

石油类污染物在砂砾石层中的迁移与分布*

王东海 李广贺

贾道昌

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084 E-mail: wdhai@mail.cic.tsinghua.edu.cn) (山东省淄博市大武水源管理处, 255400)

摘要 利用静态模拟实验研究河滩砂砾石对油类的静态吸附特性, 确定平稳吸附等温方程. 通过动态土柱实验模拟油类在砂砾石中的迁移过程, 建立油类在砂砾石层中迁移的数学模拟模型, 确定模型参数, 以此预测油类在砂砾石中的迁移. 结果表明: 油类在砂砾石中的吸附符合 Langmuir 吸附模式; 砂砾石对油类的吸附量小, 迟滞因子 R_d 为 1.06; 石油类污染物在砂砾石层穿透能力很强, 约经 5d 基本穿透 20m 的砂砾石层, 10d 基本穿透 100m 的砂砾石层.

关键词 石油类污染物, 砂砾石, 迁移, 静态模拟试验, 动态土柱试验, 数学模型.

Transporting and Distributing of Petroleum Pollutant in Gravel

Wang Donghai Li Guanghe

(Dept. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084 E-mail: wdhai@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Jia Daochang

(Dawu Water Resource Management Office of Zibo City, Shandong 255400)

Abstract Through the static simulating experiment which was designed to study the static adsorption of petroleum pollutant by gravel, the equilibrium isothermal adsorption equation was determined. A soil column experiment was performed to investigate the dynamic transport of petroleum pollutant in gravel. A model of petroleum pollutant transport in gravel was developed and its parameters were determined. The petroleum pollutant adsorption by gravel conforms to Langmuir isotherm. The adsorption amount is very small and the retardation factor R_d is only 1.06. The ability of petroleum pollutant to transport in gravel is very strong. The model predicted that it only takes 5 days to transport through the gravel of 20m in thickness, and 10 days through that of 100m in thickness.

Keywords petroleum pollutant, gravel, transport, static simulating experiment, soil column experiment, model.

炼油厂含油废水长期排放淄河, 其河滩土层中残留的大量油类通过降雨淋滤或淄河河水冲刷释放进入地下水, 对淄博市大武水源地地下水水质构成极大威胁^{**}. 释放出的油类首先污染砂砾石层, 进而进入含水层污染地下水. 因此, 油类在砂砾石中迁移分布关系到包气带系统对油类的截留量. 目前单一物质在介质中的迁移转化研究较为深入, 但对多种有机物(色质联机分析多达 58 种)组成的含油废水在介质中迁移分布的研究较少. 本文在静态试验、动态土柱试验的基础上建立了迁移模型, 并通过模型

对油类在砂砾石中的迁移进行预测, 以期对整个水源地污染控制与治理提供必要的技术参数和科学依据.

1 材料与方法

1.1 分析方法与仪器

* 山东省科委重点攻关项目, 并得到英国政府 ODA 项目资助

** 淄博市地下水饮用水源地石油污染防治技术研究, 国家“八五”科技攻关专题(85-908-02-05)报告, 1995

王东海: 男, 27 岁, 博士研究生

收稿日期: 1998-01-15

油类的分析采用紫外分光光度法,分析所用药品及仪器为:岛津 UV-250 紫外分光光度计;石油醚(60—90),要求在测定波长处其透光率大于 80%。标准油采用标准方法从现场废水萃取制备得到^[1]。

1.2 样品采集处理

砂砾石选用淄河南杨段河滩现场的天然颗粒物,风干过筛,选用粒径 < 1cm 的颗粒物,并在 60 下进一步烘干,保存于磨口瓶中。其基本参数为: pH= 7.54, 干容重 $\rho_b = 1.786\text{g}/\text{cm}^3$ 。

经色谱联机及紫外分光光度扫描,土层残油释放液与炼油厂排放废水中的组分大致相同,因此含油废水可由现场废水中的油萃取配制而成,其萃取方法与标准油的制备相同^[1]。

1.3 实验方法

静态吸附实验在 300ml 具塞锥形瓶中进行,水土比为 100ml : 20g,恒温 20,振荡频率 120 次/min。吸附振荡一定时间后,离心澄清,分析油类平衡浓度。

动态实验装置如图 1。选择 8cm 的有机玻璃柱装入采自现场的砂砾石,进行动态吸附试验。动态模拟实验参数:柱内径 8cm,有效土层厚 50cm,控制干容重 $1.786\text{g}/\text{cm}^3$,土样孔隙度 47.8%,控制流速 $27.4\text{cm}/\text{h}$,流量 $870\text{ml}/\text{h}$ 。水样采用现场污油配制而成浓度 $20.14\text{mg}/\text{L}$ 的溶液,加入 $200\text{mg}/\text{L}$ 的 NaN_3 溶液以消除微生物的降解作用。在不同时刻分析出水中油类的浓度。

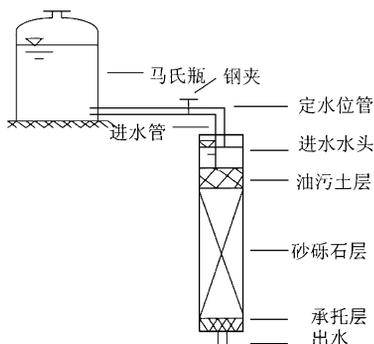


图 1 动态土柱试验系统装置示意图

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡试验条件的确定

控制 pH 值和振荡时间进行吸附交叉试验,结果见表 1。

表 1 不同条件下砂砾石的静态吸附量

编号	时间/h	pH	吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
1	4	6	0.031
2	4	7	0.049
3	4	8	0.034
4	8	6	0.039
5	8	7	0.059
6	8	8	0.051
7	12	6	0.032
8	12	7	0.041
9	12	8	0.052

从表 1 中可看出, pH 值对油类在砂砾石上的吸附影响不大,中碱性条件下吸附略优于酸性条件,考虑到研究区降雨的 pH 值在 7 左右,确定吸附平衡试验条件为:时间 = 8h, pH = 7。

2.2 吸附平衡试验和平衡吸附方程的确定

分别配制 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, $25\text{mg}/\text{L}$ 的含油溶液系列,按所确定的最佳吸附条件(时间 = 8h, pH = 7)进行吸附平衡试验。计算固相吸附量,计算式:

$$S = (c_0 - c) \cdot V/m \quad (1)$$

式中, S 为平衡时污染物的固相浓度, c_0 为污染物液相的原始浓度, c 为平衡时污染物的液相浓度, V 为溶液体积, m 为土样质量。

以 $S-c$ 绘出砂砾石的吸附等温线(见图 2)。

从图 2 的吸附等温线可以看出,吸附符合 Langmuir 模式,其吸附方程为:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{K_c \cdot S_m} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{S_m} \quad (2)$$

对 $1/S-1/c$ 进行线性回归,可求出 S_m, K_c 值。吸附等温方程拟合参数值为: $S_m = 62.9\text{mg}/\text{kg}$, $K_c = 1.43\text{L}/\text{mg}$, $S_m \times K_c = 8.995\text{L}/\text{kg}$, 相关系数 $r = 0.9847$ 。

$$\text{平衡吸附等温方程为: } S = \frac{8.995c}{1 + 1.43c} \quad (3)$$

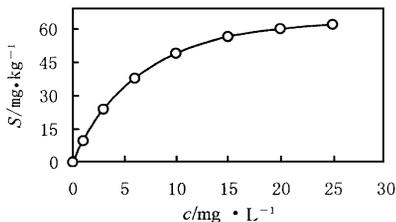


图2 砂砾石吸附等温线

2.3 油类在砂砾石层中的迁移与分布

土柱出水中油类浓度的历时曲线见图3. 为对比静态吸附实验结果, 土柱吸附饱和后, 分析了不同深度介质对油类吸附量, 结果见表2.

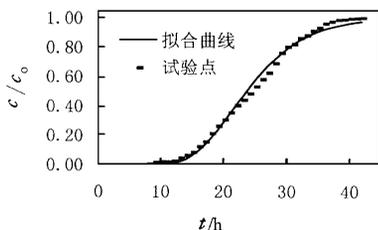


图3 油类在砂砾石中的动态模拟实验结果及模型拟合结果

表2 不同深度的砂砾石吸附量

土样深度/cm	吸附量/mg · g ⁻¹
0—2	0.056
14—16	0.058
29—31	0.055
44—46	0.058
平均	0.057
占静态吸附量/%	96.2

试验结果表明, 方程(1)能够很好描述油类具有在介质中的吸附作用时, 在砂砾石中的迁移规律. 不同深度吸附量分布说明, 砂砾石对油类的吸附与其深度无关, 其结果与静态吸附量吻合较好(占96%以上), 因此, 该静态吸附等温方程可直接用于砂砾石对油类的动态吸附计算.

3 油类迁移数学模型研究

室内土柱模拟试验仅研究了油类在很薄的

砂砾石中的迁移, 而现场砂砾石最厚处达数10m, 仅由室内土柱试验很难掌握油类在深层砂砾石中的迁移规律. 为此须通过建立数学模型, 拟合实验结果求出模型参数, 并通过模型来预测油类在砂砾石深层中的迁移.

3.1 油类在砂砾石层中迁移数学模拟模型

进入砂砾石层中的油污土淋出液中既有非溶相油类又有溶解进入水中溶相油类物质, 但研究发现, 淋出液仅在渗出初期很短时间内含有少量的非溶相油类, 随后油类浓度急剧下降, 淋出液基本上以溶相为主. 为此, 油类在砂砾石介质动态吸附试验中, 油类为水中溶相油. 由于残油释放时淄河为汇水地, 可假设介质是饱水的.

据静态试验结果, 砂砾石对石油类的吸附符合 Langmuir 模式:

$$S = \frac{K_c S_m c}{1 + K_c c}, \text{ 将 } S \text{ 对 } t \text{ 微分可得}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dc} \frac{dc}{dt} = \frac{S_m K_c}{(1 + K_c)^2} \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

将(4)式代入油类在饱和介质中的一维对流-弥散-吸附方程^[2]可得:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5)$$

$$\text{其中, } R_d = 1 + \frac{\rho}{\eta} \frac{S_m K_c}{(1 + K_c)^2} \quad (6)$$

式中, S 为砂砾石中污染物的浓度, D 为 x 方向的弥散系数, η 为砂砾石孔隙度, v 为纵向流速, ρ 为砂砾石容重, x 为纵向坐标, R_d 为迟滞因子. 方程(5)、(6)即为油类在砂砾石中迁移的数学方程. 将静态吸附试验确定参数 S_m 、 K_c 及砂砾石参数代入(6)式, 当 c 在 0—20mg/L 范围内, R_d 值为 1.05—1.1, 变化很小, 因此在计算时可将 R_d 当做常数来处理.

利用拉普拉斯变换, 得到方程(5)的解析解为^[3]:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x - vt}{2 \sqrt{R_d D t}} \right) + \exp \left(\frac{v x}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x + vt}{2 \sqrt{R_d D t}} \right) \right] \quad (7)$$

(7)式中 $\operatorname{erfc}[\Phi]$ 为余误差函数,是一种特殊函数,其渐进表达式为:

$$\operatorname{erfc}(\Phi) = \frac{e^{(-\Phi^2)}}{\pi \cdot \Phi} \cdot \left[1 + \sum_{k=1}^n (-1)^k \cdot \frac{(2K-1)!}{(2\Phi)^k} \right] \quad (8)$$

($|\arg \Phi| < \frac{\pi}{2} - \delta$ $\delta > 0$ $|\Phi| \rightarrow \infty$)
且 $\operatorname{erfc}(\infty) = 0$

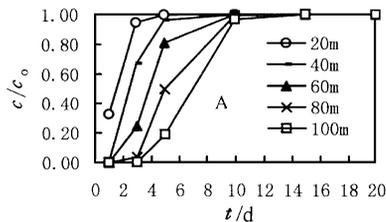
截断误差:

$$|y_n| \leq \frac{(2K-1)!}{(2|\Phi|)^{k+1}} \cdot \sec \delta \quad (9)$$

3.2 模型参数的求解

在计算机上对(7)式进行求解,并利用优化法对模拟试验结果进行拟合^[4].模拟得到的模型参数为:

$$D = 57.640\text{m}^2/\text{d}, R = 1.06, U = 16.941\text{m}/\text{d}$$



迁移试验拟合结果如图3所示.

计算结果 R_d 约等于1,可知砂砾石层对油类的吸附量较小,这与静态吸附平衡试验结果吻合.油污土层中的淋出液中,只有极少的油类被砂砾石截留.

3.3 油类在砂砾石中时空分布

根据模型试验结果,针对淄河的自然地理条件,对油污土的淋滤液在砂砾石中的变化趋势进行模型计算和计算机模拟预测,以研究油类在不同时间内在砂砾石层中的分布.根据模拟试验结果,预测计算参数选取如下:

$$D = 57.640\text{m}^2/\text{d}, U = 16.941\text{m}/\text{d}, R_d = 1.06$$

释放液的初始浓度 c_0 为 $20\text{mg}/\text{L}$.将上述参数代入模型进行预测,结果如图4.从图4中可看出,由于油类在砂砾石中的吸附量很小,迟滞因子接近1,5d基本穿透20m的砂砾石层,10d基本穿透100m的砂砾石层.

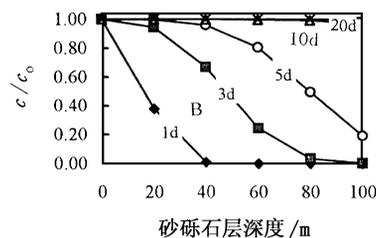


图4 模型预测结果

A. 油类在不同深度砂砾石层的穿透曲线

B. 油类在不同时间砂砾石层中分布曲线

4 结论

油类在砂砾石中的吸附符合Langmuir吸附模式.动态模拟实验及数学模型预测表明:砂砾石对油类的吸附量小,迟滞因子 R_d 约为1.油类在砂砾石层穿透能力很强,约经5d即基本穿透20m的砂砾石层,10d即基本穿透100m的砂砾石层.因此,砂砾石层基本成了油类进入地下水层的通道.油类在砂砾石层中的这种迁移特性对地下水水质极为不利.

参 考 文 献

- 1 国家环保局编.水和废水监测分析方法(第三版).北京:中国环境科学出版社,1989:372—374
- 2 刘兆昌,张兰生等编著.地下水系统的污染与控制.北京:中国环境科学出版社,1991:218—219
- 3 Abdul A S et al. Laboratory Studies of the Flow of Some Organic Solvents and Their Aqueous Solutions Through Bentonite and Kadin Clays. Ground Water, 1990, 28(4): 524_533
- 4 Mahood H, Nachabe et al. Analytical Solutions for Water Flow and Solute Transport in the Unsaturated Zone. Ground Water, 1995, 33(2): 304_310