

酚在饱水亚砂土层中迁移转化的研究*

祝万鹏 陈燕波 杨志华 蒋展鹏

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 通过静态吸附实验、静态降解实验和动态土柱实验,研究了苯酚在饱和亚砂土层中的吸附性能,在好氧和厌氧条件下的降解性能以及其他有机物和氮、磷等营养元素对苯酚降解过程的影响;实验结果用计算机进行线性拟合和参数估值,求解出分配系数 $K_d = 0.112 \text{cm}^3/\text{g}$ 和降解系数 $K = 0.55 \text{d}^{-1}$ 。研究表明,苯酚在亚砂土层中的吸附性能较差,在好氧条件下具有很好的降解性能,而在厌氧条件下,其降解性能极差;营养元素氮、磷的存在将加速生物降解作用;受固体效应的影响,静态吸附实验求得的 K_d 偏大。

关键词 苯酚, 饱水亚砂土层, 迁移转化。

土地处理城市污水时,污水中的污染物质会通过土层污染地下水,造成危害。研究污染物在土壤及地下水系统中的迁移转化规律,为制订相应的污染控制标准和采取控制措施提供科学依据。有机污染物在土层中的迁移转化受土壤胶体的吸附和微生物的降解作用影响最大,要研究有机物在土层中迁移转化规律,必须求得分配系数 K_d 和降解系数 K 。

目前实验室测定 K_d 和 K 最常用的方法是静态实验和动态土柱试验。研究表明,静态实验求得的 K_d 受“固体效应”(Solids Effects)^[1]影响较大,即土壤浓度增大,值减小。由于实际土壤中的土壤浓度远大于静态实验条件下的土壤浓度,静态实验测得的 K_d 偏高。动态土柱试验能较好地模拟自然条件下土层实际状况,因而能得到较为准确的结果。降解系数 K 也可采用静态方法和动态土柱法测定。

本文以地下水中常见污染物苯酚作对象,采用静态试验、动态土柱试验测定了苯酚在饱水条件下亚砂土层中的分配系数 K_d 和降解系数 K 。

1 基本理论^[2,3]

污染物在饱水条件下土层中的迁移转化,主要是土壤水运移及物质与土壤间各种物理、化学、生物作用所致。吸附作用是一个复杂现象,当污染物浓度较低时,符合 Henry 模式:

$$c_s = K_d c_l \quad (1)$$

式中, c_s 和 c_l 分别是平衡时固相和液相中溶质浓度, K_d 为平衡分配系数。

在稳定条件下,当苯酚浓度较低时,吸附过程服从 Henry 模式,降解过程服从一级动力学模式 $c = c_0 e^{-Kt}$ 。对于饱和一维水流,考虑弥散、吸附和降解作用时,苯酚在土层中垂直向下迁移的方程是:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - RKc \quad (2)$$

式中, c 为水中有机物浓度 (mg/L); v 为孔隙流速 (m/d); D 为弥散系数 (m^2/d); ρ 为土壤干容重 (g/m^3); x 为沿流线坐标 (m); R 为迟滞因子, $R = 1 + (\rho/n)K_d$; n 为土壤有效孔隙率; K 为有机物降解系数。

在实验条件下,控制初始条件和边界条件如下:

$$\text{初始条件: } c(x, t)|_{t=0} = 0 \quad 0 \leq x < +\infty$$

$$\text{边界条件: } c(x, t)|_{x=0} = c_0 \quad 0 \leq t < +\infty$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = 0 \quad 0 \leq t < +\infty$$

在 D 、 R 、 K 、 v 为常数时,应用拉普拉斯变换,解方程(2),得解析解为(Van Genychten):

$$c(x, t) = \frac{v}{v+u} \exp\left[\frac{x(v-u)}{2D}\right] \text{erfc}\left[\frac{Rx-ut}{2\sqrt{DRt}}\right] +$$

* 清华大学科研基金资助课题

收稿日期:1993-11-01

$$\frac{v}{v-u} \exp\left[\frac{x(v+u)}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx+ut}{2\sqrt{DRt}}\right] + \frac{u^2}{2DRK} \exp\left[\frac{vx}{D} - Kt\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx+vt}{\sqrt{2DRt}}\right] \quad (3)$$

式中, $\operatorname{erfc}(y)$ 是余误差函数,

$$\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{+\infty} e^{-z^2} dz$$

当污染物在土层中既无吸附, 又无降解作用时, 式(2)中的 $R=1, K=0$, 此时式(2)的解为:

$$c(x,t) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x+vt}{\sqrt{2Dt}}\right) \right]$$

右边第二项很小, 常可忽略, 则:

$$c(x,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (4)$$

式(4)是无吸附和降解作用物质(保守物质)的一维迁移方程, 是弥散实验求解弥散系数 D 的依据。

只要已知各项参数, 根据式(3), 就可得到污染物在所给边界条件和初始条件下在下包气带中浓度的时空分布。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

(1)土样 华北地区常见的亚砂土, 其干容重 $\rho=1.32\text{g/cm}^3$, 饱和含水率 $\theta=0.50$, 饱和导水率 $K_s=1.077\text{cm/h}^{[4]}$ 。土样取回后, 经凉干、碾碎、过 2mm 筛, 装入袋中备用, 用前测其含水率。

(2)实验设备 静态吸附实验用 300ml 具塞磨口锥形瓶进行, 静态降解实验用 1000ml 试剂瓶经改制成的反应瓶进行。动态土柱实验在有机玻璃柱中进行。柱有效长 20cm, 内径 5cm, 内壁刻若干环形槽防止水沿柱壁形成沟流, 柱下端固定一多孔透水板。

2.2 实验方法

静态吸附实验 称取一定量的土样 8—10 份, 置于锥形瓶中, 分别注入一定体积浓度不同的苯酚溶液, 盖紧瓶塞, 在摇床上振荡(240 次/min) 2h, 静置 1d, 取上清液离心分离后测定水相浓度, 绘制吸附等温线。

(2)静态降解实验 称取一定量土样置于反应瓶中, 注入一定浓度苯酚溶液, 经常振摇, 静止

避光培养, 每隔一定时间取上清液离心分离后测定水相浓度, 绘制浓度随时间变化曲线。实验分别在好氧和厌氧条件下进行。为考察吸附作用的影响, 同时进行无菌条件下的实验: 将土样用干热法进行灭菌, 苯酚溶液用无菌水配制, 所用器皿亦全部进行灭菌处理。

(3)动态土柱试验 土柱中依次装填卵石承托层, 实验土样层和布水层, 各层间用尼龙网分隔。实验土样分层装填, 逐层压实, 控制柱内土样干容重接近自然状态。华北地区土壤干容重在 $1.1-1.8\text{g/cm}^3$ 范围内, 亚砂土一般在 1.30g/cm^3 左右, 实验装填土实测干容重为 1.345g/cm^3 。用清水洗柱一周, 降低柱内苯酚本底浓度, 稳定孔隙结构和渗透流速。实验时, 实验水样用恒水头装置自柱顶注入, 由下端出水口流出, 用阀门控制流速, 使流速在亚砂土达 $1 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-4}\text{cm/s}$ 。先进行弥散实验: 将含浓度为 c_0 的示踪剂(保守物质, 本实验用 NaCl , 250mg/L) 溶液连续注入土柱, 定时测定出水浓度, 作出 $c-t$ 曲线即穿透曲线, 根据方程(4), 经计算机拟合, 求解弥散系数 D 。

测定弥散系数后的土柱, 经去离子水洗柱后, 进行苯酚溶液穿透曲线测定。

3 实验结果与分析

3.1 静态吸附实验

在 3 种固液比条件下, 进行了苯酚在亚砂土上的吸附实验, 用最小二乘法对实验数据进行拟合, 得吸附等温线如图 1 所示。

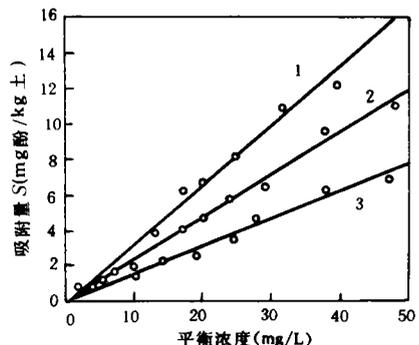


图 1 苯酚在亚砂土层中的吸附等温线

实验结果表明, 苯酚在亚砂土中的吸附过程

符合 Henry 吸附模式。当固液比为 1 : 10, 1 : 5, 1 : 2.5 时的 K_d 依次为 0.328, 0.233, 0.152 (cm^3/g)。 K_d 值较小, 说明亚砂土对苯酚的吸附性能较差; 固液比增大, K_d 值减小, 证明“固体效应”对 K_d 的影响很大。

3.2 静态降解实验

图 2 给出了静态降解实验结果。根据曲线拟合结果求得的降解系数列于表 1 中。

表 1 静态降解实验条件及结果¹⁾

瓶号	浓度 c_0 (mg/L)	实验条件	营养状况	降解系数 (d^{-1})
1	30.60	好氧	不加营养	0.432
2	27.66	好氧	加生活污水, 使 BOD : N : P = 100 : 5 : 1	0.262
3	25.50	好氧	加 N、P 使 苯酚 : N : P = 100 : 5 : 1	0.545
4	112.7	好氧	不加营养	
5	31.80	厌氧	不加营养	
	50.00	无菌	不加营养	

1) 土水比均为 1 : 5

从图 2 可以看出:

(1) 不同条件下的好氧降解呈现出相同的规律, 对于 1、2、3 号瓶, 实验开始后, 都有一个适应期(约 1—3d), 其后苯酚浓度下降较快, 浓度和时间的关系符合一级动力学模式($c=c_0e^{-K_d t}$)。4 号瓶在整个实验过程中苯酚浓度均按零级动力学模式($c=b-K_d t$)下降。

(2) 营养条件对降解过程有较大影响, 3 号瓶实验时, 按照微生物对营养的要求, 加入 N、P, 且水中苯酚为唯一的碳源, 3 号瓶 K 值大于不加营养的 1 号瓶。2 号瓶加入生活污水作为营养源, 生活污水中含有适于微生物生长需要的营养物质, 但结果表明, 由 2 号瓶所得 K 值反而比 1 号瓶的 K 值小, 说明其它有机物的存在会影响苯酚的降解。这是因为生活污水中的大部分有机物比苯酚更易为微生物降解, 与苯酚发生竞争的结果, 使苯酚降解速度变慢。

(3) 从 4 号瓶和 1 号瓶的比较可发现, 苯酚是一种有一定生物毒性的有机物, 当其浓度提高时会抑制土壤中微生物的活动。所以, 4 号瓶实

验结果与无菌条件下的 6 号瓶接近, 几乎无降解作用发生。图 2 说明, 在高浓度下, 苯酚降解过程更符合零级动力学模式。

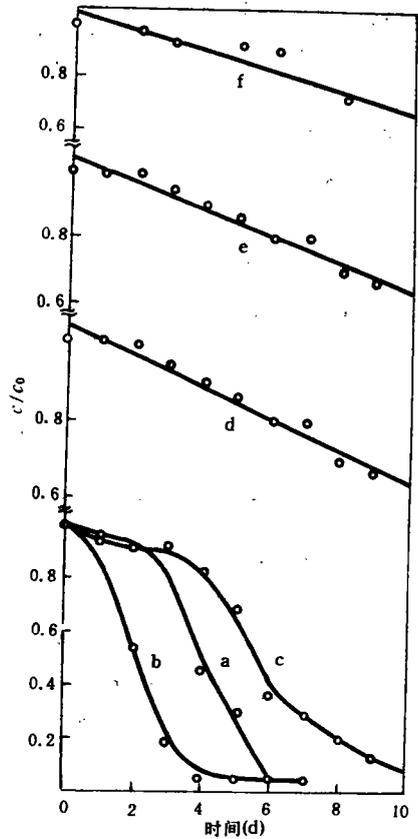


图 2 苯酚降解曲线

a. 1 号瓶 b. 2 号瓶 c. 3 号瓶 d. 4 号瓶 e. 5 号瓶 f. 6 号瓶

(4) 实验发现, 要使苯酚降解 90% 以上, 1、2、3 号分别需要 6d、9d 和 3.5d, 而厌氧条件的 5 号瓶需 17d。可以看出, 好氧条件下苯酚的降解比厌氧条件下快得多, 说明水中溶解氧对苯酚在土壤中的降解过程影响极大。

(5) 厌氧降解实验与无菌实验所得结果很相似, 说明苯酚在厌氧条件下降解极为微弱。

3.3 动态土柱实验

弥散实验结果用(4)式经计算机拟合求得弥散系数 $D=0.0057\text{m}^2/\text{d}$ 。

苯酚迁移转化模拟实验结果如图 3 所示。根据式(3)即 $c(x, t)$ 的解析解, 编制程序进行曲线拟合求解出 K_d 和 K 值, 如表 2 所示。

实验结果表明:

(1)与静态降解实验结果相比,动态土柱试验测得的降解系数较大。根据有机物降解一般规律,有机物与微生物接触越充分,环境越适合微生物生长,则有机物降解速度就越快。动态土柱实验中苯酚溶液通过土壤颗粒间隙流动,与微生物充分接触,在其他条件相同时,动态降解速度应该比静态降解速度快。

(2)动态土柱实验求得的分配系数 K_d ($0.112\text{cm}^3/\text{g}$) 明显小于静态实验结果,这进一步说明了“固体效应”对 K_d 的影响。从动态土柱实验求得的 K_d 比土水比为 1 : 2.5 条件下静态吸

附实验求得的 K_d ($0.152\text{cm}^3/\text{g}$) 更小,说明要用

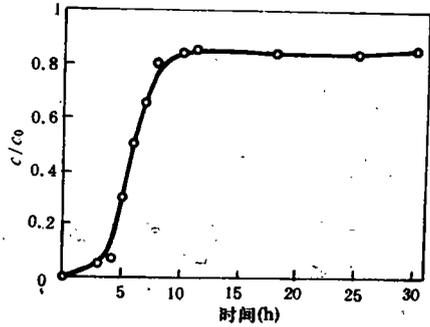


图 3 动态土柱实验穿透曲线

表 2 苯酚迁移转化模拟实验结果

初始浓度 c_0 (mg/L)	土层干容重 ρ (g/cm ³)	有效孔隙度 n	孔隙流速 v (m/d)	弥散系数 D (m ² /d)	迟滞因子 R	分配系数 K_d (cm ³ /g)	降解系数 K (d ⁻¹)
32.67	1.32	0.50	0.78	0.0052	1.30	0.112	0.55

静态吸附实验求 K_d , 则土水比应稍大, 在本实验条件下, 土水比不宜小于 0.5。

(3)动态土柱实验受外界影响较大, 准确地说, 动态土柱试验求得的降解系数实际上是多种因素同时作用下的一个综合降解系数。

4 结 论

(1)苯酚在亚砂土层中的吸附性能较差, 在低浓度时, 吸附过程服从 Henry 吸附模式。

(2)苯酚在好氧条件下具有较好的降解性能, 合适的营养元素的存在能加速苯酚的降解; 水样中其他易降解有机物的存在会与苯酚发生竞争降解, 影响苯酚的降解速度。

(3)在好氧条件下苯酚降解过程服从一级动力学模式, 降解系数为 0.55d^{-1} 。

(4)在浓度高时, 苯酚对微生物有毒害作用, 严重影响苯酚的降解过程。

(5)厌氧条件下, 苯酚降解速度极慢, 降解过程服从零级动力学模式。

参 考 文 献

- 1 Celorie J A et al. . J. Environ. Qual. . 1989, 18(3):307—312
- 2 W · 金士博, 杨汝均等译. 水环境数学模型. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987; 346—353
- 3 刘兆昌等. 地下水系统的污染与控制. 北京: 中国环境科学出版社, 1991; 226—230, 298—333
- 4 聂永丰, 刘兆昌. 环境科学. 1989, 10(2): 2—5

• 环境信息 •

欧洲对流层臭氧浓度不断上升

据英国政府成立的一个科学专门小组的一份最新报告显示, 欧洲对流层臭氧浓度每年大约上升 1%—2%。光化学氧化剂检查小组(PORG)说, 这一测量结果与根据臭氧先质如挥发性有机化合物和氮氧化物排放计算出的预测结果相一致。乡村高地地区的臭氧高峰浓度最高。靠近阿尔卑斯山脉的地区的臭氧最高浓度为 180ppb, 且每年臭氧浓度高于 60ppb 的时间超过 400h。相比之下, 斯堪

的纳维亚南部和英格兰臭氧浓度高于 60ppb 的时间, 一般不到 200h。英国臭氧年均浓度为 10—30ppb, 城市地区的臭氧浓度最低, 因为那里来自汽车尾气的氧化氮消耗了臭氧。然而, 自 1986 年以来, 英国乡村地区臭氧平均浓度每年大约上升 1ppb。该报告是由英国环境部大气质量局公布的。

小康译自 ES&T, 1994, 28(6): 251A

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Performance of Modified Polyacrylonitrile-based Activated Carbon Fibers for SO₂ Adsorption. Liu Zhongzheng, Cuan Yaquan et al. (Dept. of Environ. Sci., Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 1—5

Polyacrylonitrile-based activated carbon fiber (ACF-PAN) made by the authors in laboratory was modified by adding different active components in order to improve its performance for adsorbing SO₂. Then ACF-PAN and the differently modified ACF-PANs were studied on their performances for SO₂ adsorption. It was found that the modified ACF-PANs had an equilibrium adsorption capacity which was more than 2 times that of ACF-PAN and about 10 times that of activated carbon (ACF-PAN, 62.9mg/g ACF; ACF-PAN (II)₁₋₄, 113.6—143.7mg/g ACF; AC, 14.9mg/g AC), and an adsorption rate which was more than that of ACF-PAN, so that such a modification made the capacity of adsorbing SO₂ to be largely increased.

Key words: modification, activated carbon fiber, sulfur dioxide, adsorption, polyacrylonitrile.

Effects of Mercury on Sewage Purification and Physiological Characteristics of Immobilized *Chlorella*. Yan Guo'an, Li Yijian (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 6—9

Chlorella vulgaris entrapped in an alginate gel was used to remove NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P from wastewaters containing different levels of mercury (Hg²⁺) in laboratory, and the effects of mercury on the removals of nutrient salts and on the physiological features such as chlorophyll-a, photosynthetic intensity, growth and peroxidase activity of the immobilized algae were examined and compared with those of free algae (control). It was found that the immobilized algae had an increased resistance to the toxicity of mercury so that a concentration of 0.2×10^{-6} Hg²⁺ or less did not significantly affect its efficiency in removing the nutrients while allowing the free algae to have a significantly reduced efficiency in removing the nutrients. As the Hg²⁺ concentration increased, the immobilized algae had a gradually decreasing removal of nutrients which was still higher than that of free algae in a wastewater without Hg²⁺. Similarly, the growth, chlorophyll-a content, photosynthetic intensity and peroxidase activity of the immobilized algae decreased with increasing the Hg²⁺ concentration but were still higher than those of free algae.

Key words: mercury, immobilized *Chlorella*, sewage purification, physiological characteristics.

Study on the Optimized Conditions for Entrapping

Anaerobic Activated Sludge in PVA. Min Hang et al. (Dept. of Environ. Sci., Zhejiang University of Agriculture, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 10—14

The optimized conditions under which anaerobic activated sludge was immobilized with a mixed carrier process using polyvinyl alcohol (PVA) as major entrapping material were studied. The mixed carrier consisted of PVA, 0.15% sodium alginate, 2% Fe (iron powder), 0.3% CaCO₃, and 4% silica gel. It was found that the optimum conditions were the concentration of 8% PVA and the initial concentration of 20% sludge. The pH value of boric acid solution had an effect on the immobilization and the use of sodium carbonate as pH adjusting agent allowed the boric acid in gel solution to have a pH of 6.7 which increased the strength of immobile phase and its activity of producing methane. This mixed carrier process effectively solved the problems that the immobilized cell technology applied in wastewater treatment faced, such as difficulty in forming spherical particles, ease of the particles to be broken, loss of the activity in producing methane, and floatation of the particles upon producing methane.

Key words: PVA, anaerobic sludge, wastewater treatment, conditions for immobilization.

Study on the Transportation and Transformation of Phenol in Saturated Silt Loam. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 15—18

The transportation and transformation of phenol in saturated silt loam were studied by means of batch adsorption, batch biodegradation and dynamic soil column experiments. Longitudinal dispersion coefficient (D), adsorption coefficient (K_d) and biodegradation coefficient (K) were obtained through curve fitting and parameter estimation; $K_d = 0.112 \text{ cm}^3/\text{g}$, $K = 0.55 \text{ d}^{-1}$. The results indicate that phenol was hard to be adsorbed by the silt loam, readily biodegraded in the soil under an aerobic condition, but less biodegraded under an anaerobic condition. The presences of N and P speeded up biodegradation of phenol. Batch tests usually overestimate the K_d values because of the "Solids Effect".

Key words: phenol, silt loam, transportation and transformation.

Relationship of the Contents of Available Trace Elements in Soil to Topographical Units; A Case Study in the Weihui City and Huixian City of the Xinxiang Prefecture, Henan Province. Liu Xiudi and Li Jiyun (Research Center for Eco-Environ. Sci.,