



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105054

中图分类号 X53

文献标识码 A

申家宁, 晏井春, 高卫国, 等. 多相抽提技术在化工污染地块修复中的应用潜力[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3286-3296.

SHEN Jianing, YAN Jingchun, GAO Weiguo, et al. Application potential of multi-phase extraction technology in remediations of chemical contaminated sites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3286-3296.

多相抽提技术在化工污染地块修复中的应用潜力

申家宁¹, 晏井春^{1,*}, 高卫国², 钱林波¹, 韩璐¹, 陈梦舫^{1,✉}

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

2. 宝武集团环境资源科技有限公司, 上海 200000

第一作者: 申家宁(1996—), 女, 硕士。研究方向: 污染地块原位修复技术。E-mail: shenjia_n@163.com

✉通信作者: 陈梦舫(1964—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污染地块土壤与地下水污染风险管控与修复。E-mail: mfchen@issas.ac.cn

*与第一作者同等贡献

摘要 多相抽提(MPE)技术是采用真空抽取污染区域土壤气体、地下水和非水相液体(NAPL)到地面进行气液相分离及处理,以去除土壤与地下水有机污染物的一种环境友好型原位修复技术。本研究从水文地质条件和污染物特征 2 方面阐述了 MPE 技术在长江经济带下游地区化工污染地块原位修复中的适用性,梳理了 MPE 技术原位修复污染地块现状及其联用技术的研究进展,并分析了其在长江经济带下游地区化工污染地块中的应用潜力。结果表明,长江经济带下游地区为填土、粉质砂土、粉土、粉质黏土和黏土等中低渗透性地层结构,该区域化工污染地块主要污染物包括多环芳烃、卤代有机化合物、苯系物和石油烃等,MPE 技术在长江经济带下游化工污染地块修复中具有较高的适用性。针对部分污染地块低渗透性地层结构和难挥发有机污染物的复合污染特征,需选择合适的联用技术解决修复后期的拖尾现象,以强化 MPE 技术修复效果。

关键词 多相抽提; 长江经济带; 化工污染地块; 原位修复

自我国 2017 年发布《长江经济带生态环境保护规划》后,推动长江经济带发展的长江大保护行动就被提上了日程^[1]。长江经济带自上海起,贯穿浙江、江苏、安徽、江西、湖北、湖南、重庆、贵州、四川和云南共 11 个省(直辖市),是我国经济发展的重点区域,在我国经济发展总格局中占据至关重要的地位。据统计,全国约 37% 重点化工园区位于长江经济带,长江及其主要干支流沿岸和重点湖泊附近(10 km 内)聚集了约 1.33×10^4 个化工企业^[2]。近年来,化工污染企业的聚集呈现自长江下游向中上游转移的趋势,且逐渐由东部传统集聚区(如江苏和浙江等)转移至中西部省份(如湖北和重庆等),给长江经济带土壤和地下水环境污染修复和风险管控带来了巨大挑战^[3]。化工行业涉及广泛,基础化学原料、肥料、农药、涂料、合成材料和日用化学品等产品制造往往伴随着高毒、高持久性污染物的产生^[4]。化工污染地块中典型污染物主要包括苯系物、多环芳烃和氯代烃类等,且可能出现非水相液体(non-aqueous phase liquid, NAPL)^[5-7]。化工生产过程会对企业及周边土壤和地下水环境造成严重污染,因此,为保证化工企业搬迁后土地再利用安全,退役化

收稿日期: 2021-05-11; 录用日期: 2021-09-29

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC1804002); 国家自然科学基金资助项目(42077181, 41761134091)

工污染地块土壤和地下水污染修复已成为了一系列亟待解决的问题。

相较于传统原位修复技术, 多相抽提 (multi-phase extraction, MPE) 技术环境友好, 对修复地块扰动小, 能够同时去除包气带和含水层中的污染物, 尤其对于存在 NAPL 的污染地块具有良好的修复效果^[8-11]。目前, MPE 技术在国外已被广泛用于加油站、炼油厂等石油烃污染地块修复中, 并得到了良好的效果。GABR 等^[12] 针对 Rickenbacker 国际机场的航空燃油污染 (约 85% 为饱和低分子芳烃), 布设了 25 排 188 口预制垂直井安装 MPE 系统抽提轻质非水相液体 (light non-aqueous phase liquid, LNAPL)。该地块为砂质和粉质黏土、粉质砂土、黏质粉土和粉砂地层结构, LNAPL 主要分布在粉质砂土层地下水位上。在真空诱导的抽提管内空气流速约为 $991\sim 1\ 133\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, MPE 系统运行 185 h 共去除 133 L LNAPL 液体和 467 kg 气相有机污染物。BALDWIN 等^[13] 构建了 12 口抽提井网络 (安置于粉质黏土和砂质黏土层) MPE 系统, 修复受苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 污染的加油站地下水。该系统以平均 $850\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 蒸气流速运行 2 a, 共抽出污染地下水 $1\ 400\ \text{m}^3$, 去除约 119 kg 石油烃, 其中的 11 口抽提井地下水中 BTEX 浓度低于 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。近年来, MPE 技术在国内也逐渐受到关注, 已有用于修复土壤和地下水中氯代烃、苯系物和石油烃等相关工程应用案例^[14-18]。本研究比较了长江经济带下游地区 (主要包括上海、江苏、浙江和安徽) 化工污染地块水文地质条件和污染物特征与 MPE 技术适用条件, 结合修复案例分析了该技术在长江经济带下游地区化工污染地块中的应用潜力, 以期 MPE 技术在该区域的推广实施提供参考。

1 MPE 技术原理与技术流程

MPE 技术, 也称为真空增强抽提技术, 是一种可同时抽取地下气体和液体的原位修复技术。其工作原理是通过向抽提井施加一定的真空度, 从与抽提井相连的地下包气带、毛细水带和饱水带中同时抽提出污染的气体 and 液体 (通常包括土壤气体、地下水和 NAPL) 并进行处理, 从而达到原位修复污染地块的目的^[19-20]。MPE 技术通常由多相抽提、多相分离和污染物处理 3 个主要工艺步骤组成, 其工艺流程如图 1 所示。

MPE 技术对污染地块中有机污染物削减存在多种机制。在真空泵作用下, 抽提井附近地层中的流体响应压力梯度不断流入抽提井, 地下水中溶解态污染物和浮油层 LNAPL 被抽离去除^[9-10]。同时, 与抽提井连通的土壤孔隙中气压下降, 挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 和半挥发性有机物 (semi-volatile organic compounds, SVOCs) 向土壤气相加速转移, 并随气流一起被抽离土壤。流通的气体使得土壤通气状况得到明显改善, 土壤孔隙中氧含量增加, 将有助于促进原位好氧微生物降解作用^[21-22]。此外, MPE 技术在抽取地下连续流体 (地下水和 NAPL) 和土壤气体时, 真空脱水作用降低了抽提井周边的地下水位, 导致周围地层的空气渗透率升高, 滞留在土壤中的 VOCs 和 SVOCs 将再分配至气相中, 从而可提升污染物修复效率^[19,23]。

MPE 技术对土壤气体和地下水的抽提流量主要受污染地块水文地质条件影响。通常认为, 最适合 MPE 技术的渗透系数 (K) 为 $10^{-5}\sim 10^{-3}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[19-20,24], 对应中低渗透性土质 (砂~粉质黏土)^[8,25]; 而黏土通常 $K < 10^{-6}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, MPE 技术难以达到理想修复效果。MPE 技术原位修复污染地块时, 分子量较小、易挥发和易溶解的有机污染物可被有效去除; 而分子量较大和挥发性较低的有机污染物

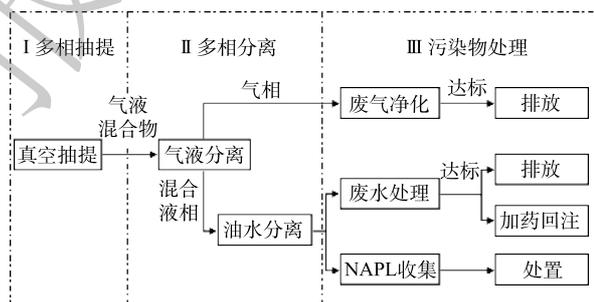


图 1 MPE 技术工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of MPE

则更倾向与土壤基质结合^[26]。通常,有机污染物饱和蒸气压(20℃)>0.133 kPa、亨利系数(20℃)>0.01和沸点250~300℃是MPE技术的适用范围^[24,26]。MPE技术主要用于修复受挥发性有机物污染土壤和地下水,对脂肪族氯代烃和单环芳烃污染地块适用性最高,而氯苯、石油烃、多环芳烃和酚类化合物等污染物对MPE原位修复的适用性一般,其修复效果需结合污染地块地质条件综合评估。MPE技术不适用于炸药、杀虫剂、重金属、多氯联苯和非金属无机化合物污染地块的修复^[27]。

2 MPE技术对长江经济带下游地区化工污染地块适用性

2.1 水文地质条件

由于沉积物成因类型及地貌发育过程的差异,不同地区地层结构及岩性组合类型多样。总结长江经济带下游地区地层结构特征,可更好地了解该区域水文地质和工程地质特点,为MPE技术可行性评估及污染地块修复方案设计提供参考。王靖泰等^[28]对长江三角洲全新世地质环境的研究结果表明,该地区地层可分为3层:下段(厚5~15 m)主要为粉砂质黏土;中段(厚5~15 m)主要为淤泥质亚黏土;上段(厚3~13 m)长江以南主要为亚黏土,上段长江以北则以粉细砂为主^[29]。林钟扬等^[30]对长江三角洲南翼第四纪地层的勘察结果表明,该地区地层自上而下岩性可大致分为杂填土(0~1 m)、淤泥质亚黏土和亚黏土中段(1~8 m)、亚砂土(8~16.6 m)、淤泥质亚黏土和黏土(18.6~22.3 m)。宗开红等^[31]对长江三角洲北翼第四纪地层的研究中发现,该地区地层结构自上而下大致分为素填土(0~1.3 m)、粉砂质黏土-黏土质粉砂(1.3~2 m)、粉砂(2~9.5 m)、淤泥夹粉砂团块(9.5~11.2 m)、黏土与粉砂互层(11.2~13.6 m)和粉细砂-细砂(13.6~19.4 m)。朱辉等^[32]统计我国136个有机污染地块的相关数据后发现,相较于京津冀和辽中南地区,沪宁杭地区有机污染地块土层渗透性总体偏低,土层结构以粉土、粉质黏土和黏土为主,其中21%污染地块含有粉砂,部分地区存在淤泥质黏土。潜水含水层位于填土层下部、粉质黏土层上部,地下水埋深约0.2~4 m。其他研究中关于长江经济带下游地区的地层结构总结如表1所示。

表1 长江经济带下游不同地区的地层结构

Table 1 Geological structures of different areas in the downstream region of Yangtze River Economic Zone

地区	地层结构	参考文献
安徽省铜陵市郊区	人工填土(厚1~5 m),粉质黏土(厚1~3 m),黏土、粉质黏土(厚3.2~8.5 m),淤泥质黏土、粉质黏土(厚3.8~21.3 m);局部分布粉质黏土和粉砂互层(厚16~18 m),粉砂夹粉土(厚1~4.5 m)	[33]
江苏省南京市秦淮区	填土(厚0.3~5.2 m),粉土(厚2.5~8.6 m),粉细砂(厚1.3~11.8 m),粉土夹粉砂(厚0.7~6.2 m),粉质黏土(厚2.5~8.6 m),泥岩(厚4.7~揭露最大厚度10.2 m)	[34]
江苏省镇江市姚桥镇	素填土(厚2.5 m),粉砂质黏土(厚0.8 m),粉砂(厚2.7 m),黏土与粉砂互层(厚6.8 m),粉砂(厚1.3 m),黏土夹粉砂(厚2.0 m),亚砂土-粉砂(厚7.9 m,上部为黏土与粉砂互层,厚3.9 m;下部为粉砂,厚4.0 m)	[35]
江苏省常州市横山桥镇	耕植土(埋深0.8~1.9 m),黏土、粉砂质黏土、细砂(埋深7.5~10.5 m),黏土(埋深13.7~15.4 m),粉砂质黏土、黏土(埋深46.5~48.5 m)	[36]
江苏省苏州市吴江经济技术开发区	填土(厚2.4~3.9 m),黏土(厚2.4~3.6 m),粉质黏土(厚1.5~2.6 m),粉土夹粉质黏土(厚2.1~5.2 m),粉土(厚12.2~15.5 m),粉质黏土(厚5.6~7.2 m)	[37]
上海市宝山区	填土(埋深0~0.5 m),黏土(埋深0.5~2 m),淤泥质黏土(埋深7~12 m),黏土(埋深15~32 m);部分存在粉土/粉砂(埋深2~3 m和20~35 m),淤泥质粉质黏土(埋深3~7 m),粉细砂(埋深35~40 m)	[38]
浙江省杭州市滨江区	杂填土(埋深0~0.7 m),砂质粉土(埋深0.7~5.5 m),粉砂夹砂质粉土(埋深5.5~16.9 m),淤泥质/粉质黏土(埋深16.9~32.1 m),淤泥质黏土(埋深32.1~36.3 m),黏土(埋深36.3~41.2 m)	[39]

总体而言，长江经济带下游地区多为中低渗透性地层结构，普遍分布的地层结构包括：填土层、粉质砂土层、粉土层、黏土或粉质黏土层。虽然不同地区之间的地层厚度存在一定差异(如图 2 所示)，但长江经济带下游地区的地层结构很大程度上与 MPE 技术适用条件(砂-粉质黏土)相符。

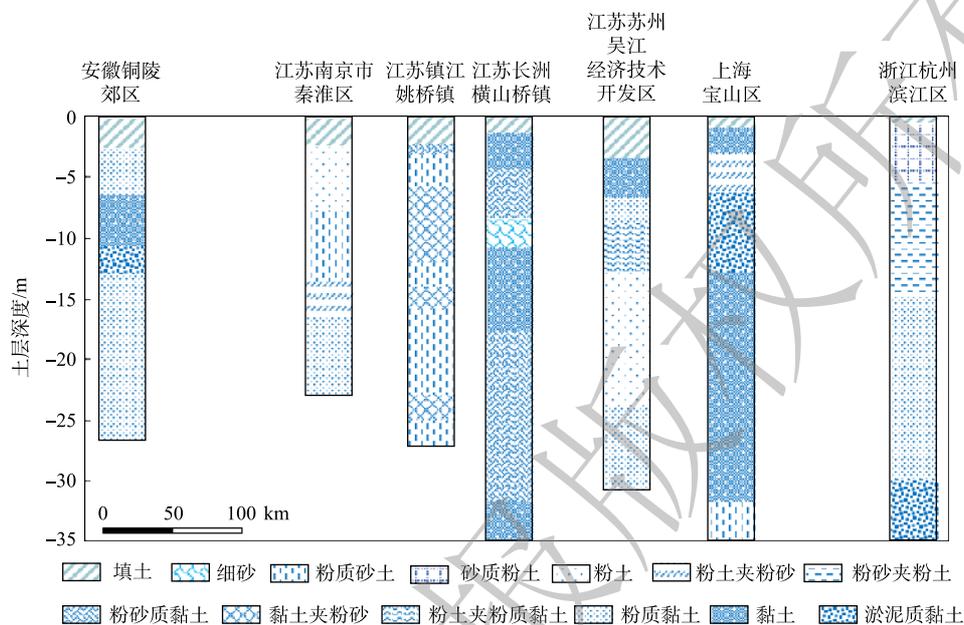


图 2 长江经济带下游地区安徽铜陵至浙江杭州断面典型地层结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of typical geological structures in the downstream region of Yangtze River Economic Zone

2.2 长江经济带下游地区化工污染地块污染特征

我国污染地块修复项目主要分布于京津冀和江浙沪等东部沿海区域^[32]。近几年，50%以上的工业污染地块修复项目涉及多环芳烃、苯系物、石油烃和氯代烃等有机污染(单一或复合有机污染物)^[40]。朱辉等^[32]发现，我国有机污染地块中，检出频次最高的污染物为卤代有机溶剂，其次为苯系物、多环芳烃和石油烃，且有机污染物在地下水中的检出率普遍高于土壤。

依托国家重点研发计划项目“长江经济带化工园区场地污染防治技术集成与工程示范”，项目组调研了长江经济带下游地区 128 处污染地块相关资料。污染地块涉及精细化工、氯碱化工、纺织化工、石油化工、钢铁化工和农药医药化工等多种类型，主要污染物为苯及苯系物、卤代烃、酚类、多环芳烃、石油烃、重金属和其他(包括氟化物、氰化物、二噁英和农药等)等 7 大类。调研数据显示，长江经济带下游化工污染地块中有 83.6% 涉及有机污染，单一有机污染地块占 45.3%，重金属-有机复合污染地块占 38.3%。多环芳烃和卤代有机化合物的污染地块最多，分别占总有机污染地块的 43.9% 和 42.1%；苯系物和石油烃污染地块次之，分别占 37.4% 和 33.6%；酚类化合物的污染地块最少，仅占 7.5%。氯仿、1,2-二氯乙烷、氯乙烯、氯苯等氯代溶剂是长江经济带下游化工地块常见的卤代有机污染物，苯并[a]芘、苯并[a]蒽和萘等是长江经济带下游化工地块常见的多环芳烃类污染物，苯、甲苯、乙苯、硝基苯和苯胺是是长江经济带下游地区化工地块常见的苯系物类污染物^[32]。将长江经济带下游地区化工地块主要污染物类型与 MPE 技术适用污染物类别进行对比(如图 3 所示)可知，MPE 技术适用于该区域大部分化工污染地块土壤和地下水修复。对存在重金属或氟化物、氰化物、农药和多氯联苯等复合污染地块，则需选择合适的联用技术以强化 MPE 技术对土壤和地下水修复效果。

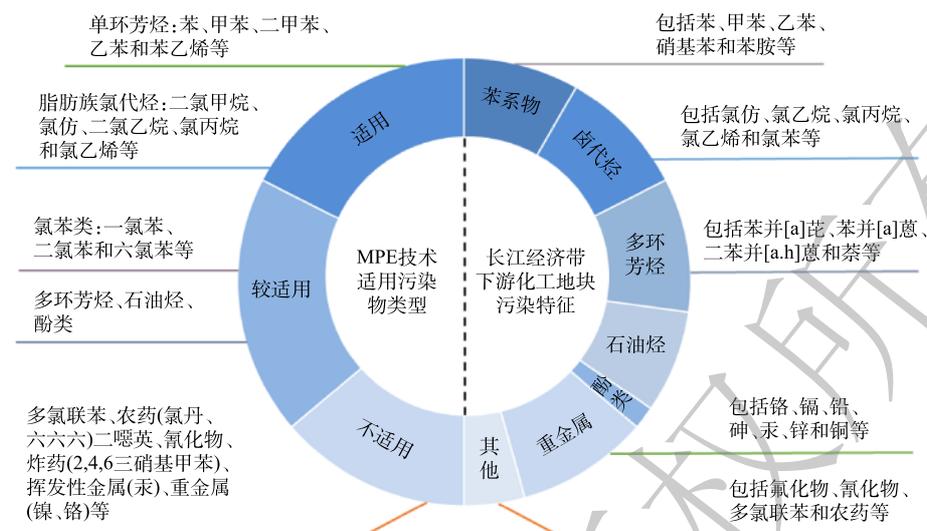


图3 长江经济带下游地区化工污染特征与MPE技术适用类型

Fig. 3 Characteristics of chemical contaminated sites in the downstream region of Yangtze River Economic Zone and its suitable types for MPE technology

2.3 MPE技术与常用修复技术对比

近些年,随着《中华人民共和国土壤污染防治法》《污染地块土壤环境管理办法》和《建设用地土壤修复技术导则》等法律或规定相继颁布,我国工业污染地块修复项目逐年增多,已形成庞大的需求,土壤修复行业前景广阔。王艳伟等^[40]对全国2017年之前工业地块修复项目进行了统计,发现我国工业污染地块修复主要采用异位修复技术,以固化稳定化、化学氧化、焚烧、水泥窑协同处置等技术为主,原位修复技术占全部修复技术的比例低于10%;而同期美国应用原位修复技术占的比例为近50%,其中原位气相抽提技术应用占比最高,达到29%^[40-41]。通过统计我国有机污染地块已实施的修复技术发现,土壤气相抽提技术占全部修复技术的比例由2007—2017年的12.1%上升至2018年的15.8%,该技术与化学氧化、原位热脱附一起已成为有机类污染地块主流修复技术^[42]。MPE技术与常用修复技术的特点对比^[43-47]如表2和表3所示。

表2 MPE技术与常用修复技术适用污染物类型对比

Table 2 Comparison of applicable contaminant species between MPE technology and other frequently-used remediation technologies

修复技术名称	非卤化VOCs ¹⁾	卤化VOCs	非卤化SVOCs ²⁾	卤化SVOCs	石油烃	POPs ³⁾	重金属
固化/稳定化	不适用	不适用	一般	一般	不适用	适用	适用
原位化学氧化	一般	一般	适用	适用	适用	适用	适用
水泥窑协同	适用	适用	适用	适用	适用	适用	不适用
土壤气相抽提	适用	适用	不适用	不适用	适用	不适用	不适用
热处理	适用	适用	适用	适用	适用	适用	不适用
植物修复	不适用	不适用	一般	一般	一般	一般	适用
可渗透反应墙	适用	适用	适用	适用	一般	适用	一般
多相抽提	适用	适用	适用	适用	适用	适用	不适用

注: 1)挥发性有机污染物; 2)半挥发性有机污染物; 3)持久性有机污染物。

在上述污染地块常用修复技术中,固化/稳定化可快速、高效地修复污染地块,应用广泛,但该技术主要用于处理重金属等无机污染物,对VOCs和石油烃适用性较差^[42]。植物修复技术主要用于重金属修复领域,投入成本较低,但该技术通常只能处理浅层污染,修复周期长,且同样不

表 3 MPE 技术与常用修复技术特征对比

Table 3 Comparison of remediation technology characteristics between MPE technology and other frequently-used remediation technologies

修复技术名称	技术成熟度	运行维护成本	资金投入	维护需求	修复时间	适用土壤渗透性	污染物去除率	二次污染风险
固化/稳定化	高	一般	较高	较低	<1 a	中等	>90%	中
原位化学氧化	高	高	一般	一般	<1 a	中等	>90%	高
水泥窑协同	一般	一般	较低	较低	<0.5 a	—	>90%	高
土壤气相抽提	高	高	一般	较低	1~3 a	较低	70%~90%	低
热处理	高	高	较高	较高	<1 a	一般	>90%	高
植物修复	高	低	较低	较高	>3 a	较低	>90%	低
可渗透反应墙	高	一般	较高	一般	>10 a	—	70%~90%	低
多相抽提	高	高	较高	一般	3~10 a	较低	70%~90%	低

适用于修复 VOCs 污染土壤，不适用于化工污染地块的修复^[46-47]。土壤气相抽提技术对挥发性有机污染物的处理效率高，但该技术对污染地块土壤渗透性要求较高，不适用于长江经济带下游地区污染地块中低渗透性土壤修复^[45,48]。热处理和原位化学氧化技术适用范围较广，修复周期短，但面临投入成本高和二次污染等问题^[46,49]。水泥窑协同处置技术是目前国内应用较广的地块修复技术，修复周期短，但该技术通常用于异位修复，需对污染土壤进行预处理，且涉及土壤挖掘和远距离运输，具有二次污染风险^[44]。可渗透反应墙可修复的污染物范围较广，对 VOCs、SVOCs、多环芳烃和重金属均具有很高的适用性，但该技术在修复过程中需定期更换活性材料，使用后的材料需妥善处置，且修复周期较长，需要进行长期监测^[46,50]。相比上述技术，MPE 技术适用于 VOCs、SVOCs 和石油烃等有机污染物高效去除，可用于渗透性较低的土壤。在选用 MPE 技术前，要考虑目标地块的地质特征和污染物类型等是否符合 MPE 技术适用范围。此外，该技术资金投入和运营维护成本相对较高，修复周期也较长。

3 MPE 技术在长江经济带下游地区化工污染地块原位修复中的应用现状

目前，长江经济带下游地区已有多个化工污染地块采用 MPE 技术修复成功的案例。张云达等^[14]将 MPE 技术成功运用于上海某工业仓库的氯代烃和二甲苯复合有机污染地块的修复。修复过程中，结合污染分布特征，采用了 0~2 m 轻污染填土层土壤异位氧化与 2~6 m 重污染粉质黏土层土壤多相抽提相结合的方案。MPE 技术运行 20 d 后，污染物氯代烃和二甲苯含量均降低至修复目标。邱月峰^[15]采用高负压单泵 TPE 系统原位修复了上海某苯系物和石油烃污染地块，抽提井以正六边形布设方式排列，气水混合物抽提至地面后经“加压溶气气浮+氧化处理”，再原位注入“过硫酸钠+亚铁”。经过 60 d 修复后，污染物含量均降低至修复目标。张晶等^[16]利用 MPE 技术强化回收上海某电子机械厂搬迁地块地下 LNAPL，该地块受石油烃、多环芳烃和苯系物复合污染，部分区域有明显 LNAPL 存在。首先，通过 MPE 技术抽除土壤气和地下水进行处理，抽得的 LNAPL 作为危险废物处置。经过 45 d 连续抽提，地下水中污染物浓度趋于平缓且不存在明显 LNAPL。王锦淮等^[17]使用 MPE 和原位化学氧化 (in-situ chemical oxidation, ISCO) 联合技术对上海某氯苯和二氯苯污染地块进行原位修复，使抽提区地下水中污染物降低至修复目标。闵浩^[18]采用 MPE+ISCO 工艺对江苏省某受苯污染制漆厂原址地块进行了修复，该地块修复深度最深约为 5.5 m，污染物所在土壤地层主要为素填土和粉质黏土。修复过程中利用真空泵抽取污染地下水与气体混合物，水相经分离后通过紫外氧化反应池进行处理，达标后的清水添加适量 H₂O₂ 氧化药剂再经地下水抽提/回注水井原位回注。经过抽提/回注循环交替运行 40 d 后，地下水中苯的浓度基本稳定，低于人体健康风险控制阈值。最后，将氧化剂过硫酸钠和活化剂氢氧化钠原位回注，经原位化学氧化修复后，地下水中目标污染均降低至修复目标。上述工程案例的地块情况和详细工艺参数总结如表 4 所示。

表4 MPE技术在长江经济带下游地区化工污染地块中的应用案例相关参数
Table 4 Relevant parameters of MPE case studies for chemically contaminated sites in the in the downstream region of Yangtze River Economic Zone

原地块用途	地址	主要污染物	污染深度/m	污染物初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	主要地层结构	土层渗透系数/(cm·s ⁻¹)	地下水埋深/m	抽提井尺寸/m	布井间距/m	抽提井影响半径/m	井头真空度/MPa	单井抽提量/(m ³ ·h ⁻¹)	修复工艺	达标周期/d	修复目标值/(mg·L ⁻¹)	参考文献
工业仓库	上海	氯代烃、二甲苯	2.00~6.00	二氯乙烯: 47 四氯乙烯: 120 二甲苯: 0.11	素填土、粉质黏土	—	0.90~1.00	井深4.00 井口直径0.08 外管径0.05 抽提管长3.50 直径0.02	2.00~3.00	1.50	-0.03、-0.06	水: 0.30/0.50 气: 10.00/25.00	上层土壤异位氧化(H ₂ O ₂)+下层土壤MPE	20	二氯乙烯: 0.02 四氯乙烯: 0.04 二甲苯: 0.07	[14]
漆厂、树脂厂	上海	苯系物、石油烃	0.50~6.00	—	杂填土、粉质砂土、粉质黏土	3.95×10 ⁻⁵ 粉质黏土层: 3.33×10 ⁻⁶	0.55~1.10	井深6.00 抽提管外径0.025	2.50	1.50	-0.02~ -0.03	2.00	TPE+ISCO (PS)	60	苯: 0.03 甲苯: 35.60 乙苯: 0.15 二甲苯: 0.80 联(二)苯: 0.06 二苯醚: 7.78 TPH: 4.29	[15]
电子机械厂	上海	总石油烃、多环芳烃及苯系物	0.50~4.00	总石油烃: 130 苯并(a)芘: 0.02 苯并(a)蒽: 0.25 乙苯: 0.46 1,2,4-三甲苯: 0.82	填土、粉质黏土、砂质粉土	1.74×10 ⁻⁵ 砂质粉土: 1.74×10 ⁻⁴	0.80~1.20	井深4.00 外管径0.04 抽提管长2.50 直径0.025	3.00	1.50	-0.02	水: 0.30 气: 14.00	MPE+ISCO (PS)	45	总石油烃: 2.11 苯并(a)芘: 0.005 苯并(a)蒽: 0.002 乙苯: 0.04 1,2,4-三甲苯: 0.05	[16]
化工企业	上海	氯苯、二氯苯	6.00	氯苯: 62.10 1,2-二氯苯: 23.90 1,4-二氯苯: 15	杂填土、滨填土、粉质黏土、淤泥质粉质黏土	4.63×10 ⁻⁵ 淤泥质粉质黏土: 4.17×10 ⁻⁵ 淤泥质黏土: 2.31×10 ⁻⁵ 黏土层: 1.16×10 ⁻⁶	0.66~2.03	井深6.00 井口直径0.08 外管径0.05 抽提管长5.00 直径0.02	1.50	0.75	-0.05	水: 0.4 气: 15.00	MPE+ISCO (PS)	25	氯苯: 0.83 1,2-二氯苯: 3.75 1,4-二氯苯: 0.71	[17]
制漆厂	江苏	苯	5.50	苯: 3.98~4.66	素填土、粉质黏土	—	0.85~4.62	井深6.00 内径0.057	—	2.00~3.00	-0.03	水: 0.10~0.15 气: 1.00~1.50	MPE+ISCO (H ₂ O ₂)	60	苯: 9.85	[18]

MPE 技术可在较短周期内使污染物达到修复目标，在长江经济带下游地区化工污染地块修复中将发挥越来越重要的作用。MPE 技术修复成功的化工污染地块的地层结构主要包括填土层、粉质砂土层、砂质粉土层和粉质黏土层，土层渗透系数多分布于 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ；主要污染物为苯系物、氯代烃、多环芳烃和石油烃；污染物分布深度和地下水埋深较浅（一般 $\leq 6 \text{ m}$ ，污染位于潜水含水层），井头真空度维持在 $-0.02 \sim -0.06 \text{ MPa}$ 即可实现对地下水气的快速抽提。但由于部分地块含有黏土或淤泥质黏土等微透水性地层结构，渗透系数偏低 ($< 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)，单一 MPE 技术对污染物的去除效果受到限制。此时，MPE 技术与其他 ISCO 技术联用可有效消除抽提后期出现的“拖尾”现象，充分发挥 MPE 技术原位、快速、高效修复污染地块的优势。

4 MPE 联用技术研究进展

MPE 技术作为一种环境友好的原位修复技术，在长江经济带下游地区化工污染地块修复中具有广阔的应用前景。然而，由于实际污染地块的复杂性，单一 MPE 技术应用时可能存在一定局限，往往需要根据污染地块水文地质条件和污染特征提前评估 MPE 技术适用程度，选用合适的联用技术以达到高效修复污染地块之目的。

若渗透性较差的黏土层在污染地块地层结构中占比较高或污染物主要分布于黏土层，则应用单一 MPE 技术难以实现污染物完全抽出。戴昕等^[51]针对 MPE 技术在低渗透性土壤中抽提效果受限的缺点，采用空气曝气 AS-MPE 联用修复系统，通过注气泵向含水层饱和区注入空气，向高污染且低渗透性区域提供正向气相压力梯度以促进局部空气流通，有效解决了 MPE 技术在不均匀低渗透性地块中抽提效率低的问题。申屠雷吉等^[52]提出了一种新型气动压裂强化 MPE 系统，通过压裂井向污染地层中注入高温高压空气，增加地层裂隙，提升非饱和区域透气率，从而强化了 MPE 技术对低渗透性地层的修复效果。余湛等^[53]通过电动强化 MPE 系统向污染介质中传输脉冲电压，使土壤中弱结合水摆脱双电层束缚成为可被抽提的自由水，以加快污染介质中的物质传质过程，从而提升了 MPE 技术抽提效率。谢宇等^[54]提出了一种创新型 MPE 布井系统，以每 2 条气相抽提管和 1 条液相抽提管组成 1 个抽提单元，相邻抽提单元横竖交错，同时在地表加设液体喷淋装置以改变土壤低渗透性，从而最大程度地提升了 MPE 技术在低渗透性土壤中的抽提效果。

若复合污染地块中存在不适用 MPE 技术修去除的污染物，如重金属、多氯联苯和农药等，可选择合适的联用技术进行优势互补，以强化修复效果。王国杰^[55]通过实验室模拟研究发现，表面活性剂水基泡沫强化 MPE 技术可有效去除模拟土壤中的有机污染物芘。修复后，土壤中芘的去除率可达 85% 以上。尹炳奎^[56]验证了热强化 MPE 技术可以促进氯代烃污染地块中污染物向气相迁移，热强化可有效削减污染地块中二氯甲烷、氯乙烯和四氯乙烯的浓度。王锦淮等^[17]对比了使用单一 MPE 技术和 MPE+ISCO(过硫酸钠+氢氧化钠) 联用 2 种方案对受氯苯和二氯苯污染地块的修复效果。该研究结果表明，采用 MPE + ISCO 联合可显著提高修复效率，使抽提区地下水中污染物含量降低至修复目标。王儒等^[57]将土壤原位淋洗技术与 MPE 技术联用，通过灵活选用特定淋洗液强化了 MPE 技术对土壤的修复能力。同时，将淋洗液回收装置与 MPE 设备相连，可提高淋洗液利用效率并有效避免二次污染，使有机污染土壤原位修复更经济高效。

目前，针对低渗透性地层和难挥发有机污染物抽提的 MPE 联用技术研究多处于实验室研究阶段，尚缺乏在实际污染地块中开展应用的报道，需开展更多中试及以上规模的示范研究，以验证 MPE 技术与原位热脱附、生物修复、表面活性剂增溶、气动压裂等方法联用的可行性及实用性，进一步提升 MPE 技术在长江经济带下游地区化工污染地块中的应用潜力。

5 建议

综合考虑 MPE 技术的适用性、修复效率、修复周期和修复成本等因素及该技术的不足，建议

在以下方面开展研究。

1) 开发 MPE 技术模拟预测数值模型, 针对目标地块工程与水文地质信息及污染物特征, 优化 MPE 技术遴选, 指导 MPE 技术系统设计和参数优化 (如布井方式、布井深度、真空度、抽提速率和运行周期等)。

2) 开展中试及以上规模试验, 验证 MPE 技术与原位热脱附、生物修复、表面活性剂增溶、气动压裂等方法联用的可行性及实用性, 解决复杂地层结构及复合污染特征的修复瓶颈。

3) 设计新型 MPE 技术抽提系统构造, 实现试剂注入系统、通风系统和地下水回注系统等多功能集成创新, 减少对地下环境的影响并降低设施建造成本。

4) 开发 MPE 自动监测与控制系统, 实现运行参数实时监测与系统高效调控。

参 考 文 献

- [1] 环境保护部, 国家发展和改革委员会, 水利部. 长江经济带生态环境保护规划[R]. 北京: 环境保护部, 2017: 7-17.
- [2] 韩丽明. 长江经济带11省市化工企业园区现状调查及对策分析[J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40(2): 87-90.
- [3] 胡锐, 李娜, 廖琪, 等. 长江经济带沿江化工企业问题与对策分析[J]. 环境与可持续发展, 2019, 44(5): 43-47.
- [4] LIU W, YAO H Y, LIU G B, et al. Suspect screening and risk assessment of pollutants in the wastewater from a chemical industry park in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114493.
- [5] MO Z, SHAO M, LU S, et al. Process-specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 533: 422-431.
- [6] JIA H, GAO S, DUAN Y, et al. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111474.
- [7] 宋易南, 侯德义, 赵勇胜, 等. 京津冀化工场地地下水污染修复治理对策研究[J]. 环境科学研究, 2020, 33(6): 1345-1356.
- [8] 张祥. 有机污染场地原位多相抽提修复研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 207-211.
- [9] CHESNAUX R. Analytical closed-form solutions for assessing pumping cycles, times, and costs required for NAPL remediation[J]. *Environmental Geology*, 2008, 55(7): 1381-1388.
- [10] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). Technical/regulatory guidance: Evaluating LNAPL remedial technologies for achieving project goals[R]. Washington DC: Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team, 2009: 8-18.
- [11] BAKER R S, BIERSCHENK J. Vacuum-enhanced recovery of water and NAPL: Concept and field test[J]. *Journal of Soil Contamination*, 1995, 4(1): 57-76.
- [12] GABR M A, SHARMIN N, QUARANTA J D. Multiphase extraction of light non-aqueous phase liquid (LNAPL) using prefabricated vertical wells[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2013, 31(1): 103-118.
- [13] BALDWIN B R, NAKATSU C H, NEBE J, et al. Enumeration of aromatic oxygenase genes to evaluate biodegradation during multi-phase extraction at a gasoline-contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2/3): 524-530.
- [14] 张云达, 顾春杰, 何健, 等. 多相抽提技术在有机复合污染场地治理中的应用[J]. 上海建设科技, 2018(1): 71-74.
- [15] 邱月峰. 上海某工业场地地下水有机物复合污染修复技术应用[J]. 净水技术, 2018, 37(S1): 235-238.
- [16] 张晶, 张峰, 马烈. 多相抽提和原位化学氧化联合修复技术应用: 某有机复合污染场地地下水修复工程案例[J]. 环境保护科学, 2016, 42(3): 154-158.
- [17] 王锦淮, 顾春杰. 多相抽提+原位化学氧化联合技术在有机污染场地的工程应用[J]. 上海化工, 2017, 42(12): 20-24.
- [18] 闵浩. 多相抽提+原位化学氧化工艺去除地下水中苯的应用研究[J]. 工业安全与环保, 2020, 46(6): 89-92.
- [19] U. S. Army Corps of Engineers. Engineering and Design: Multi-Phase Extraction: EM 1110-1-4010[M]. Washington DC: Army Corps of Engineers, 1999.
- [20] U. S. Environmental Protection Agency. Presumptive remedy: Supplemental bulletin multi-phase extraction (MPE) technology for VOCs in soil and groundwater: EPA 540-F-97-004[R]. Washington DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1997: 2-6.
- [21] MISHRA M, SINGH S K, KUMAR A. Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants: Chapter 5-Environmental Factors Affecting the Bioremediation Potential of Microbes[M]. Cambridge UK.: Woodhead Publishing, 2021: 47-58.
- [22] US Environmental Protection Agency. Engineering Issue: In situ and ex situ biodegradation technologies for remediation of contaminated sites: EPA 625/R-06/015[R]. Cincinnati OH: Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory, 2006: 11-12.

- [23] SIMPANEN S, YU D, MÄKELÄ R, et al. Soil vapor extraction of wet gasoline-contaminated soil made possible by electroosmotic dewatering-lab simulations applied at a field site[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(11): 3303-3309.
- [24] 王静, 张峰, 刘路. 多相抽提技术的发展现状与展望[J]. *广州化工*, 2019, 47(8): 14-18.
- [25] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 水利发电工程地质勘查规范: GB 50287-2016[S]. 北京: 中国计划出版社, 2016: 122.
- [26] U. S. Army Corps of Engineers. Engineering and Design: Soil Vapor Extraction and Bioventing: EM 1110-1-4001[M]. Washington DC: Army Corps of Engineer, 2002.
- [27] The Government of Canada. Fact sheet: Multi-phase extraction systems for non-aqueous phase liquids (NAPL)[EB/OL]. [2021-04-23]. <https://gost.tpsgc-pwgsc.gc.ca/tfs.aspx?ID=36&lang=eng>.
- [28] 王靖泰, 郭蓄民, 许世远, 等. 全新世长江三角洲的发育[J]. *地质学报*, 1981, 55(1): 67-81.
- [29] 赵希涛, 胡道功, 吴中海, 等. 长江三角洲地区晚新生代地质与环境研究进展述评[J]. *地质力学学报*, 2017, 23(1): 1-64.
- [30] 林钟扬, 金翔龙, 管敏琳, 等. 长江三角洲南翼第四纪沉积层序及其与古环境演变的耦合[J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(13): 15-24.
- [31] 宗开红, 宗雯, 康丛轩, 等. 长江三角洲北翼YBK1孔第四纪地层年代学研究[J]. *地质力学学报*, 2018, 24(1): 116-127.
- [32] 朱辉, 叶淑君, 吴吉春. 中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析[J]. *地学前缘*, 2021, 28(5): 26-34.
- [33] 张鑫, 崔可锐, 查甫生, 等. 长江安徽段沿岸工程地质分区研究[J]. *工程与建设*, 2015(2): 145-148.
- [34] 崔业生. 南京新街口苏宁电器广场新建工程勘察设计探讨[J]. *建材发展导向*, 2011, 9(5): 433-434.
- [35] 苗巧银, 朱志国, 陈火根, 等. 镇江地区长江南北两岸第四纪地层结构划分与沉积特征对比[J]. *华东地质*, 2017, 38(3): 175-183.
- [36] 张鹏, 张媛媛, 许汉刚, 等. 苏锡常断裂的第四纪活动性[J]. *地震地质*, 2019, 41(5): 1172-1184.
- [37] 高伟. 苏州某场地工程地质条件及基础评价分析[J]. *地下水*, 2018, 40(2): 113-115.
- [38] 张文龙, 史玉金. 上海市工程地质分区问题[J]. *上海国土资源*, 2013(1): 5-9.
- [39] 卜令方, 金忠良, 汪明元. 杭州市平原地区的工程地质分区[J]. *科技通报*, 2018(4): 62-66.
- [40] 王艳伟, 李书鹏, 康绍果, 等. 中国工业污染场地修复发展状况分析[J]. *环境工程*, 2017, 35(10): 175-178.
- [41] 张娟, 邢轶兰, 李书鹏, 等. 土壤与地下水修复行业2017年发展综述[J]. *中国环保产业*, 2018(11): 5-24.
- [42] 北极星环境修复网. 土壤与地下水修复行业发展报告(2018)[R/OL]. (2019-06-15)[2021-04-23]. <http://huanbao.bjx.com.cn/news/20190615/986390.shtml>.
- [43] 环境保护部. 工业企业场地环境调查评估与修复工作指南(试行)[Z]. 北京: 环境保护部, 2014: 95-97.
- [44] 环境保护部. 污染场地修复技术应用指南(征求意见稿)[Z]. 北京: 环境保护部, 2014: 19-22.
- [45] 中国环境保护产业协会. 污染场地修复技术筛选指南: CAEPI 1-2015[Z]. 北京: 中国环境保护产业协会, 2015: 20-21.
- [46] KHAN F I, HUSAIN T, HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71(2): 95-122.
- [47] CALIMAN F A, ROBU B M, SMARANDA C, et al. Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, 13(2): 241-268.
- [48] LABIANCA C, DE GISI S, PICARDI F, et al. Remediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated site by soil vapor extraction: A full-scale case study[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(12): 4261.
- [49] 陈梦舫, 钱林波, 晏井春. 地下水可渗透反应墙: 修复技术原理、设计与应用[J]. 北京: 科学出版社, 2017: 23-38.
- [50] ZHAO C, DONG Y, FENG Y, et al. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 841-855.
- [51] 戴昕, 刘军, 赵慧慧, 等. 受LNAPL污染地下水的AS/MPE联用修复系统及方法: 202010926050.8[P]. 2020-12-29.
- [52] 申屠雷吉, 刘爱森, 叶渊, 等. 一种用于污染地块治理的气动压裂强化多相抽提系统: 202010971111.2[P]. 2020-12-11.
- [53] 余湛, 王森, 郑阳, 等. 一种电动强化多相抽提系统: 201922130467.9[P]. 2020-10-27.
- [54] 谢宇, 李长全, 凌云. 一种低渗透多相抽提布井系统及其抽提方法: 202010266083.4[P]. 2020-08-28.
- [55] 王国杰. 基于绿色表面活性剂联合多相抽提技术去除土壤中有机污染物的性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [56] 尹炳奎. 热强化多相抽提在氯代烃污染场地的中试研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(9): 144-145.
- [57] 王儒, 郑伟, 梅浩, 等. 有机污染土壤原位淋洗及多项与多相抽提连用修复装置: 201821272505.3[P]. 2019-07-16.

(责任编辑: 金曙光)

Application potential of multi-phase extraction technology in remediations of chemical contaminated sites

SHEN Jianing¹, YAN Jingchun^{1*}, GAO Weiguo², QIAN Linbo¹, HAN Lu¹, CHEN Mengfang^{1*}

1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

2. Baowu Group Environmental Resources Technology Co., Ltd, Shanghai 200000, China

*Corresponding author, E-mail: jcyan@issas.ac.cn; mfchen@issas.ac.cn

Abstract Multi-phase extraction (MPE) technology is an environmental friendly in-situ remediation technology that extracts soil gases, groundwater and non-aqueous liquid phase (NAPL) simultaneously from the ground to the surface, and gas-liquid phase separation and treatment are applied subsequently. The applicability of MPE technology in chemical contaminated sites in the downstream region of Yangtze River Economic Zone was analyzed from the aspects of geological conditions and pollutants characteristics. The current states of in-situ remediation by MPE technology and the research progress of its combined technology were summarized in this study. The results indicated that the geological structures were from medium to low permeability in chemical contaminated sites in the downstream region of Yangtze River Economic Zone, including fill, silty sand, silt, silty clay and clay. The main pollutants were polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), halogenated organic compounds, benzenes and petroleum hydrocarbons. MPE technology had great potential for the remediation of chemically contaminated sites in such area from the data. However, for the sites with low permeability geological structure and combined pollutions with involatile organic contaminants, it was necessary to choose appropriate combined technology to solve the tailing phenomenon in the later stage of MPE process, enhancing the removal efficiency of target contaminants.

Keywords multi-phase extraction; Yangtze River Economic Zone; chemical contaminated site; in-situ remediation