

## 土壤气相抽提作用机制探讨和基本数学模型建立\*

黄国强 李鑫钢 徐世民<sup>†</sup>

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 土壤气相抽提(SVE)是全球石油污染土壤修复的迫切需求下应用的新兴原位技术,其理论相对滞后,有必要进行系统研究。SVE涉及多学科交叉,土壤体系中包含了物质在气-液(水)-液(油)-固等多相间各种复杂的迁移、转化和物理化学行为,本文根据多孔介质流体动力学理论和化工传递原理分析了气相抽提过程中污染物的迁移机制和多相传质关系,在近实际假设条件下提出了一套任意维数下SVE基本数学模型,严格导出了土壤体系中流体的运动方程、污染物质量方程和污染油的衰减方程等主要控制方程,研究结果可作为SVE理论分析和工程设计的基础。

**关键词** 土壤气相抽提; 机制; 数学模型; 传质; 连续介质理论

**中图分类号** S152.6, TQ028.1

**文献标识码** A

大宗石油产品等挥发性有机物(VOCs)对土壤的污染成为影响全球环境的重要问题之一。土壤气相抽提(Soil vapor extraction, SVE)是十几年来全球清除土壤中石油组分污染的新兴技术,在美国等世界各国均有成功修复实例。SVE主要基于污染物的原位物理脱除,通过在包气带抽提气相来强迫土壤空气定向流动并夹带VOCs迁移到地上得以处理,该技术具有低成本、高效率、原位处理等显著特点,美国EPA证明其大大优于传统修复技术<sup>[1]</sup>,国内相关报道也显示其值得我国推广<sup>[2]</sup>。

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-液(水)-液(油)-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,现有工程技术过多依靠经验。本文在宏观平均的连续介质理论和化学工程理论基础,结合作用机制和一定的近实际假设来推导建立SVE过程的一种基本数学模型。

## 1 SVE作用机制

### 1.1 污染物在土壤各相中的分布

油污染土壤中,污染物除了以油相或自由液相(NAPL)存在外,还分布于土壤气相、土壤水相、土

壤固相中。对SVE过程的描述应考虑污染物在以上各相中的迁移转化及相间的传质过程。

首先考虑NAPL-土壤气相-土壤水相间的质量传递关系。当NAPL进入地下环境后,将挥发至土壤气相并同时溶解于土壤水中。在理想和平衡条件下,挥发过程由污染物的饱和蒸汽压所控制,而溶解过程由饱和水溶度所控制;若NAPL为多组分体系,则蒸汽压和溶解度可由Raoult定律和Henry定律确定;当NAPL相全部消失,则挥发过程仅由Henry定律描述。一般非平衡关系可能更符合SVE实验中表现出来的抽提浓度的拖尾效应,一些文献报道采用一级动力学传质关系可以足够精确地描述这种非平衡关系<sup>[3]</sup>。

其次,再考虑污染物在土壤固相中的输运关系。一般来说,在水相和气相中的污染物均可与土壤固相发生吸附/解吸关系。对于液(Water)-固吸附,可采用一般的吸附等温常数 $K_d$ 的关系描述。对于SVE中的气-固吸附,通常情况下,由于土壤固相表面均有水膜覆盖<sup>[4]</sup>,气、固相几乎没有相界面存在,因而可忽略该过程;虽然Culver等<sup>[5]</sup>在非常干燥的土壤体系中采用了一个污染物气相分配系数 $K_g$ 描述气固吸附过程,并评价了由此对SVE过程的影响,但在实际的SVE修复中,土壤水分含量一般不低于Culver等所描述的状况。

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:20276048)

<sup>†</sup> 通讯作者

作者简介:黄国强(1973~),男,工学博士,主要研究方向为传质分离过程和土壤、地下水修复工程。E-mail: hgq\_tju@sina.com

收稿日期:2003-05-27;收到修改稿日期:2003-09-30

## 1.2 包气带土壤中污染物的迁移机制

在包气带土壤中, 污染物蒸汽的迁移运输机制(不包括相间传质)存在多种形式, 主要有如下几种: 气相中压力诱导的对流, 即在压力梯度下的对流, 可能由于地质和气候等自然条件下的压力变化造成, 也可能由 SVE 的真空系统诱导产生; 气相中密度诱导的对流, 由蒸汽的密度差异及梯度造成; 气相中的扩散; 水相中的扩散。

虽然一些研究显示, 在某些场合(如高渗透性介质中)气相中密度诱导的对流可能是重要的迁移机制<sup>[6]</sup>, 但对 SVE 体系, 通常压力诱导远大于密度诱导的影响, 后者可以忽略。另外, 由于污染物在气相中的扩散系数比水中的扩散系数要高出 4 个数量级左右, 因而水相中的扩散也可忽略。这样, SVE 过程中污染物的迁移机制主要考虑气相中的压力诱导对流和扩散两种形式。特别对于分层土壤的 SVE 修复中, 污染物由低渗透层向高渗透层的扩散将成为操作后期的主要迁移机制。

## 2 理论基础和基本假定

### 2.1 SVE 模型基础——宏观平均连续介质理论

为推导建立 SVE 的数学模型, 本文采用的物理基础建立在多孔介质宏观平均的连续介质理论上。根据多孔介质流体动力学理论<sup>[7]</sup>, 可通过孔隙率和表征体元的定义将多孔介质用一种假想的连续介质所代替。运用连续介质方法后, 多孔介质和流体可看成是“互相穿插”的, 即空间上任意一点均被所有流体组分和多孔介质所同时占据。有了假想的连续介质在各自表征体元上的平均变量和参数, 就可借助类似于流体在自由空间流动的偏微分方程描述多孔介质中流体的流动现象。

### 2.2 基本假定

为理论描述 SVE 过程, 并使之能够求解, 需对这一复杂过程作近实际简化假设。本文建立 SVE 基本数学模型的假定条件如下: 流动与传质在恒温下进行; 忽略水蒸气在土壤气相中的存在; 只考虑土壤气相的运动, 土壤水和 NAPL 视为停滞流体; SVE 过程中不考虑地下水水位变化及土壤中水分散失; 土壤固相视为不可压缩介质, 土壤气相及有机物蒸汽均视为理想气体, 多组分 NAPL 视为理想溶液; 污染物在气液(Water)固相界面处的局部相平衡为 Henry 模式; 忽略毛细作用力对有机物蒸汽压的影响。

## 3 SVE 基本数学模型建立

这里对 SVE 过程的数学描述建立在宏观平均上连续介质中流体及组分的质量和动量微分核算基础上, 由于体系为恒温过程, 因而可暂不考虑能量方程。为不失一般性, 这里讨论在任意维数下, 污染体系(REV)中含有 1, 2, ...,  $i$ , ... 等任意个多组分 NAPL 的一般化情况。

### 3.1 连续性方程

3.1.1 土壤气相的质量微分方程 气相中污染物  $i$  组分的连续性方程为:

$$\phi \frac{\partial(S_g \rho_g f_g^i)}{\partial t} = - \nabla \cdot (\mathbf{J}_g^i) + I_{gN}^i + I_{gw}^i + I_{gs}^i \quad (1)$$

式中,  $\phi$  为土壤总孔隙率;  $S_g$  为气相饱和度;  $\rho_g$  为气相质量密度( $M L^{-3}$ );  $f_g^i$  为气相中  $i$  组分的质量分率;  $\mathbf{J}_g^i$  为气相中  $i$  组分的质量通量( $M L^{-2} T^{-1}$ );  $I_{gN}^i$ 、 $I_{gw}^i$ 、 $I_{gs}^i$  分别为单位体积土壤中 NAPL- 气、水- 气、固- 气相间传质速率( $M L^{-3} T^{-1}$ )。

气相中空气的连续性方程:

$$\phi \frac{\partial(S_g \rho_g f_g^a)}{\partial t} = - \nabla \cdot (\mathbf{J}_g^a) \quad (2)$$

式中,  $f_g^a$  为气相中空气的质量分率;  $\mathbf{J}_g^a$  为气相中空气的质量通量( $M L^{-2} T^{-1}$ )。

整个气相的连续性方程为方程(1)所包含的  $i$  个等式和方程(2)的加和形式。

3.1.2 土壤水相的质量微分方程 土壤水相中污染物  $i$  组分的连续性方程为:

$$\phi \frac{\partial(S_w \rho_w f_w^i)}{\partial t} = I_{wN}^i + I_{wg}^i + I_{ws}^i \quad (3)$$

式中,  $S_w$  为水相饱和度;  $\rho_w$  为水相质量密度( $M L^{-3}$ );  $f_w^i$  为水相中  $i$  组分的质量分率;  $I_{wN}^i$ 、 $I_{wg}^i$ 、 $I_{ws}^i$  分别为单位体积土壤中 NAPL- 水、气- 水、固- 水相间传质速率( $M L^{-3} T^{-1}$ )。

土壤水相中水的连续性方程:

$$\phi \frac{\partial(S_w \rho_w f_w^w)}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

式中,  $f_w^w$  为水相中水的质量分率。

假定水相的质量密度恒定, 又由于油污染物在水中的溶解度不大( $f_w^w \approx 1$ ), 方程(4)可写成:

$$\frac{\partial S_w}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

整个水相的连续性方程为方程(3)所包含的  $i$  个等式和方程(5)的加和形式。

**3.1.3 NAPL 相的质量微分方程** NAPL 相中污染物  $i$  组分的连续性方程为:

$$\phi \frac{\partial(S_N \rho_N f_N^i)}{\partial t} = I_{Ng}^i + I_{Nw}^i + I_{Ns}^i \quad (6)$$

式中,  $S_N$  为 NAPL 相饱和度;  $\rho_N$  为 NAPL 相质量密度 ( $M L^{-3}$ );  $f_N^i$  为 NAPL 相中  $i$  组分的质量分率;  $I_{Ng}^i, I_{Nw}^i, I_{Ns}^i$  分别为单位体积土壤中气- NAPL、水- NAPL、固- NAPL 相间传质速率 ( $M L^{-3} T^{-1}$ )。

若 NAPL 相中各组分密度相近, 并忽略 NAPL 与固相间的传质, 则方程 (6) 转化为:

$$\phi \rho_N \frac{\partial(S_N f_N^i)}{\partial t} = I_{Ng}^i + I_{Nw}^i \quad (7)$$

整个 NAPL 相的连续性方程为方程 (6) 或 (7) 所包含的  $i$  个等式的加和形式。

**3.1.4 固相的质量微分方程** 吸附于土壤固相的污染物中  $i$  组分的质量衡算方程为:

$$\rho_b \frac{\partial C_s^i}{\partial t} = I_{sg}^i + I_{sw}^i \quad (8)$$

式中,  $\rho_b$  为干土表观密度 ( $M L^{-3}$ );  $C_s^i$  为吸附于土壤固相中  $i$  组分的浓度 [ $M M^{-1}$ ];  $I_{sg}^i, I_{sw}^i$  分别为单位体积土壤中气- 固、水- 固相间传质速率 ( $M L^{-3} T^{-1}$ )。

**3.1.5 土壤气相中的质量通量的描述** 对 SVE 过程来说, 方程 (1) 中  $i$  组分在气相的质量通量应由对流通量和扩散通量组成:

$$J_g^i = J C_g^i + J D_g^i \quad (9)$$

$$J_g^a = J C_g^a + J D_g^a \quad (10)$$

式中,  $J C_g^i$  为气相中  $i$  组分的对流质量通量 ( $M L^{-2} T^{-1}$ );  $J D_g^i$  为气相中  $i$  组分的扩散质量通量 ( $M L^{-2} T^{-1}$ );  $J C_g^a$  为气相中空气的对流质量通量 ( $M L^{-2} T^{-1}$ );  $J D_g^a$  为气相中空气的扩散质量通量 ( $M L^{-2} T^{-1}$ )。

气相中  $i$  组分的对流量可由气相体积通量、气相质量密度和该组分的质量分率得到:

$$J C_g^i = \rho_g f_g^i q \quad (11)$$

式中,  $q$  为气体 Darcy 流速或气相体积通量 [ $L T^{-1}$ ]。

相应地, 气相中空气的对流质量通量为:

$$J C_g^a = \rho_g f_g^a q \quad (12)$$

根据连续介质流体动力学理论, 气体达西流速可按多相流的修正 Darcy 定律形式描述如下:

$$q = - \frac{k_{rg} k}{\mu_g} (\nabla p - \rho_g g) \quad (13)$$

式中,  $k$  为土壤内在的渗透率 ( $L^2$ );  $k_{rg}$  为空气相的相对渗透率;  $\mu_g$  为土壤气相的粘滞度 ( $M L^{-1} T^{-1}$ );  $p$

为土壤气相的压强 ( $M L^{-1} T^{-2}$ );  $g$  为重力加速度 ( $L T^{-2}$ )。

方程 (13) 中相对渗透率可由 van Genuchten-Parker 非润湿流体相对渗透率经验公式<sup>[8]</sup>得到:

$$k_{rg}(S_g) = \bar{S}_g^{1/2} [1 - (1 - \bar{S}_g)^{1/m}]^{2m} \quad (14)$$

式中  $\bar{S}_g = S_g / (1 - S_{wr})$ , 为气相饱和度, 量纲为 1;  $S_{wr}$  为残余水饱和度;  $m = 1 - 1/n$ ,  $n$  为 van Genuchten 经验常数。

气相中  $i$  组分污染物及空气的扩散通量可由 Fick 定律得到:

$$J D_g^i = - \phi S_g D_{g, \text{eff}}^i \rho_g \nabla f_g^i \quad (15)$$

$$J D_g^a = - \phi S_g D_{g, \text{eff}}^a \rho_g \nabla f_g^a \quad (16)$$

式中,  $D_{g, \text{eff}}^i, D_{g, \text{eff}}^a$  分别为  $i$  组分和空气在土壤孔隙的有效扩散系数 ( $L^2 T^{-1}$ )。

在土壤孔隙中, 传质过程的截面积变小了, 而传质路径因蜿蜒的孔隙而变长了。因此, 传质组分在多孔介质中的有效扩散系数小于在开放流体 (这里为空气) 的扩散系数。Millington 和 Quirk<sup>[9]</sup> 导出了保守性气体在多孔介质中的有效扩散系数的半经验公式:

$$D_{g, \text{eff}}^i = \phi^{1/3} S_g^{7/3} D_g^i \quad (17)$$

式中,  $D_g^i$  为开放流体 (空气) 中的扩散系数 ( $L^2 T^{-1}$ )。

土壤真实结构对特定污染物在孔隙中有效扩散系数的影响十分复杂, 方程 (17) 并不代表普遍意义, 关于污染物在土壤中扩散性质的研究仍有待于进一步完善。

将方程 (11) ~ (13), (15) 和 (16) 代入方程 (9) 和 (10), 并忽略方程 (13) 最右边的重力项, 得到:

$$J_g^i = - \frac{k_{rg} k}{\mu_g} \rho_g f_g^i \nabla p - \phi S_g D_{g, \text{eff}}^i \rho_g \nabla f_g^i \quad (18)$$

$$J_g^a = - \frac{k_{rg} k}{\mu_g} \rho_g f_g^a \nabla p - \phi S_g D_{g, \text{eff}}^a \rho_g \nabla f_g^a \quad (19)$$

## 3.2 污染物在土壤中的相间传质

**3.2.1 线性动力学传质模型** 考虑到传质过程的方向性,  $i$  组分在单位体积土壤中各相间的传质速率可采用以下通式表达:

$$I_{\alpha\beta}^i = - I_{\beta\alpha}^i \quad (20)$$

式中, 下标  $\alpha \neq \beta$  ( $\alpha, \beta = N, g, w, s$ );  $I_{\alpha\beta}^i$  表示由  $\beta$  相到  $\alpha$  相的相间传质速率。

显然, 油污染的 SVE 修复过程中主要的相间传质为气-液 (NAPL) 传质和气-液 (Water) 传质, 但文献中对污染物在包气带土壤中的相间传质机理报道

很少, 仅有个别研究者采用一级动力学传质的表现速率方程对 SVE 实验数据进行拟合<sup>[3]</sup>。类似地, 可对 SVE 过程中  $i$  组分污染物在气-液(NAPL)传质和液(NAPL)-液(Water)传质过程描述如下:

$$I_{Ng}^i = \phi S_g \lambda_{gN}^i (C_g^i - C_{ge}^i) \quad (21)$$

$$I_{Nw}^i = \phi S_w \lambda_{wN}^i (C_w^i - C_{we}^i) \quad (22)$$

式中,  $\lambda_{gN}^i$  为  $i$  组分气-液(NAPL)传质的团粒传质系数( $T^{-1}$ );  $\lambda_{wN}^i$  为  $i$  组分流-液(NAPL)传质的团粒传质系数( $T^{-1}$ );  $C_g^i$ 、 $C_w^i$  分别  $i$  组分在气相和水相中的浓度( $M L^{-3}$ );  $C_{ge}^i$ 、 $C_{we}^i$  分别  $i$  组分在气相和水相中的饱和浓度( $M L^{-3}$ )。

假定 NAPL 相为理想溶液, 则  $i$  组分在气相中的饱和浓度可由 Raoult 定律求得:

$$C_{ge}^i = C_{gp}^i \frac{f_N^i / M_i}{\sum_i (f_N^i / M_i)} \quad (23)$$

式中,  $M_i$  为  $i$  组分的摩尔质量( $M N^{-1}$ );  $C_{gp}^i$  为  $i$  纯组分的饱和蒸汽压浓度( $M L^{-3}$ )。

对于气-液(Water)、液(Water)-固和气-固间传质, 可采用与方程(21)、(22)类似的表达式; 在局部相界面处, 用 Henry 定律、线性吸附平衡关系描述:

$$I_{gw}^i = \phi S_g \lambda_{gw}^i (H_i C_w^i - C_g^i) \quad (24)$$

$$I_{ws}^i = \phi S_w \lambda_{ws}^i (C_{sw}^i / K_D^i - C_w^i) \quad (25)$$

$$I_{gs}^i = \phi S_g \lambda_{gs}^i (C_{sg}^i / K_G^i - C_g^i) \quad (26)$$

式中,  $\lambda_{gw}^i$  为  $i$  组分气-液(Water)传质的团粒传质系数( $T^{-1}$ );  $\lambda_{ws}^i$  为  $i$  组分流(Water)-固传质的团粒传质系数( $T^{-1}$ );  $\lambda_{gs}^i$  为  $i$  组分气-固传质的团粒传质系数( $T^{-1}$ );  $H_i$  为  $i$  组亨利常数;  $K_D^i$ 、 $K_G^i$  分别为  $i$  组分流(Water)固和气固吸附常数( $L^3 M^{-1}$ );  $C_{sw}^i$ 、 $C_{sg}^i$  分别为  $i$  组分的固相浓度中水相和气相的贡献( $M M^{-1}$ ):

$$C_s^i = C_{sw}^i + C_{sg}^i \quad (27)$$

以上描述中, 为不失一般性, 考虑了气固吸附。

### 3.2.2 平衡传质模型和非线性传质动力学过程

当传质系数很大时, 污染物在两相间能迅速建立平衡, 这时可以采用局部相平衡假定(LEA)描述。LEA 思想意味着当污染物在某相中的浓度已知时, 对应的某一其它相的浓度也随即定出, 因而可省略求解传质系数的步骤。SVE 体系中 LEA 方程有:

$$C_g^i = C_{ge}^i \quad (28)$$

$$C_w^i = C_{we}^i \quad (29)$$

$$C_w^i = C_{g}^i / H_i \quad (30)$$

$$C_s^i = K_D^i C_w^i + K_G^i C_g^i \quad (31)$$

现实过程中非平衡问题大量存在。对于土壤中污染物的相间传质, 虽然一些研究<sup>[10,11]</sup>采用 3.2.1 中所述方法研究了饱和介质中 NAPL 的溶解动力学过程, 但在不饱和土壤中污染物的相间传质系数一般很难获得, 尤其在现场条件下。一般来说, 气-液(NAPL)和气-液(Water)传质过程经常是影响 SVE 修复效果的关键, 早期工程设计中常采用 LEA 思想估计 SVE 过程, 后来证明这样处理过于乐观。实际上, 平衡理论可能仅仅在初始阶段或某些特定体系才成立。

既然动力学传质关系反映真实过程, 那么 3.2.1 中线性推动力的表达式能否反映传质的全过程? 李鑫钢等<sup>[12]</sup>研究表明, 对 SVE 来说相间传质过程可能也是两相界面减少的过程, 因而线性推动力传质方程的应用是有条件性的。原则上, 可以仿化学反应动力学原理将传质动力学的表现方程写成多级和分数级形式, 但这样将导致数值求解过程中离散的高度困难。当试图采用简化模型而又不想在通量和推动力间建立复杂的非线性关系时, 把通量与推动力的一次幂联系起来, 而把非线性放在系数自身之中不失为一种较好的方法。根据这个思路, 方程(21)、(22)和方程(24)~(26)的形式仍然适用, 不过团粒传质系数可能不再为常数, 而是时间的函数。

### 3.3 状态方程和归一方程

除了以上所包含的基本方程外, 还必须加上以下几个补充方程才能导出污染物的控制方程。其中, 方程(35)表示理想气体状态下纯组分的饱和气相浓度。

$$S_g + S_N + S_w = 1 \quad (32)$$

$$\sum_i f_N^i = 1 \quad (33)$$

$$f_g^a + \sum_i f_g^i = 1 \quad (34)$$

$$C_{gp}^i = \frac{M_i P_v^i}{RT} \quad (35)$$

式中,  $P_v^i$  为  $i$  组分饱和蒸汽压( $M L^{-1} T^{-2}$ );  $R$  为普适气体常数( $M L^2 K^{-1} T^{-2} N^{-1}$ );  $T$  为绝对温度(K)。

### 3.4 SVE 体系污染物的迁移控制方程的导出

对一般化的 SVE 过程, 基本数学模型由气相流动方程、各污染组分的传质微分方程和 NAPL 的衰减方程等控制方程组成, 这些控制方程的推导是建

立在以上所描述的污染物基本输运关系基础上。为方便控制方程的求解,有时还需作进一步简化假设。

**3.4.1 SVE 动量方程(流动方程)** 为获得 SVE 过程中气体在包气带的运动规律,本文将气相中质量通量方程(18)、(19)代入和方程(1)、(2)后,通过加和关系得到:

$$\phi \frac{\partial(\rho_g S_g)}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k \rho_g}{\mu_g} \nabla P \right] = I_g \quad (36)$$

式中,  $I_g = \sum_i (-I_{Ng}^i + I_{gw}^i + I_{gs}^i)$  是单位体积土壤中污染物由其余相进入气相的总传质速率 ( $M L^{-3} T^{-1}$ )。

上式中,左边没有出现污染物在气相中的质量浓度项,而右边可看成污染物在气相中的质量浓度项的正比例形式。对实际 SVE 过程,气相中污染物浓度通常很小 ( $< 1 \text{ mL L}^{-1}$ ),因而上式的右边相对左边第一项来说可忽略。于是方程(36)可化为:

$$\phi \frac{\partial(\rho_g S_g)}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k \rho_g}{\mu_g} \nabla P \right] = 0 \quad (37)$$

并且有:

$$\rho_g \approx \rho_a = \frac{M_a P}{RT} \quad (38)$$

式中,  $M_a$  为空气的摩尔质量 ( $M N^{-1}$ ); 又注意到:

$$\frac{\partial(\rho_g S_g)}{\partial t} \equiv \rho_g \frac{\partial S_g}{\partial t} + S_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \quad (39)$$

由将方程(32)、(5)、(7)、(38)代入上式后,得到:

$$\phi \frac{\partial(S_g \rho_g f_g^i + S_w \rho_w f_w^i)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_s^i}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k \rho_g f_g^i}{\mu_g} \nabla P \right] + \nabla \cdot (\phi S_g D_{g, \text{eff}}^i \nabla f_g^i) - I_{Ng}^i - I_{Nw}^i \quad (44)$$

当 SVE 体系含有 NAPL 时,一般气液(NAPL)挥发通量远大于其它的相间传质过程;此时,可将 LEA 思想运用于污染组分在气、固、液(Water)间的分配。这样,通过引入气相迟滞因子可将对流扩散方程中

$$\phi \frac{\partial(R_g^i S_g C_g^i)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k C_g^i}{\mu_g} \nabla P \right] + \nabla \cdot (\phi S_g D_{g, \text{eff}}^i \nabla C_g^i) + \lambda (C_{ge}^i - C_g^i) \quad (45)$$

式中,  $R_g^i = 1 + \frac{S_w}{H_i S_g} + \frac{\rho_b K_D^i}{H_i \phi S_g} + \frac{\rho_b K_G^i}{\phi S_g}$  为气相迟滞因子,此处气相迟滞概念考虑了气固吸附项,且随时间变化;  $\lambda = \phi (\lambda_{Ng}^i S_g + \lambda_{Nw}^i S_w / H_i)$  为复合团粒传质系数 ( $T^{-1}$ )。

当 SVE 体系不含 NAPL, 或者随着修复进程使 NAPL 相消失后,气相迟滞因子  $R_g^i$  将为常数。若此时污染组分在气、固、液(Water)中的分配过程继续

$$\frac{\partial(\rho_g S_g)}{\partial t} = - \frac{\rho_a}{\phi \rho_N} \sum_i (I_{Ng}^i + I_{Nw}^i) + (1 - S_N - S_w) \frac{M_a}{RT} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (40)$$

由于空气密度远小于 NAPL 密度,上式右边第一项可忽略;若假定 SVE 过程的操作条件(如抽提流量或真空度)稳定,则右边第二项也可忽略。这时,方程(40)简化为:

$$\nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k \rho_g}{\mu_g} \nabla p \right] = 0 \quad (41)$$

当土壤渗透率为均质时:若将土壤空气视为理想气体 ( $\rho_g \propto P$ ),则上式可转化为压力平方的 Laplace 方程:

$$\nabla^2 P^2 = 0 \quad (42)$$

早期 SVE 的工程将土壤空气视为不可压缩流体(类似地下水,  $\rho_g$  恒定),则方程(41)可转化为压力的 Laplace 方程:

$$\nabla^2 P = 0 \quad (43)$$

由方程(42)、(43)对比可知,将地下水渗流理论应用于 SVE 是不精确的,故重新建立 SVE 渗流理论来分析 SVE 过程中流体的运动规律是必要的。

**3.4.2 SVE 质量方程(对流扩散方程)** 对 SVE 过程,某一组分污染物在土壤各相中的连续性方程可由各相中的质量衡算得到。由方程(1)、(3)、(8)的加和形式及方程(18)、(20),可得到以下形式的对流扩散方程:

污染物在各相中的浓度归结到仅考虑气相浓度,由平衡关系方程(30)、(31)及方程(21)、(22),并注意到  $C_g^i = \rho_g f_g^i$ ,上式可转化为:

$$\phi R_g^i S_g \frac{\partial C_g^i}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ \frac{k_{rg} k C_g^i}{\mu_g} \nabla P \right] + \nabla \cdot (\phi S_g D_{g, \text{eff}}^i \nabla C_g^i) \quad (46)$$

满足 LEA 条件,则对流扩散方程简化为:若此时气、固、液(Water)体系的存在动力学控制(主要是气液控制),则仍须引入传质系数。

**3.4.3 SVE 过程 NAPL 的衰减方程** 对于 NAPL 中的任意组分衰减过程的控制方程,一般情况下可

由方程(21)~(23)代入方程(7)后得到:

$$\phi Q_N \frac{\partial(S_N f_N^i)}{\partial t} = \lambda(C_g^i - C_{ge}^i) \quad (47)$$

若考虑气液(NAPL)传质为平衡关系,则 NAPL 的衰减方程可采用另一种形式,将上式代入方程(45),并取  $C_g^i = C_{ge}^i$  后得到:

$$\begin{aligned} & \phi Q_N \frac{\partial(S_N f_N^i)}{\partial t} + \phi \frac{\partial(R_g^i S_g C_g^i)}{\partial t} \\ & = \nabla \cdot \left( \frac{k_{rg} k C_g^i}{\mu_g} \nabla P \right) + \nabla \cdot (\phi S_g D_{g,eff}^i \nabla C_g^i) \end{aligned} \quad (48)$$

## 4 小 结

本文根据 SVE 体系污染物的迁移机制及基本假定,由连续介质理论出发导出了一般性基本控制方程,该理论适用于描述含多组分 NAPL 的土壤气相抽提及各种简化情况,曾在砂土体系苯、三氯乙烯污染的 SVE 实验研究中得以验证<sup>(1)</sup>。但是,由于该模型采用的多孔介质连续介质理论建立在很粗的宏观水平,因而 SVE 控制方程中涉及土壤性质的参数均为所谓“无知参数”,须采用实验或更精细水平的多孔介质理论所确定。另外,上述模型只考虑了恒温物理脱除,这虽然是 SVE 修复的主要方面,但实际工程还可能包含生物降解和加热强化等复杂过程,那么模型将要进一步引入降解源项和能量方程。

## 参 考 文 献

[1] Philp J. Established and emerging remediation technologies: characteristics, applicability, advantages and limitations. In: ICS-UNIDO 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. Xia C L. Soil venting technique to reedify sites contaminated with organic chemicals (In Chinese). Acta of Environmental Science, 1995, 15(2): 246~249
- [3] Armstrong J E, Frind E O, McClellan R D. Nonequilibrium mass between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction, Water Resour. Res., 1994, 30: 355~368
- [4] Silka L R. Simulation of vapor transport through the unsaturated zone: Interpretation of soil-gas surveys. Ground Water Monitoring Review, 1988, 8: 115~123
- [5] Culver T B, Shoemaker C A, Lion L W. Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: A numerical model and analysis. Water Resour. Res., 1991, 27: 2259~2270
- [6] Shikazæ S G, Sudicky E A, Mendoza C A. Simulation of the migration of dense organic vapors in discretely fractured geology media. Water Resour. Res., 1994, 30: 1995~2010
- [7] Bear J. Dynamics of fluids in porous media. New York: Elsevier Pub., 1972
- [8] Parker J C, Lenhard R J, Kuppasany T. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. Water Resour. Res., 1987, 23: 618~624
- [9] Millington R J, Quirk J M. Permeability of porous solids. Trans. Faraday Sci., 1961, 57: 1200~1207
- [10] Miller C T, Poirier-McNeill M M, Mayer A S. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics. Water Resour. Res., 1990, 26: 2783~2796
- [11] Powers S E, Abriola L M, W J Weber. An experimental investigation of nonaqueous phase liquids dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates. Water Resour. Res., 1992, 28: 2691~2705
- [12] Li X G, Huang G Q, Shen T M. Kinetic mass transfer between nonaqueous phase liquid and gas during soil vapor extraction. Chinese J. Chem. Eng., 2002, 10(5): 610~613

(1) 黄国强. 土壤气相抽提(SVE)中有机污染物的运移与数学模拟研究. 天津大学博士学位论文, 2002

## SOIL VAPOR EXTRACTION: MECHANISMS AND BASIC MATHEMATICAL MODEL

Huang Guoqiang Li Xingang Xu Shimin<sup>†</sup>

(School of Chemical Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Soil vapor extraction (SVE) as an emerging in-situ remediation technology has been applied to remove subsurface pollution of petroleum chemicals all over the world. Although the technology has found more and more application, theoretical investigations to improve its designs and practices should continue systematically. For contaminants and fluid mediums in SVE, there exist different types of transfers, conversions and physicochemical behaviors because of the complicated multiphase system of gas-water-oil (NAPL)-solid. To make certain these processes, interdisciplinary approaches should be employed. In this paper, a basic mathematical model of SVE is presented according to the dynamic theory of fluids in porous media and the transition theory in chemical engineering with some applied assumptions. Some momentum equations, mass conservation equations and NAPL depletion equations aimed at describing SVE processes have been derived.

**Key words** Soil vapor extraction; Mechanism; Mathematical model; Mass transfer; Theory of continuous media