 g<sup>-1</sup> 土<sup>[11]</sup>,具有较大吸附能力。本文选用蛭石作为模拟土壤配制老化、粘质的污染土壤可以消除土壤中有有机质对数据的影响,具有较好的效果。

具体配制方法为:将粒径为 75~150 μm 的蛭石样品加入烧杯中,称取一定量稠油(其组分含量及理化性质见表 1),用氯仿溶解后倒入蛭石样品中,边加热(55~58 ℃)边搅动,蒸去氯仿,冷却至室温,在自然通风条件下风干 7 d 后,储存冰箱中备用。

1.2 臭氧处理

首先将污染土壤装入土柱中,按图 1 连接反应装置,打开氧气罐(氧气纯度大于 95%),调节氧气流量为 0.2 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>(臭氧发生器的额定进气量)后开启臭氧发生器,此时产生的臭氧浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>,通入土柱中,到设定时间后停止通气。

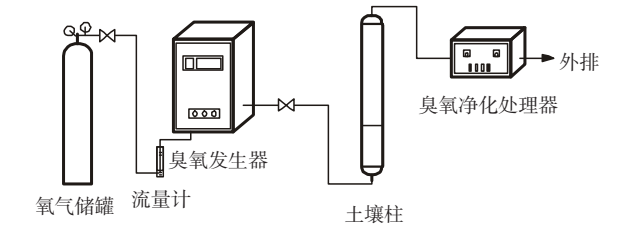


图 1 臭氧处理示意图

Figure 1 Sketch map of ozonation treatment

1.3 稠油的萃取、层析及 GC-MS 分析方法

1.3.1 土壤中稠油的萃取方法

准确称取土样 10 g,置于 50 mL 的离心管中,加入 30 mL 三氯甲烷,加盖,轻轻振摇 1 min,放置过夜。

次日,将离心管置于 55 ℃ 水浴上热浸 1 h(开始时注意打开盖放两次气),离心,上清液接收于烧杯中。土样再用三氯甲烷热浸两次,每次 30 mL,在水浴上加热 30 min,每次浸提液分别倒入烧杯中。然后把烧杯放在通风橱中,通风浓缩至干,此即氯仿浓缩物<sup>[12]</sup>。最后把此浓缩物用四氯化碳定容,用红外测油仪测其油含量。

1.3.2 土壤中溶解性石油烃的测定方法

将 40 mL 蒸馏水与 10 g 土壤装入 50 mL 离心管中,轻轻晃动,使之混合均匀,恒温振荡 24 h 后,取上清液,抽滤,滤液中石油烃采用红外分光光度法测定其含量<sup>[13]</sup>。

1.3.3 稠油中饱和烃、芳烃的分离测定方法

采用氧化铝为吸附剂,石油醚、苯为洗脱剂,分离稠油中饱和烃、芳烃<sup>[14]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 通气时间对土壤中稠油组分的影响

2.1.1 通气时间对稠油各组分含量的影响

臭氧的通气时间会对石油烃含量以及化学性质有较大的影响。本文研究了在臭氧通气时间为 0、10、20、30、60、90、120、150、180 min 的条件下,模拟土壤中总石油烃及其中饱和烃、芳烃去除率的变化,所采用模拟土壤陈化 7 d,总石油烃浓度为 1.98%。实验结果如图 2 所示。

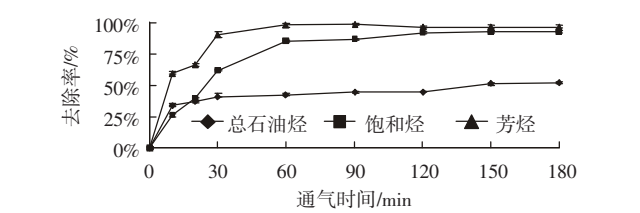


图 2 臭氧通气时间对模拟污染土壤中总石油烃及族组分去除率的影响

Figure 2 Effect of ozonation time on the removal rate of total petroleum hydrocarbons, saturated hydrocarbons and aromatics

由图 2 可以看出,模拟污染土壤中总石油烃的去除率随臭氧通气时间的延长而增加,当通气时间为 30 min 时,总石油烃的去除率为 40.97%;同时稠油在

表 1 稠油组分含量及理化性质

Table 1 Physical chemistry characters and compositions of heavy oil

| 密度(20 ℃)/g·cm <sup>-3</sup> | 饱和烃/% | 芳烃/%  | 胶质+沥青质/% | 凝点/℃ | 蜡含量/% | 硫含量/% | 粘度(50 ℃)/ mPa·s |
|-----------------------------|-------|-------|----------|------|-------|-------|-----------------|
| 0.977                       | 45.83 | 24.40 | 27.63    | 13   | 4.07  | 0.30  | 5 755           |

氧化前期的降解速度较快，而氧化后期的速度则较慢,当通气时间为 180 min 时,总石油烃的去除率仅增加 10.66%。可能原因是随着稠油化学性质的不断改变,在氧化初期易被氧化的物质很快被臭氧氧化成易挥发的烃类<sup>[10]</sup>;在后期臭氧不断攻击剩余的难降解物质使其改性,但其质量并无很大改变。

饱和烃和芳烃的去除率随臭氧通气时间的延长而增加,与总石油烃的变化趋势一致。其中芳烃的降解速率大于饱和烃,当氧化时间为 30 min 时,饱和烃和芳烃的去除率分别为 61.81%和 90.18%。在生物修复过程中,饱和烃降解速率一般大于芳烃<sup>[16]</sup>。而在臭氧预处理过程中芳烃的降解速率最快,可能原因为:第一,臭氧的直接反应具有较强的选择性<sup>[17]</sup>,由于臭氧的偶极结构可以和不饱和键发生反应,导致键的断裂,这就是所谓的 Criegee 反应机理,例如,饱和烃的氧化性较烯烃差<sup>[18]</sup>,臭氧易于与带有供电子取代基(例如酚羟基)的芳香化合物发生反应<sup>[9]</sup>;第二,大分子物质如芳烃等降解转化为饱和烃,因而芳烃的降解速度大于饱和烃。

由图 2 可以看出,通气 30 min 后,总石油烃去除率趋于平缓。并且当通气时间为 30 min 时,稠油中具有较大毒性的芳烃含量较低,为后续的生物处理提供了有利条件,达到了稠油污染土壤的预处理目的。因此,臭氧预处理的最佳时间确定为 30 min。

2.1.2 通气时间对模拟土壤中溶解性石油烃含量的影响

有研究认为多环芳烃吸附在土壤固体中不能被微生物降解,只有从土壤中解吸到水相中才能被降解<sup>[1,19]</sup>。本文分析了臭氧处理 0、10、20、30、60 min 后,模拟污染土壤中溶解性石油烃的含量(所使用模拟土壤与 2.1.1 同),结果见表 2。

表 2 通气时间对模拟土壤中溶解性石油烃含量的影响

Table 2 Effect of ozonation time on dissolved petroleum hydrocarbons in soils

| 通气时间/min                 | 0    | 10   | 20    | 30    | 60    |
|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| 石油烃含量/mg·L <sup>-1</sup> | 2.66 | 9.74 | 14.30 | 16.07 | 26.81 |

由表 2 可以得出,模拟土壤中溶解性石油烃含量随着臭氧氧化时间的增加而增加。未处理的模拟污染土壤中溶解性石油烃含量仅为 2.66 mg·L<sup>-1</sup>,而经过 30 min 臭氧处理后,溶解性石油烃含量达到 16.07 mg·L<sup>-1</sup>。这是由于预处理氧化产物比原物质的极性大,生成羧酸、酯类等易溶于水的有机物<sup>[20,21]</sup>,进而提

高了稠油污染土壤中高分子烃类的亲水性。例如,脂肪烃被臭氧氧化成醇,而后进一步氧化成为醛、羧酸。臭氧预处理能够提高稠油的生物可利用性,是一种可行的生物修复前处理方法。

2.2 土壤中水分含量对臭氧预处理效果的影响

为了解土壤中的水分含量是否会影响臭氧的处理效果,本文在臭氧通气时间分别为 0、10、20、30、60 min,水土比分别为 0:1、1:2、2:1 和 5:1 的条件下,实验分析模拟土壤(陈化 7 d,总石油烃浓度为 1.98%)中总石油烃去除率的变化,其结果见图 3。

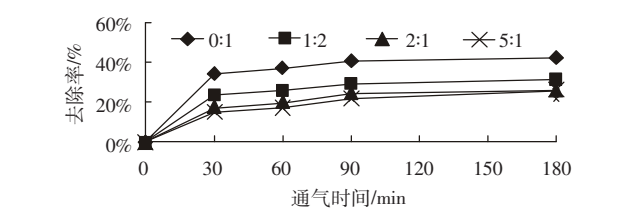


图 3 水土比对应土壤中总石油烃去除率的影响  
Figure 3 Effect of solution/soil ratio on the removal rate of total petroleum hydrocarbons

由图 3 可以看出,在 4 种水土比下,土壤中总石油烃的去除率均随臭氧氧化时间的延长而逐渐增加,但土壤水分存在降低了臭氧氧化效率。模拟污染土壤中总石油烃的去除率随水分含量的增加而减少,但当水土比大于等于 2:1 时,总石油烃去除率变化不大。当臭氧氧化 30 min 时,水土比为 0:1、1:2、2:1、5:1 的模拟土壤中总石油烃去除率分别为 40.97%、29.01%、24.11%、22.03%。这是因为,臭氧极易溶解在水中(臭氧在水中的溶解度是氧气的 12 倍,在土壤修复中它可快速进入土壤水分中<sup>[22]</sup>),而溶于水中的臭氧在羟基自由基的催化作用下发生自体分解(autodecomposition),因而气态臭氧比溶于水中的臭氧更稳定<sup>[20,23]</sup>。在不饱和介质中,气态臭氧优于芬顿等液态氧化剂<sup>[18]</sup>。由此可以得出,臭氧预处理更适宜处理含水量较少的干性土壤,臭氧预处理的最佳水土比为 0:1。

2.3 陈化时间对臭氧预处理效果的影响

陈化时间也是影响土壤中稠油去除效率的因素之一,本研究分别选取陈化时间为 3 d、7 d、4 周、8 周的风干模拟污染土壤(初始浓度为 1.98%)进行不同通气时间下的臭氧预处理,结果见图 4。

石油烃的臭氧预处理效率与陈化时间有直接的关系,随着陈化时间的延长,污染土壤中总石油烃的去除率逐渐降低。由图 4 可以看出,陈化时间小于 7 d



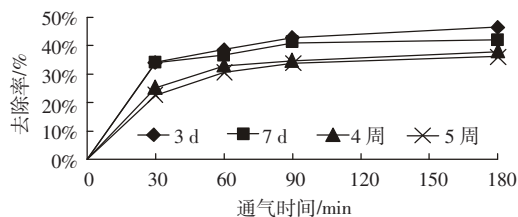


图4 老化时间对总石油烃去除率的影响

Figure 4 Effect of aging time on the removal rate of total petroleum hydrocarbons

的污染土壤要比陈化时间 30 d 以上的污染土壤石油烃的去除率高 12%~14%。其可能原因是当陈化时间较短时,土壤和稠油表面发生物理吸附——相同的双电层结构相遇时形成公共的反离子层结构,因此稠油易与臭氧反应而从土壤中解吸出来。但随着陈化时间的延长,稠油与土壤间不可逆解吸部分增加<sup>[15]</sup>,致使稠油更难以被臭氧氧化。

#### 2.4 污染浓度对臭氧预处理效果的影响

由于稠油的粘度高,粘滞性强,常造成高浓度污染<sup>[24]</sup>。为研究稠油浓度对臭氧预处理效果的影响,本文采取浓度分别为 1%、2%、5%、8% 的模拟土壤(陈化 7 d)在不同通气时间下总石油烃去除率的变化,结果见图 5。

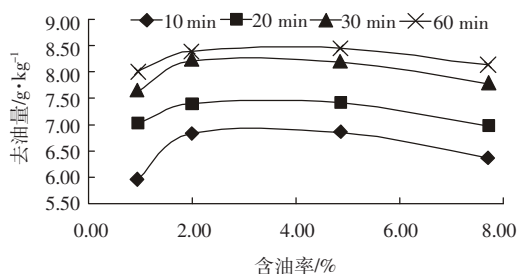


图5 污染浓度对石油烃去除量的影响

Figure 5 Effect of contaminants concentration on the removal quantities of total petroleum hydrocarbons

由图 5 可以看出,在通气 10、20、30、60 min 时,总石油烃的去除量均随污染浓度的升高而出现先增大后缓慢减小的趋势,且在浓度在 2%~5% 时达到最大,其平均去除量分别为 6.85、7.42、8.20、8.42  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。原因是当石油烃浓度较小时,臭氧氧化处于过量阶段,因而随着浓度的升高去除量逐渐增大;而当石油烃浓度逐渐增大,超过了土壤颗粒的吸附量时,过多的石油烃就会存在于土壤孔隙中<sup>[24]</sup>,从而减少臭氧与之接触的表面积,导致石油烃的去除量出现缓慢减小的趋势。

### 3 结论

(1)随臭氧通气时间的延长,模拟污染土壤中总石油烃、饱和烃和芳烃去除率逐渐增加,而且模拟土壤中溶解性石油烃含量也不断增加。模拟稠油污染土壤的最佳臭氧通气时间为 30 min,此时总石油烃、饱和烃和芳烃的去除率分别为 40.97%、61.81%、90.18%。

(2)随着土壤中水分含量的增加,模拟污染土壤的臭氧预处理效果逐渐降低,因此臭氧预处理前应先将其所需处理土壤风干;土壤中总石油烃的去除率随陈化时间的延长而降低,但是其去除量在污染浓度为 2%~5% 时最高。

(3)实验证明,臭氧氧化处理可以有效地提高稠油的亲水性,从而提高其生物可利用性,是一种可行的生物修复预处理方法。

#### 参考文献:

- [1] Luthy R G, Dzombak D A, Peters C A, et al. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28: 266-276.
- [2] Thomas J M, Ward C H. In situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23: 760-766.
- [3] Olsen R H, Mikesell M D, Kukor J J. Enumeration and characterization of BTEX-degrading bacteria from hypoxic environments functional with mixed electron acceptors [J]. *Research in Microbiology*, 1994, 145: 47-49.
- [4] Glaze W H, Kang J W. Advanced oxidation processes: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, 28: 1573-1580.
- [5] Kasprzyk-Hordern B, Zio'Łek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46: 639-669.
- [6] 张锡辉. 高等环境化学与微生物学原理及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] ZHANG Xi-hui. Principle and application of chemistry environment and microbiology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] Hoigne J, Bader H R. Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I [J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 173-183.
- [9] 于 勇,谢天强,蔺延项,等.受石油污染地下水的臭氧处理技术研究 [J]. *工业用水与废水*, 2001, 32(2): 14-15.
- [10] YU Yong, XIE Tian-qiang, LAN Yan-xiang, et al. Study on ozone oxidation technique for the treatment of oil-polluted ground water [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2001, 32(2): 14-15.
- [11] 李风亭,张冰如,张善发,等译. 水和废水臭氧氧化-臭氧及其应用指

- 南[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2004. 9-13.
- LI Feng-ting, ZHANG Bing-ru, ZHANG Shan-fa, et al. Ozonation of water and waste water[M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2004. 9-13.
- [10] Anna G, Niina K, Marina T. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 1754-1763.
- [11] 刘培同,薛纪渝,王华东.环境学概论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 138.
- LIU Pei-tong, XUE Ji-yu, WANG Dong-hua. Essentials of environmental sciences[M]. Beijing: Higher education press, 1995. 138.
- [12] 谢重阁.环境中石油污染物分析技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 74-75.
- XIE Chong-ge. Analysis technologies of petroleum contaminations in environment[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1987. 74-75.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002. 491-495.
- State Environmental Protection Administration. Water and wastewater quality monitoring and analysis[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 491-495.
- [14] 岩石可溶有机物和原油族组分柱层析方法[S]. 中华人民共和国石油天然气行业标准(SY/T5119—1995).
- Rock Dissolved Organic Compounds and Crude Oil Analysis Methods [S]. Chinese Petroleum and Natural Gas Trade Criterion (SY/T 5119—1995).
- [15] F. Javier Rivas. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 138: 234-251.
- [16] 齐永强, 王红旗. 微生物处理土壤石油污染的研究进展[J]. 上海环境科学, 2002, 21(3): 177-180, 188.
- QI Yong-qiang, WANG Hong-qi. Study progress on bioremediation of soil oil pollution [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2002, 21 (3): 177-180, 188.
- [17] 江举辉,虞继舜,李 武,等. 臭氧协同产生 $\cdot\text{OH}$ 的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨[J]. 工业安全与环保, 2001, 27(12): 16-20.
- JIANG Ju-hui, YU Ji-shun, LI Wu, et al. The progress of the research on advanced oxidation processes by ozone and an approach to its influenced factors [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2001, 27(12): 16-20.
- [18] D-Y Yu, Namgoo K, Wookeun B, et al. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel [J]. *Chemosphere*, 2006: 1-9.
- [19] Hansen L D, Nestler C, Ringelberg D, et al. Extended bioremediation of PAH/PCP contaminated soils from POPILE wood treatment facility [J]. *Chemosphere*, 2004, 54: 1481-1493.
- [20] Niina K, Anna G, Marina T, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, 78: 382-391.
- [21] Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances [J]. *Water Research*, 1987, 21:1273-1278.
- [22] 纪 录,张 晖. 原位化学氧化法在土壤和地下水修复中的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 37-42.
- JI Lu, ZHANG Hui. The progress in soil and groundwater remediation by in situ chemical oxidation [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(6): 37-42.
- [23] Langlais B, Rechkow D A, Brink D R (eds.). Ozone in water treatment—application and engineering[M]. Chelsea, Michigan: American Water Works Association and Lewis Publishers, 1991. 569.
- [24] 任 磊,黄延林. 土壤的石油污染[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6): 360-363.
- REN Lei, HUANG Yan-lin. Contamination of soils by petroleum [J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(6): 360-363.