

气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理探讨*

周友亚^{1*} 贺晓珍^{1,2} 李发生¹ 侯 红¹ 汪 莉² 李可及^{1,2} 谷庆宝¹

(1 中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室, 北京, 100012
2 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京, 100083)

摘 要 通过探讨土壤气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理, 建立了一维稳态条件下污染物在土壤多孔介质中传质的总微分方程, 分别求出了平衡模型和动力学模型的解析解和数值解, 并用实验结果对平衡模型和动力学模型进行了模拟和验证. 实验结果和模型模拟结果表明理论模型与实验结果吻合良好, 平衡模型和动力学模型在描述污染物在土柱通风过程中的传质时, 分别适用于不同的阶段. 在通风初期平衡模型能够很好地描述实验结果, 而随着时间的推移, 平衡模型的预测曲线逐渐偏离数据点, 到了通风中后期, 只有动力学模型才能够较好地描述和预测实验结果.

关键词 土壤气相抽提, 红壤, 苯, 传质模型.

近年来, 石油化工产品等挥发性有机物对土壤的污染成为影响全球环境的重要问题之一. 开发经济有效的挥发性有机物污染土壤治理技术是当务之急. 基于处理时间、成本、适用条件及处理过程危害性等方面的综合考虑, 土壤气相抽提技术 (SVE) 是值得推荐的治理技术之一^[1-3], 在美国等世界各国均有成功修复案例. SVE 技术主要基于污染物的原位物理脱除, 通过人工向土壤中通入空气流促进有机物挥发, 由气流将土壤气相中的有机物带走, 以达到净化的目的.

SVE 过程涉及土壤动力学、环境工程学和化学工程等交叉领域, 尤其是体系中污染物在固 (水) 液 (油, NAPL) 气相间存在各种复杂传质关系和迁移机制, 进行完全的理论描述十分困难^[4]. 本文通过探讨土壤气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理, 建立了一维稳态条件下污染物在土壤多孔介质中传质的总微分方程, 分别求出了平衡模型和动力学模型的解析解和数值解, 并用实验结果对平衡模型和动力学模型进行了模拟和验证.

1 模型的建立

1.1 SVE 净化机理

有机污染物进入土壤后, 将会在四相 (水相、NAPL 相、土壤、气相) 之间互相传质, 即部分吸附于土壤颗粒中, 部分溶解于土壤水中, 部分挥发到土壤气相中, 而大部分以 NAPL 形式存在. 通常有机污染物在土壤中的运移是指其随土壤水分的运动而迁移. 而在 SVE 中, 气体流速较小, 对土壤水扰动也较小, 因此常可假定土壤水是静止不动的, 且含量不随时间的变化而变化^[5]. 有机污染物在土壤中的运移可看成是单纯的气体流动和污染物在气、液、固三相之间的传质, 因此有机污染物在土壤多孔介质中的运移实际上是对流、扩散、弥散等物理过程和吸附、解吸等物理化学过程及生物降解作用等综合作用的结果.

有机污染物在土壤多孔介质中的运移主要是通过对流和弥散 (包括分子扩散和机械弥散) 综合作用实现的, 因此污染物在土壤介质中运移的基本方程又可称为对流-扩散-弥散方程 (简称 CDE 方程).

对于挥发性的有机污染物, 在运移过程中要考虑到其在固相、液相和气相中浓度的变化, 在不考虑生物降解的情况下, 在 SVE 过程中, 对于一维稳态流动, 挥发性有机物在土壤气相中的总传质方

2009 年 5 月 9 日收稿.

* 十一五科技支撑计划项目 (No. 2007BAC16B06), 环保公益性行业科研专项 (200809095) 和科研院所基本科研业务专项 (No. 2007KYYW 39, No. 2007KYYW 03) 资助.

* * 通讯联系人, E-mail: zhouyy@cmes.org.cn

程为:

$$\theta_g D_e \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - \theta_g v_g \frac{\partial C_g}{\partial x} = \theta_g \frac{\partial C_g}{\partial t} + \theta_l \frac{\partial C_l}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (1)$$

式中, C_g 为气相中污染物浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_l 为液相中污染物浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_s 为固相中污染物浓度, $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; θ_g 为土壤中气相体积分数, 无因次; θ_l 为土壤体积含水率, 无因次; D_e 为污染物气相有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; v_g 为气相孔隙流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2 数学模型建立

1.2.1 平衡模型

平衡模型的出发点是认为污染物在土壤气、液、固三相间的传质都是平衡的. 污染物以气态、溶解态和吸附态存在于土壤中的气、液、固三相中. 假定土壤颗粒的外层包裹着连续液膜, 因此气-固两相间的传质仅通过液相来完成^[5], 则污染物在土壤介质中进行的传质过程为气-液传质和固-液传质. 假定每一传质过程都是可逆并且是瞬态的.

气-液间的平衡传质用亨利定律来描述:

$$C_g = H C_l \quad (2)$$

对于有机质含量较高的表层土壤, 土壤固相和液相间的平衡传质可用线性平衡吸附来表示:

$$C_s = K_d C_l \quad (3)$$

式中, K_d 为吸附平衡常数, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; H 为亨利系数, 无因次. 将式 (2) 和式 (3) 代入式 (1), 整理可得:

$$D_e \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} - v_g \frac{\partial C_g}{\partial x} = R \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad (4)$$

其中, R 定义为迟滞因子:

$$R = 1 + \frac{\theta_l}{\theta_g H} + \frac{\rho K_d}{\theta_g H} \quad (5)$$

1.2.2 动力学模型

平衡模型在概念和求解上相对较为简单, 在 SVE 操作的初期和现场数据吻合较好, 但大量的数据表明 SVE 在操作后期往往出现平衡模型无法解释的长时间拖尾阶段. 前人对此做了很多工作, 20 世纪 80 年代末至 90 年代初, 就有一些作者提出^[6-7], 一级动力学传质关系可以较好地解释 SVE 中的拖尾现象, 同时一些考虑到非平衡传质的概念模型也相继被提出^[8-10]. 近年来, 有些作者对有机污染物在多孔介质中的非平衡传质问题进行了更深入的探讨^[5-11].

本文假定土壤多孔介质中气-液两相通过液相边界层进行传质, 传质推动力为液相主体的平均浓度和气-液界面处的平衡浓度之间的浓度梯度. 气-液间的传质采用一级动力学方程, 固-液间的传质亦可用一级动力学方程来描述. 本文所研究的湖南红壤属于表层土壤, 土壤有机质含量较高, 因此土壤固相和液相间的平衡传质可用线性平衡吸附来表示. 在概念上, 边界层中的动力学传质系数依赖于气相在土壤多孔介质中的有效扩散系数和液膜边界层厚度, 但气相在土壤中扩散的路径很复杂, 定量地确定边界层的厚度是十分困难的, 因此动力学传质系数的确定十分重要.

本文由于吸附为线性平衡, 根据吸附平衡模式, 固相质量平衡方程为:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = K_d \frac{\partial C_l}{\partial t} \quad (6)$$

液相质量平衡方程为:

$$\theta_l R_s \frac{\partial C_l}{\partial t} - \theta_g \lambda_{gl} (C_g - H C_l) = 0 \quad (7)$$

其中, $R_s = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta_l}$ 为延滞因子; λ_{gl} 为污染物在土壤中的气-液传质系数, s^{-1} ; ρ 为土壤容重, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

将式 (6) 和式 (7) 代入总传质方程式 (1), 可以得到以气相浓度为计算基准的动力学模型:

$$L(C_g)=D_e\frac{\partial^2C_g}{\partial x^2}-v_g\frac{\partial C_g}{\partial x}=\frac{\partial C_g}{\partial t}+\lambda_{gl}(C_g-HC_l)$$

(8)

2 结果与讨论

2.1 对苯污染红壤气相抽提的模型验证

2.1.1 平衡模型的解析解

利用拉普拉斯变换法求平衡模型的解析解，在本文设定的实验条件下，求得模型的解析解^[12]为：

$$\frac{C_{g0}-C_{gi}}{C_{g0}-C_{gi}}=1-\frac{1}{2}\{erfc[\frac{B}{\sqrt{T}}(1-T)]+\exp B\cdot erfc[\frac{B}{\sqrt{T}}(1+T)]\}$$

(9)

式中， $T=\frac{v_g t}{x}$ ， $B=\frac{v_g x}{D_e}$ 。

已知污染物在土壤中的有效扩散系数 D_e 以及土柱几何参数和操作参数，即可求得污染物浓度随时间的分布。

2.1.2 动力学模型的数值解

固相质量平衡方程 (6)的解析解为：

$$C_s=K_dC_l$$

(10)

而液相质量平衡方程 (7)和动力学模型方程 (8)须联立数值求解。

在已知 C_{gi}^j 和 C_{li}^j ($i=0, 1, \dots, M$) 条件下，有

$$C_{li}^{j+1}=C_{li}^j+\frac{\Delta\theta_g\lambda_{gl}}{\theta R_s}(C_{gi}^j-HC_{li}^j)$$

可知，液相质量平衡方程第 $j+1$ 时间层上任一网格节点 $x_i=i\Delta x$ 处的差分解完全可由第 j 时间层的值 C_{gi}^j 和 C_{li}^j 计算得到。

同理，对于动力学模型方程，

$$Ax=b$$

(11)

其中：

$$A=\begin{bmatrix}r-\frac{2\Delta x p v_g}{D_e}&p+q\\p&r&q\\&\ddots&\ddots&\ddots\\&&\ddots&\ddots&\ddots\\&&&\ddots&\ddots&\ddots\\&&&&p&r&q\\&&&&&r&p+q\end{bmatrix},\quad x=\begin{bmatrix}C_{g1}^{j+1}\\C_{g2}^{j+1}\\\vdots\\\vdots\\\vdots\\C_{gM-2}^{j+1}\\C_{gM-1}^{j+1}\end{bmatrix},\quad b=\begin{bmatrix}(\lambda_{g1}-\frac{1}{\Delta t})C_{g1}^j-\lambda_{gl}HC_{l1}^j\\(\lambda_{g1}-\frac{1}{\Delta t})C_{g2}^j-\lambda_{gl}HC_{l2}^j\\\vdots\\\vdots\\\vdots\\(\lambda_{g1}-\frac{1}{\Delta t})C_{gM-2}^j-\lambda_{gl}HC_{lM-2}^j\\(\lambda_{g1}-\frac{1}{\Delta t})C_{gM-1}^j-\lambda_{gl}HC_{lM-1}^j\end{bmatrix}$$

式中可知，动力学模型方程第 $j+1$ 时间层上任一网格节点 $j+1$ 处的差分解也完全可由第 j 时间层的值 C_{gi}^j 和 C_{li}^j 计算得到。

2.2 模型模拟结果与分析

对苯污染红壤的 SVE 过程进行了平衡模型和动力学模型的模拟分析和验证，实验过程和结果见已发表文章^[14]。以含水率 17.1%，通风流量为 600 m³·m⁻²·h⁻¹条件下的尾气及上层取样口气相中苯的相对浓度随时间的变化为代表，得到苯在红壤中的模型模拟结果，如图 1、2 所示。可以看出，在通风初期，平衡模型能够较好地描述实验结果，如果按照平衡模型所预测的那样，通风过程应该很快结束，但平衡模型的预测曲线很快和数据点产生偏离，特别是到了通风后期，平衡模型完全不能解释实验现象。这说明“局部相平衡”只有在通风初期才是适用的。在通风中后期的拖尾阶段，动力学模

型能够较好地描述和预测实验结果. 因此在拖尾阶段, 污染物在土壤中的传质符合动力学传质关系. 但动力学模型的预测曲线在通风初期和实验数据点偏离较远. 可见, 平衡模型和动力学模型在描述污染物在土柱通风过程中的传质时, 分别适用于不同的阶段.

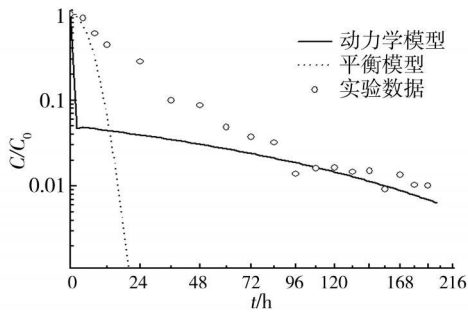


图 1 尾气中苯气相相对浓度的变化和模型模拟结果

Fig. 1 Measured and model simulated fluctuation of relative benzene vapor concentration off gas

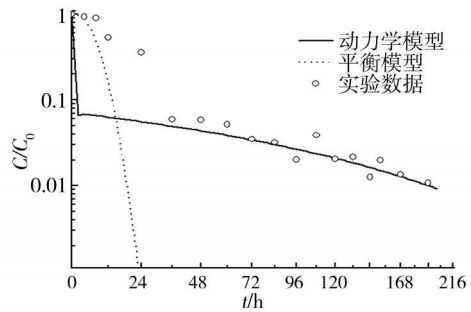


图 2 上层取样口苯气相相对浓度的变化和模型模拟结果

Fig. 2 Measured and model simulated fluctuation of relative benzene vapor concentration in the upper sampling port

3 结论

通过探讨土壤气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理, 建立了一维稳态条件下污染物在土壤多孔介质中传质的总微分方程, 分别求出了平衡模型和动力学模型的解析解和数值解, 并用实验结果对平衡模型和动力学模型进行了模拟和验证. 实验结果和模型模拟结果均表明理论模型与实验结果吻合良好, 平衡模型和动力学模型在描述污染物在土柱通风过程中的传质时, 分别适用于不同的阶段. 平衡模型主要影响因素为污染物在土壤中的有效扩散系数 D_e (有效扩散系数又是土壤孔隙率的函数), 以及土柱几何参数与操作参数, 而动力学模型主要影响因素为 K_d , 污染物的亨利常数, 以及土壤含水率、气液弥散率等. 在通风初期平衡模型能够很好地描述实验结果, 而随着时间的推移, 平衡模型的预测曲线逐渐偏离数据点, 到了通风中后期, 只有动力学模型才能够较好地描述和预测实验结果.

参 考 文 献

- [1] Philip J. Established and Emerging Remediation Technologies: Characteristics, Applicability, Advantages and Limitations. In: CSUN/DO Workshop on "Environmental Pollution and Application of Remediation Technologies in East Asian Countries". Nanjing, China, Sept., 2002. 18—20.
- [2] 夏春林, 有机污染土壤的通风去污技术. 环境科学学报, 1995, **15** (2): 246—249.
- [3] 李金惠, 马海斌, 夏新等, 有机污染土壤通风去污技术研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, **2** (4): 39—48.
- [4] 黄国强, 姜斌, 李鑫钢等, VOCs在土壤孔隙中扩散模型的适用性 [J]. 天津大学学报, 2004, **37** (11): 945—948.
- [5] Armstrong J E, Frind E O, McClellan R D. Nonequilibrium Mass Transfer between the Vapor, Aqueous and Solid Phases in Unsaturated Soils during Vapor Extraction. *Water Resour. Res.*, 1994, **30** (2): 355—368.
- [6] Rathfelder K, Yeh W, Mackay D. Mathematical Simulation of Soil Vapor Extraction Systems: Model Development and Numerical Examples. *Contam. Hydrol.*, 1991, **8**: 263—297.
- [7] Sleep B E, Sykes J F. Modeling of Transport of Volatile Organics in Variable Saturated Media. *Water Resour. Res.*, 1989, **25** (1): 81—92.
- [8] Brusseau M L, Rao P S C. Sorption Nonideality during Organic Contaminant Transport in Porous Media. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 1989, **19** (1): 33—99.
- [9] Brusseau M L. Transport of Organic Chemicals by Gas Advection in Structured or Heterogeneous Porous Media: Development of a Model and Application to Column Experiments. *Water Resour. Res.*, 1991, **27** (12): 3189—3199.
- [10] Gierke J S, Hutzler N J, McKenzie D B. Vapor Transport in Unsaturated Soil Columns: Implications for Vapor Extraction. *Water Resour. Res.*, 1992, **28** (2): 323—355.
- [11] Fischer U, Hinz C, Schulze R et al. Assessment of Nonequilibrium in Gas-Water Mass Transfer during Advective Gas-Phase Transport in Soils. *Contam. Hydrol.*, 1998, **33**: 133—148.

[12] 李韵珠, 李保国编, 土壤溶质运移. 科学出版社, 北京, 1998
[13] 余德浩, 汤华中, 微分方程数值解法. 科学出版社, 北京, 2004
[14] 贺晓珍, 周友亚, 汪莉等, 土壤气相抽提法去除红壤中挥发性有机污染物的影响因素研究 [J]. 环境工程学报, 2008, 2 (5): 25-29

DECONTAMINATION MECHANISM OF THE VOLATILE ORGANIC
COMPOUND REMOVAL FROM RED EARTH BY SOIL
VAPOR EXTRACTION

ZHOU You-ya¹ HE Xiao-zhen^{1, 2} LI Fa-sheng¹ HOU Hong¹
WANG Li² LI Ke-ji^{1, 2} GU Qing-bao¹

(1 Department of Soil Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China
2 School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT

Soil Vapor Extraction (SVE) has been widely used to remove volatile organic compounds (VOCs) from unsaturated soil. It is safe, economical and highly efficient. In this paper, a total differential equation of the mass transfer in soil porous media under one-dimensional steady-state has been established, followed by the decontamination mechanism study of VOCs removal from red earth through SVE. Then analytic and numerical solutions were acquired for balanced and kinetic models, respectively. Results of the experiments and model simulations showed that the two in good agreement. For mass transfer of contaminant, the balanced and kinetic model were applied to different stages of soil column ventilation process. At the beginning of ventilation, a balanced model matched the experimental results well. However, as time went by, the balanced model prediction curve gradually deviated from data points. By the end of ventilation, only the kinetic model could describe and predict experimental results.

Keywords soil vapor extraction, red earth, benzene, mass transfer model.