

油污染土壤气体抽排去污模型及影响因素

李金惠¹, 聂永丰¹, 马海斌², 夏新², 梁夫艳¹, 甄晓月¹ (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 jinhui@tsinghua.edu.cn 100084; 2. 北京科技大学化学系, 北京 100083)

摘要: 为了开展适合我国实际情况的有机污染土壤气体抽排净化技术研究, 在对油污染土壤的通风去污过程机理进行分析的基础上, 建立了一个简化机理模拟模型. 以华北地区典型土壤为实验土样, 油污染物为例, 通过一维土柱实验, 研究了抽排气体流速、土壤含水率和土质对去污过程的影响. 实验表明抽排气体流速存在最佳值, 土壤含水率对不同土质土壤净化时间影响不同, 对粉砂土, 含水率升高, 净化效率增强; 而对粘质土壤, 结果正好相反. 对模型预测结果进行实验验证表明, 本文建立的模拟模型在实验限定条件范围内是准确和适用的.

关键词: 油污染; 土壤污染; 气体抽排; 模型

中图分类号: X53, R124 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-05-0092

Vapor Extraction Technology in Oil Contaminated Soil Remediation

Li Jinhui¹, Nie Yongfeng¹, Ma Haibin², Xia Xin², Liang Fuyan¹, Zhen Xiaoyue¹ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract: In order to study the Vapor Extraction Technology that can be applied to China, on the basis of mechanism analysis of Vapor Extraction Technology for oil-contaminated soil, a simplified and practical contaminant removal model to simulate the soil remediation time was presented. With the typical unsaturated soils in North of China, the effects of the vapor flow rate, soil water content and quality on the remediation process were studied. The results showed that the best value of flow velocity was existed, and water content had different influence on different kinds of soil, for silty soil, the efficiency of remediation enhanced with water content increase, but there was a reverse result for clayey soil. Through one-dimension soil column experiments, the results showed that these factors had different effects on remediation time. The research using the soil column apparatus show that the predicted results were validated and the applied conditions of this model were qualified.

Key words: oil pollution; soil pollution; vapor extraction; model

目前国外对 SVE 技术的研究主要集中在去污机理和建立流场模型等方面, Pedersen 对 SVE 技术上世纪 90 年代以前的情况进行了总结^[1], 同时研究了土壤含水率对净化时间的影响; Kaleris^[2]提出了一种连续和间歇抽排净化时间数学模型, David^[3,4]研究出土壤气体抽排流速及流量存在最佳值. 但目前关于气体抽排去污机理的研究, 大多建立在理想实验基础之上, 从机理上对有机污染物去除过程进行深入的探讨, 给实际应用带来困难^[5]. 本研究在国外成果基础上, 根据我国实际情况, 开展了适合我国实际情况有机污染土壤的气体抽排净化技术研究, 建立了预测理论抽气量和净化时间模型; 用华北地区典型土壤, 在一维实验研究基础上,

对抽排气体流速、土壤含水率、不同土质等因素对不同污染物净化时间的影响进行了探讨.

1 理论抽气量和净化时间预测模型

在油污染土壤中, 当油类有机物的含量达到其残余饱和度时, 非水相液态有机物是污染物的主要存在形式. 在油污染土壤的抽排去污过程中, 有机物从液相进入气相. 在气液界面上, 有机物在气液两相中的浓度满足热力学平衡关系^[6,7]. 在油污染土壤通风去污过程中, 液态油类有机物不断挥发进入气相, 进而被气流

基金项目: 清华大学环境科学与工程研究院基础研究基金 (0110)

作者简介: 李金惠(1965~), 博士, 副教授, 从事固体废物和危险废物管理、污染控制、外置及资源化、环境风险评估和酸雨水化学等方面的研究和教学工作.

收稿日期: 2000-11-15; 修订日期: 2001-03-05

携带排出.因此,总的去污速率由以下 3 方面的限制条件决定:污染区气体抽排速率;气相对流传质速率;液相中污染物扩散速率.在通风去污过程中,根据物质守恒原理,对油类混合物中的组分 i ,有如下守恒方程:

$$\frac{dM_i}{dt} = -Qc_i - B_i \quad (1)$$

式中, M_i 为组分 i 在土壤中的总摩尔数, Q 为气体抽排流量, c_i 为抽排气体中组分 i 的气相摩尔浓度, B_i 为组分 i 的自然降解速率.

假设污染物在土壤中均匀分布,在各相间平衡分配;忽略水溶相和吸附相中有机物组分 i 的摩尔数.由此对组分 i 可得等式:

$$M_i = \frac{z_i p \theta V}{RT} + x_i M^{\text{HC}} \quad (2)$$

式中, z_i 为组分 i 在气相中的摩尔分数, p 为土壤孔隙中的气体压力(atm), θ 为土壤有效孔隙率(气体孔隙率), V 为污染土壤总体积, R 为气体常数, T 为土壤温度(K), x_i 为组分 i 在液相中的摩尔分数, M^{HC} 为液态有机物总摩尔数,(2)式等号右侧第 1、2 项分别为气、液两相组分 i 的摩尔数.

在计算组分 i 在各相间的平衡分配比例时,根据拉乌尔定律,有关系式:

$$z_i p = x_i p_i^{\text{sat}} = c_i RT \quad (3)$$

式中, p_i^{sat} 为纯物质 i 的饱和蒸汽压,是温度的函数.将(3)式代入(2),并化简可得:

$$M_i = x_i \left[M^{\text{HC}} + \frac{p_i^{\text{sat}} \theta V}{RT} \right] \quad (4)$$

其中, $x_i = \frac{M_i^{\text{HC}}}{M^{\text{HC}}}$, 并且有约束条件 $\sum_i x_i = 1$

可由迭代法通过计算机编程完成数值求解.对于给定的时间步长 Δt ,由方程(4)迭代计算,可求出不同时刻残留污染物各组分 i 的含量 M_i ,残留总量 M ,抽排气中各组分气相浓度 c_i 以及单位污染物在某去除效率下所需的理论抽气量或在一定的抽排气体流量下残留污染物量随时间变化的趋势,从而预测抽排净化所需时间.

2 模型验证及适用范围的实验研究

为验证所建立的抽排去污简化机理模型的合理性和适用性,本研究设计了一套土柱实验系统,并建立了一套实验方法.通过一维土柱实验检验模型预测结果与实验结果的符合程度,并确定模型的适用条件.

2.1 实验样品与分析方法

(1)实验土样的选取 土样采自北京,属于华北平原典型土壤,褐土的粉砂土和黄潮土的粘质粉土.土样经过去杂质、干燥、研细,并过 1 mm 筛,其性质见表 1.

(2)实验有机物的选取 选用由 3 种烷烃

表 1 实验样土的性质

Table 1 Properties of experimental soil

粉砂土						粘质砂土								
密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	有机质 含量/ %	粒径/ mm				IP 指数	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	有机质 含量/ %	粒径/ mm					
		1.0 ~ 0.6	0.6 ~ 0.3	0.3 ~ 0.15	< 0.15				0.2 ~ 0.1	0.1 ~ 0.05	0.05 ~ 0.01	0.01 ~ 0.005	0.005 ~ 0.002	< 0.002
2.695	0.78	8.8	49.6	29.0	12.6	9.9	2.703	2.85	15	25	44	7	4	5

[正戊烷(C_5H_{12})、正辛烷(C_8H_{18})和正癸烷($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)]按一定比例配制成的混合物作为汽油的一种物理模型进行实验研究^[8].这 3 种烷烃可分别代表汽油中挥发性较强的低碳烷烃($\text{C}_4 \sim \text{C}_6$)、中等挥发性的中碳烷烃($\text{C}_7 \sim \text{C}_8$)和挥发性较弱的高碳烷烃(C_9 以上).按挥发性由强到弱划分,汽油中这 3 个范围内的有机物总含量的

物质的量比值约为 2.7:1:1,因此自配混合物中 3 种烷烃的摩尔比也取为 2.7:1:1.

(3)气体中有机物浓度测定方法 采用 PE 公司配有 1022 型色谱工作站、FID 检测器和非极性毛细管柱色谱柱的 AutoSystem XL 气相色谱仪,由外标法进行定量测定.

2.2 实验装置及实验方案

(1) 实验装置由实验土柱、气体管道、流量计、稳压罐和真空泵等组成(图1)。实验土柱为

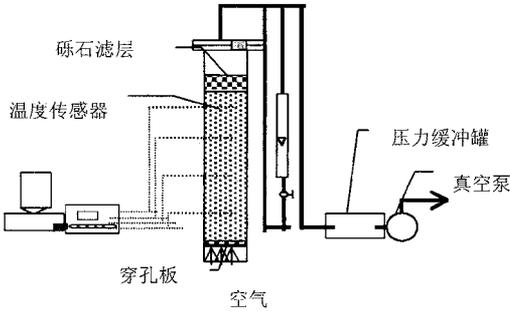


图1 油污染土壤抽排去污实验装置

Fig.1 Experimental equipment of SVE for contaminated soil

有机玻璃制成,内径 80 mm,总长 700 mm,底部设有多孔板,板上放置有 100 目不锈钢网;将已筛选好的样土按一定堆积密度分层填入,填土过程中按设定的土壤含水率计算所需的水量和

污染物的量,并分层加入;在填好的土层上,放一层不锈钢网,再填入约 5cm 高的豆石,做过滤之用。空气从土柱下方进入,土柱顶部的出气管与真空泵相连,中间设有流量计,以及稳压罐和真空表。

(2) 所拟实验方案如表 2 所示,共包括 5 次土柱抽排实验,每个小柱实验中,粉砂土装填量为 2kg,粘质粉土装填量为 1.5kg。

2.3 实验结果分析及讨论

按照实验方案进行的小柱实验,可以得到 10 次实验结果,分为系列 1(实验 I-1、I-2、I-3);系列 2(实验 I-4、I-5);系列 3(实验 II-1、II-2、II-3)和系列 4(实验 II-4、II-5)。可得到不同条件下抽排气体中 C_5 、 C_8 、 C_{10} 浓度随时间变化关系(见图 2),以此为基础比较模型预测和实验测定值的符合程度。

不同污染物(C_5 、 C_8 、 C_{10})在系列(I、II、III)时抽排气体浓度(mg/L)随时间变化曲线

表 2 实验方案

Table 2 Experimental scheme

项目	粉砂土					粘质砂土				
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5
堆积密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
孔隙率	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
含水率/%	10.0	10.0	10.0	4.0	4.0	16.7	16.7	16.7	6.7	6.7
有效孔隙率	0.19	0.19	0.19	0.29	0.29	0.25	0.25	0.25	0.39	0.39
污染物含量(油/土)/ $ml \cdot g^{-1}$	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
抽排气量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	1.2	0.8	0.4	0.8	0.4	1.2	0.8	0.4	0.8	0.4
表观流速/ $cm \cdot s^{-1}$	6.63	4.42	2.21	4.42	2.21	6.63	4.42	2.21	4.42	2.21
孔隙流速/ $cm \cdot s^{-1}$	34.8	23.2	11.5	15.3	7.6	26.5	17.6	8.8	11.3	5.7

如图 2 所示。

(1) 抽排气体流速的影响 当抽排流量超过一定范围后,净化单位有机污染物所需的实际空气量大于模型预测值,且所需空气量随流量增加而增加。以系列 1 为例,在不同的抽排流量下,对每摩尔污染物达到 95% 的去除率所需的理论和实际空气量列于表 3。

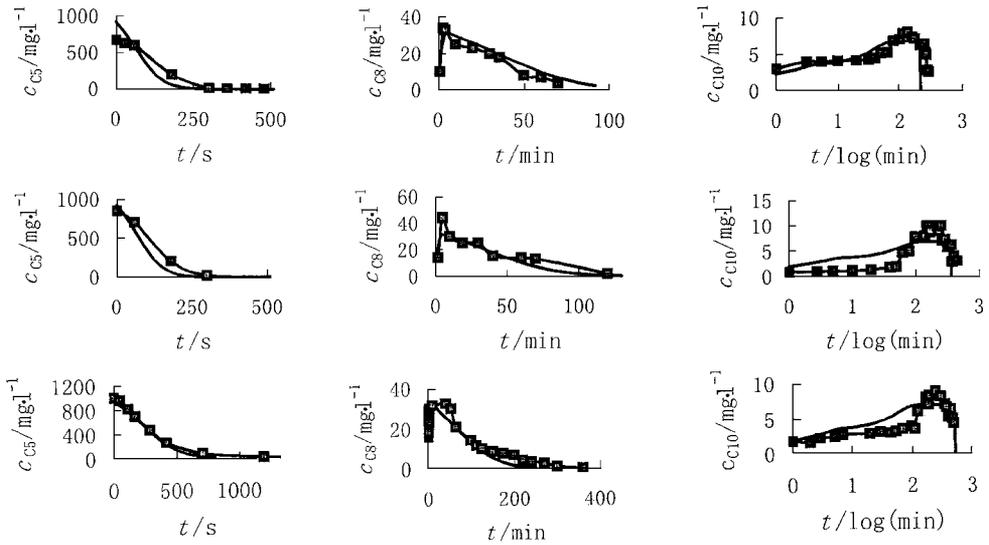
从表中数据及图系列(I、II、III)可看出,在测量的流量范围($0.4 m^3 \cdot h^{-1} \sim 1.2 m^3 \cdot h^{-1}$),

表 3 实验结果与理论计算结果比较

Table 3 Comparison of experimental results and theoretic calculation

实验序号	I-1	I-2	I-3
流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	1.2	0.8	0.4
孔隙流速/ $cm \cdot s^{-1}$	34.8	23.2	11.5
所需理论空气量/ $m^3 \cdot mol^{-1}$	3.0	3.0	3.0
所需实际空气量/ $m^3 \cdot mol^{-1}$	3.8	3.0	3.0

相应的孔隙流速在 $11.5 cm \cdot s^{-1} \sim 34.8 cm \cdot s^{-1}$



上、中、下图分别表示实验系列 1~3,平滑曲线表示理论模拟值,实点连线表示实验测定值

图 2 抽排气体浓度 (mg/L) 随时间变化曲线

Fig. 2 Curves of vapor concentration varying with time

的范围内时,实验值与理论值符合得很好。但本文所采用的理论计算模型是建立在即时平衡假设基础上,即假设抽排气体中各有机物组分气相浓度均为饱和值,因此由该模型计算出的所需理论空气量不随流量的变化而改变。实际有机物抽排去除过程中,当孔隙流速超过一定限值时,由于有机物相间传质过程中气相对流传质阻力和液相扩散阻力的影响,抽排气中总的污染物浓度将会降低,从而导致净化单位有机污染物所需的实际空气量大于由模型计算出的理论值。

表 4 模型适用的流速范围

Table 4 Range applied of flow velocity of the model

系列	土质	初始含水率 / %	模型适用的孔隙流速上限 / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
1	粉砂土	10	35
2	粉砂土	4	8
3	粘质粉土	16.7	15
4	粘质粉土	6.7	11

在一定的土质和含水率条件下,应用本文提出的简化模型可预测净化单位有机污染物所需的实际空气量时的适用流速范围。SVE 系统

常见的孔隙流速一般低于 $10 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,由表 4 中数据可知各种条件下的模型适用流速范围上限均高于 $10 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,因此所建简化机理模型具有实际应用价值。

(2) 含水率的影响 在系列 1 和系列 3 的实验中,分别在 10% 和 4% 的含水率下, C_8 的峰值浓度分别约为 $42 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $36 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,峰值出现时间从 10 min 延至 30 min; C_{10} 的峰值浓度分别为 $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此结果表明,抽排气体中较难挥发组分 (C_8 和 C_{10}) 的气相峰值浓度随含水率降低而下降;且在抽排气量不变的条件,含水率越低, C_8 气体峰值浓度出现得越晚。这一实验结果可从土壤颗粒对有机物和水的竞争吸附现象得到解释:由于水分子为极性分子,较非极性的有机物分子更易被土壤颗粒吸附,当土壤的含水率较低时,土壤对有机物,特别是分子量较大的有机物更易吸附,从而导致上述现象的发生。

从系列 3 的实验结果,可观察到与上面相反的现象,即难挥发组分的气相浓度值随含水率降低而略有增加。这表现了含水率变化对去污过程影响的另一方面:即含水率降低,有效孔

隙率增加,这样在流量一定的前提下,导致土壤孔隙流速下降,而有利于有机气相浓度的增加.总之,含水率对土壤中有有机物去除的影响有两个方面.至于哪个方面将占主导地位,需具体情况具体分析^[7].

(3) 土质的影响 粉砂土和粘质粉土.从实验结果可明显看出,在相同的流量下,粘质粉土实验中各组分的气相浓度要低于粉砂土实验中的相应值.可能的原因之一是由于粘质粉土对有机物的吸附作用比粉砂土要强.

以上根据实验结果分别讨论了抽排流速、土壤含水率和土质对抽排去污效率的影响,并确定出了简化机理模型的适用条件范围.在适用条件范围内,可通过该模型大致预测净化单位污染物所需的治理时间和空气抽排量.

3 结 论

在对油污染土壤的通风去污过程机理及影响因素进行详细分析的基础上,建立了简化净化时间或单位摩尔的气体去除所需理论抽气量预测机理模型.不同土质、抽排流速和土壤含水率下不同污染物的净化实验表明本模型是合理的.在 SVE 系统常见的土壤条件和流速范围内,该模型可对实际的去污过程做出较为准确的预测;在实验设定的抽排流速内,抽排气量基本不随流量变化而变化;在相同的流量下,粘质粉土实验中各组分的气相浓度要低于粉砂土实验中的相应值.土壤含水率对不同土质的影响是不同的,对粉砂土,含水率升高,净化效率增

强;而对粘质土壤,结果正好相反.对于实际工程应用,使用精确模型需要大量的参数数据,而数据的获取往往需要花费大量的人力物力;由于现场所得数据的不确定性,容易误导模型的预测结果;还有时间、财力等等因素的限制.因此,对于一般的工程应用,本文提出的简化模型具有较高的实用价值.

参考文献:

- 1 Pedersen T A et al. Soil Vapor Extraction Technology. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1991.
- 2 Kaleris V et al. Estimation of Cleanup time for Continuous and Pulsed Soil Vapor Extraction. Journal of Hydrol., 1997, 194:330 ~ 356.
- 3 David J W et al. Soil Cleanup by In-Situ Aeration XIX Effects of Spill Age on Soil Vapor Extraction Remediation Rates Separation Science and Technology. Separ. Sci. Tech., 1994, 29(9):1645 ~ 1671.
- 4 David J W et al. Soil Cleanup by In-Situ Aeration XVI. Solution and Diffusion in Mass-Transport-limited Operation and Calculation of Darcy's Constants. Separ. Sci. Tech., 1994, 29(13):1133 ~ 1163.
- 5 夏春林. 土壤有机污染通风去除技术. 环境科学学报, 1995, 15(2):246 ~ 250.
- 6 Gomez L C et al. Soil Clean Up by In-Situ Aeration VI. Effects of Variable Permenabilities. Separ. Sci. Tech., 1991, 26(2):133 ~ 163.
- 7 Kayano S et al. Soil Clean Up by In-Situ Aeration X. Vapor Stripping of Mixtures of Volatile Organics Obeying Raoult's Law. Separ. Sci. Tech., 1992, 27(12):1525 ~ 1554.
- 8 Johnson P C et al. Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In-situ Soil Venting Ground Water. Ground Water, 1990, 28(3):143 ~ 429.