《原位热处理耦合化学修复技术指南》编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规,防治环境污染,改善生态环境质量,在减污降碳的双重目标下,提高修复效率、降低能耗与成本,规范原位热处理耦合化学修复技术工程建设和运行,编制《原位热处理耦合化学修复技术指南(试行)(征求意见稿)》(以下简称指南)。本指南规定了污染场地原位热处理耦合化学修复工程的设计、施工、及运行维护等技术要求。

本文件由中国土壤学会团体标准工作管理委员会提出并归口。

1.2 协作单位及起草组成员分工

本指南参编单位包括:北京建工环境修复股份有限公司、武汉大学、南京大学、生态环境部南京环境科学研究所。

刘鹏为本指南编制的负责人,对指南进行整体把控和指导;高士祥、钟华、 朱长银、万金忠提供技术原理及技术参数;韦云霄、王镝翔、李昕、解琳、邢轶 兰、刘渊文和宋少宇主要负责指南编写工作。

1.3 主要工作过程

2023 年 1 月,主编单位组织召开了《污染场地原位热处理耦合化学修复技术指南》编制启动会,成立本指南编制小组。

2023年2月~8月,编制组调研了与污染场地原位热处理和化学修复技术相关的标准规范、技术导则、工程应用案例等内容,结合编制团队的研究与实践,确定了本指南的适用范围和编制内容,并于2023年8月完成《污染场地原位热处理耦合化学修复技术指南》初稿。

2023年9月,中国土壤学会团体标准工作管理委员会接收编制组提交的《污染场地原位热处理耦合化学修复技术指南》立项申请表,并组织召开了团体标准立项评审会。与会专家一致同意《污染场地原位热处理耦合化学修复技术指南》立项。

2023 年 10-12 月,根据专家修改意见和建议,编制组完成修改工作并形成《污染场地原位热处理耦合化学修复技术指南》(征求意见搞)。

二、标准编制原则与编制内容

2.1 标准编制原则

本指南的编制工作遵循规范性、合理性、可操作性和适用性的原则。

首先,本指南严格按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》的规则起草,确保编制程序、格式内容等规范。本指南作为国家和行业标准/指南的必要补充,符合有关法律法规的要求,并在突出原位热处理耦合化学修复技术特点的同时,做好与现行相关标准/指南的衔接工作,保证系列标准框架内容一致,易于理解、使用便捷。其次,充分调研了国内外污染场地原位热修复、化学修复相关案例、标准/指南,结合编制组在原位热处理耦合化学修复示范工程中获得的实践经验,提出详细的技术要求,使指南具有更好的指导意义。

2.2 标准编制内容

2.2.1 适用范围

本技术指南适用于多环芳烃、石油烃、氯代烃等有机污染类,及各类有机复合污染场地修复工程,可作为工程设计、施工、运行及维护的指导文件。

2.2.2 技术原理

在加热条件下可提高氯代烃、多环芳烃、石油烃等非极性有机污染物在水中的溶解度,提高污染物与氧化药剂接触的传质效率,促进反应高效进行。同时加热条件下过硫酸钠热活化产生强氧化性的硫酸根自由基(SO4⁻⁻),过硫酸钠或SO4⁻⁻自由基与有机污染物发生氧化反应并将之去除。以上反应中,加热温度的设定至关重要。超过50°C时,有机物热增溶现象明显,硫酸根自由基生成,氧化反应速率明显加快。但加热温度越高,所需能耗越大,研究表明加热温度设定在50~80°C范围内可实现有机污染物的低能耗、低成本修复。

2.2.2.3 工艺流程

原位热处理耦合化学修复施工分为加热、化学注入和检测验收三个阶段,并将全过程纳入检测及过程控制范围,耦合修复技术路线如下。

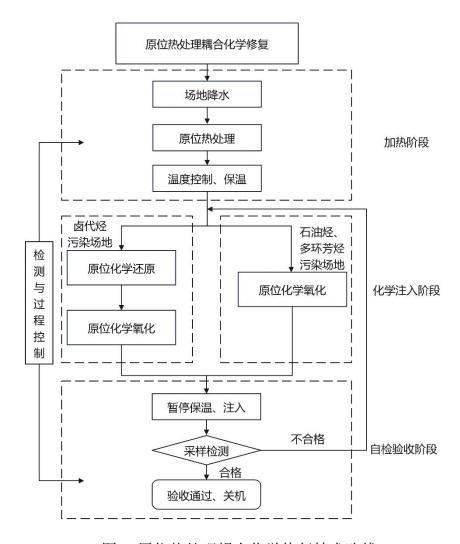


图 1 原位热处理耦合化学修复技术路线

2.2.3 主要技术要点说明

2.2.3.1 平面布设技术要求

原位热处理耦合化学修复技术应从技术有效性和安全性出发,合理布置加热井、化学注入井和监测井。因加热后地层温度保持在50~80°C,氧化药剂受热活化后消耗速度加快,其在土壤中的迁移扩散规律与一般化学注入有显著差异,需结合地层渗透性设计注入井间距,以保证药剂的有效传输和反应时间。注入井间

距应小于或等于两倍药剂扩散半径。药剂扩散可分为注入过程中扩散和停止注入后弥散两个阶段。停止注浆后氧化药剂在 50~80℃下很快衰减,仅随地下水进行极为有限的迁移,因此耦合修复过程中的药剂扩散主要考虑注入过程。通过设定初始浓度、反应温度,扩散通量(注入压力或流量)等初始和边界条件,采用有限元法得出药剂扩散半径。根据正文式(1)计算不同注入井头压力和地层渗透系数下的最大注入流量(正文附表二)。采用定流量边界条件计算相应注入流量下的扩散半径(正文附表三),可通过附表直接估算扩散半径。

温度监测井应布置在加热井冷点和远点位置,以充分判断修复区域在不利条件下的升温情况。当区域冷点和边缘位置温度达到目标温度,标志着原位加热全域满足耦合修复要求。地下水监测井应布置于化学注入井几何中心、污染严重区域以及修复区域的上、中、下游,实时测定含水层中的药剂浓度、地下水 pH 值、EC、Eh 等参数,以判断药剂扩散效果,并及时反馈调整注入。

注入井和监测井应距加热井至少 1m, 防止大流量注入的药剂立即发生局部过热的暴沸现象。

2.2.3.2 运行实施技术要求

在原位热处理耦合化学修复实施中,需对地层温度、地下水各项指标等进行 动态持续监测,并按照控制节点管理修复进程。

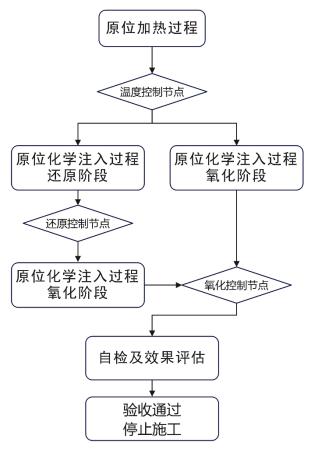


图 2 原位热处理耦合化学修复运行过程和控制节点

(1) 运行过程

工艺运行过程中,动态监测分析地层温度、地下水水位、水质、药剂浓度等关键指标,并相应动态调整运行参数,以达到传热均匀、药剂均匀扩散的状态。

原位加热过程中对地层温度的监测是判断热处理向耦合化学修复过渡的关键。在地层达到目标温度后开始保温,并进入原位化学注入阶段。一方面确保耦合化学修复处于适宜的反应温度范围,另一方面也确保了能源的精确使用,降低能耗。

原位注入过程的还原阶段,通过测试地下水 pH、Eh等指标可实现对地下含水层中还原状态的动态监测,根据过程监测数据及时调整具体注入井的药剂注入量、注入时间和频次,直至达到还原控制节点。

原位注入过程的氧化阶段,对地下水 EC、Eh、药剂浓度、水位等指标的监测可反映注入药剂扩散后的时空分布特征,是调节药剂注入的关键信息反馈。过硫酸盐等氧化药剂在热激活条件下半衰期短,氧化剂停留时间缩短,需根据监测数据及时调整注入参数,维持地层中氧化剂的均匀分布和反应浓度。

(2) 控制节点

温度控制节点: 修复区域的边缘或冷点地层温度均达到 50℃~80℃,此时达到温度控制节点。

还原控制节点:还原阶段控制地下含水层 Eh<-150 mV,直到被脱氯污染物浓度降低至修复目标值。随后,当地下水 pH、Eh 自然恢复至接近还原前水平或地下水 Eh>0 mV,此时达到还原控制节点。

氧化控制节点:保持地下水中氧化剂浓度在注入药剂浓度的 20%以上,直到地下水 Eh 持续高于 0 mV, EC>50 mS/cm,目标污染物浓度达到修复目标值,此时达到氧化控制节点。

在修复实施过程中应按照控制节点要求依次推进(图3)。

(3) 自检验收和关机

当加热温度、药剂注入量及扩散达到设计要求,且土壤和地下水中污染物浓度降低至低于修复目标值时,可暂停保温和药剂注入,开展自检和效果评估采样。系统停机顺序为:加热系统保温、化学注入系统暂停—自检和效果评估通过—加热系统停机—化学注入系统停机—监测系统停机。系统停机后进行设备设施拆除。如需要可适当保留监测系统一段时间,持续观测温度、地下水水质等信息,最终关机拆除。

2.2.3.3 监测技术要求

在原位热处理耦合化学修复实施过程中,需对土壤、地下水及区域环境各项指标进行实时或定期监测,指标参考见正文附表五。对于加热棒温度、土壤地下水温度、注入流量等参数宜采用实时监测,对于设备运行参数、土壤地下水水质、周边环境质量等参数等宜采用定期监测。

其中,施工开始前和完成后、控制节点前后应完成环境监测、土壤地下水质量参数监测,并记录燃气、电量、药剂和水等消耗量。化学注入阶段宜提高监测频率,以便准确判断控制节点,实现精准修复。

三、 基础研究与经济效益分析

3.1 基础研究

为探明原位热处理耦合化学修复技术的机理,编制单位开展了实验室小试、 土柱实验、现场沙箱实验、场地中试研究和示范工程研究,阐明了热耦合化学修 复相关机理,验证了修复效果,并提炼总结了技术工程参数和实践经验。

实验室研究阶段,采用污染物溶液和药剂的纯体系,在 20~90℃加热条件下对热耦合化学氧化还原反应有效性进行了验证,然后采用场地污染土进行了批实验,确定了最适反应温度为 50-80℃。土柱实验和沙箱实验采用场地土壤填充,并在土柱中设置小型加热棒,在沙箱中建造与工程应用一致的加热井,并开展了注入过程的地下水流场模拟。阐明了加热点周边热量扩散规律,确定了耦合修复程序。

场地中试采用与修复工程一致的工艺工程设计原则,着重研究了耦合修复装备调试与应用方法,加热控制方法,药剂注入工法,以及场地条件下污染物去除规律,传热与药剂扩散的传热传质规律。进一步验证了耦合修复效果,核算了中试规模能耗和成本水平,解决了平面布置、井反浆暴沸、注入流量控制、地下水水质监测等诸多工程关键问题。通过 ArcGIS、Sufer、Comsol 等仿真软件模拟不同输入热量下的土壤温度分布情况、不同注入条件下的药剂扩散半径和停留时间,并在中试实验中得到验证,为耦合技术的工程化应用积累了宝贵经验。

在原位热处理耦合化学修复示范工程中,优化了运行控制步骤,验证了耦合修复效果、能耗和成本降低水平,并进一步优化了关键技术指标和监测指标,确定了工艺流程、平面设计、修复单元建造等技术要求,及材料要件性能要求、检测和过程控制要点、运行维护要求等。

3.2 经济效益分析

原位热处理耦合化学修复技术修复高效、无二次污染且修复成本显著降低, 具有广泛的应用前景。本指南的实施可有效推广该技术,促进我国污染场地修复 技术的绿色可持续发展,以及相关装备和材料的产业化水平,推动土壤修复产业 良性发展,持续地创造社会经济效益。

四、标准涉及的相关知识产权说明

本技术指南版权归土壤学会所有,由土壤学会统一负责团体标准的出版和发行事宜。标准中涉及专利的问题按照国家相关规定处理。

五、与现行标准、法规的关系

本指南与相关标准及法律法规协调一致,没有冲突。国内现有相关标准及法律 法规如下:

- (1) 《中华人民共和国土壤污染防治法》(2019年1月1日起实施)
- (2) 《中华人民共和国环境保护法》(2014年修订,2015年1月1日起施行)
- (3) 《土壤污染防治行动计划》(国发(2016)31号)
- (4) 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018);
- (5) 《建设用地土壤污染状况调查 技术导则》(HJ25.1-2019)
- (6) 《建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则》(HJ25.2-2019)
- (7) 《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ25.3-2019)
- (8) 《建设用地土壤修复技术导则》(HJ25.4-2019)
- (9) 《污染场地挥发性有机物调查与风险评估技术导则》(DB11/T 1278-2015)
- (10)《土壤环境检测技术规范》(HJ/T 166-2004)
- (11)《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)
- (12) 《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2020)
- (13)《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》(HJ 25.6-2019)
- (14)《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》(HJ 25.5-2018)

行业标准《污染土壤修复工程技术规范 原位热脱附》(HJ1165-2021)、团体标准《原位化学氧化注入修复指南(征求意见稿)》分别针对原位热脱附、原位化学氧化注入技术进行规范和技术指导,本指南在技术原理、工艺流程、经济效益等方面均有本质性区别。因此,本技术指南的制定可以填补原位热处理耦合化学修复技术空白,同时与现有原位热脱附、原位化学氧化技术标准互为补充,进一步完善我国污染场地修复技术体系。

六、重大意见分歧的处理经过和依据

本指南无重大意见分歧。

七、其他应予说明的事项

无。