

含有非水相液体 (苯) 的土壤气相抽提体系传质实验研究*

杨乐巍¹ 沈铁孟¹ 肖 锋¹ 周 清¹ 黄国强^{1,2†} 李鑫钢^{1,2}

(1 天津大学化工学院, 天津 300072)

(2 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘 要 选取砂土作为实验室一维土柱通风实验的研究对象, 考察了不同含水量 (0%、21.9%、36.6% 及 51.2%) 条件下, 苯在气-水-油-固 4 相共存的土壤气相抽提体系 (Soil vapor extraction, SVE) 体系中的相间传质过程。并用局部相平衡模型及非平衡动力学模型预测结果与实验结果进行了比较。干燥情况下, 局部相平衡模型可以描述通风过程, 随着含水量的增加实验结果严重偏离平衡模型。含水量为 21.9%、36.6% 及 51.2% 时, 非平衡动力学模型与实验结果较为符合。结果表明, 土壤含水量影响气-液 (Non-aqueous phase liquid, NAPL) 间的传质, 干燥土壤中相平衡模型可以描述 SVE 修复过程。随含水量的增加修复进程偏离相平衡模型较严重, 此时需要用非平衡动力学模型来描述。

关键词 土壤气相抽提; 土柱通风实验; 气-液传质; 局部相平衡模型; 非平衡动力学模型

中图分类号 S152.6; TQ028.1 **文献标识码** A

土壤气相抽提 (Soil vapor extraction, SVE), 也称“土壤通风”, 是一种新兴的土壤原位修复技术, 主要利用物理方法去除地下不饱和土壤中的挥发性有机物 (Volatile organic compounds, VOCs)^[1]。该技术由于其具有有效去除 VOCs 及易于操作和运行等优点, 目前已被广泛应用于土壤及地下水修复领域, 并与其他 (如生物通风、空气喷射、生物修复等) 原位修复技术相结合及互补, 使得该技术日益成熟完善^[2]。有关 SVE 的研究主要集中在以下几个环节: 实验室土柱通风实验; 场址污染状况调查; 现场试验性测试; 初步试验性研究或中试; 大尺度工程修复。可以看出实验室土柱通风实验是 SVE 技术推广应用的基础, 它为其其他后续工作及参数的确定提供了基础性的支持, 而 SVE 技术的最终工程化仍需要其空气流动及传质理论的指导。

SVE 修复不饱和土壤的系统可划分为两大类: 一类为含非水相液体或油相 (Non-aqueous phase liquid, NAPL), 另一类为不含 NAPL 相。当土壤体系含有 NAPL 时, 污染物将在土壤气相、土壤水相、液相 (NAPL) 和土壤固相 4 相中分配^[4]。现场修复及

特定条件的控制实验表明, SVE 过程中污染物进入气相主体的传质是影响修复效率的关键因素^[5], 同时土壤的理化性质^[6]对传质液有一定的影响。本文通过土柱实验的研究方法, 揭示了单组分污染物 SVE 过程中气-液 (NAPL) 传质的基本规律, 并通过模型方法进一步对 SVE 土壤通风过程进行理论分析。

1 实验部分

1.1 实验流程

本实验采用单组分污染物的一维土柱^[7]通风方案, 实验流程如图 1 所示。

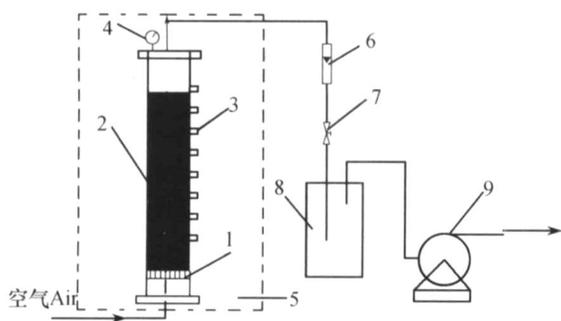
土柱为本实验的关键装置, 采用 $\phi 65 \times 450$ mm 的有机玻璃柱, 底部衬不锈钢丝网起支撑土样和均匀分布气体的作用。土柱侧壁有 1 个取样口, 通过取样口即可以用精密注射器抽取气相样品进行浓度分析。柱顶通过气体流量计、干燥器与真空泵相连。

* 国家自然科学基金项目 (批准号: 50708064) 资助

† 通讯作者, E-mail: hgq@tju.edu.cn

作者简介: 杨乐巍 (1972~), 男, 甘肃兰州人, 博士研究生, 主要从事化工以及土壤环境修复方面的研究。Tel: 022-27891962; E-mail: yangyuewei366@163.com

收稿日期: 2007-04-26; 收到修改稿日期: 2007-07-10



1. 气体分布器 Gas distributor; 2. 土柱 Soil column; 3. 取样口 Sampling port; 4. 负压计 Negative pressure device; 5. 恒温系统 Constant temperature system; 6. 气体流量计 Gas flowmeter; 7. 针形调节阀 Needle control valve; 8. 缓冲瓶(干燥器) Surge flask (dryer); 9. 真空泵 Vacuum pump

图 1 一维土柱通风实验装置图

Fig. 1 The 1-D device diagram of the venting experiment

表 1 实验条件及土壤(砂土)参数(20)

Table 1 Experimental conditions and soil parameters(20)

土壤介质 Soil medium	容重 Bulk density (kg m^{-3})	$d_{50}^{1)}$ Diameter size (μm)	空隙率 Porosity	含水量 Water content (%)	NAPLs的 饱和度 NAPLs saturation ratio (%)	通风流量 Venting flux (ml min^{-1})
砂土 Sand	1 550	351.6	0.422	0	4.25	40
砂土 Sand	1 550	351.6	0.422	21.9	4.25	40
砂土 Sand	1 550	351.6	0.422	36.6	4.25	40
砂土 Sand	1 550	351.6	0.422	51.2	4.25	40

1) d_{50} :土壤颗粒的平均粒径 he average particle size of soil aggregates

PE公司产 AutoSystem XL型,配 Turbochrom 4.1工作站、六通定量阀、FD检测器;色谱柱采用 PE-5型标准柱 30 m \times 0.53 mm (i. d) \times 1.5 μm (膜厚),聚硅氧烷(5%苯基 + 95%甲基)玻璃毛细柱。色谱条件:汽化室温度 200 ,柱温 150 恒定,检测器温度 200 ,空气流量 300 ml min^{-1} ,氢气流量 50 ml min^{-1} ,载气流量 2 ml min^{-1} ,分流比为 10 :1。待测气相进样量起始为 0.1 ml,随气相浓度降低逐渐增加至 0.25 ml。

2 结果与分析

2.1 气相与 NAPL 相的传质模型以及实验数据处理

本文研究体系中,主要关注 NAPL 与土壤气相间的传质过程,首先引入以下两种传质模型。

2.1.1 相平衡模型 大多数早期的 SVE 研究与实践采用局部相平衡假定(Local Phase Equilibrium

1.2 实验方法

称 5 kg 砂土置于实验土柱中,稍压实后用注射器将 70 ml 水通过取样口均匀注入到土柱中,静置 24 h 使得加入的水均匀分布于土壤中。再将 5 g 苯注入到土柱中,此时土柱的含水量 $S_w = 51.2\%$,密封土柱。静置 24 h 使苯在各相中均匀分布后,开始做通风实验。空气在真空泵负压下自下而上流经土柱,气体流量调为 40 ml min^{-1} ,每隔 2 h 取样,用气相检测分析气相浓度。用同样的方法做含水量为 36.6%、21.9% 和不含水分苯的通风实验。实验条件及土壤参数如表 1 所示。

1.3 测试要素

本实验主要对土壤气相及抽排尾气进行浓度检测,测试方法采用气相色谱法。色谱仪为美国

A assumption, LPEA)描述土壤通风过程中 NAPL 与土壤气相间的质量分配。由 Raoult 定律和理想气体状态方程得到相平衡模型:

$$P^i = x_i P^i \quad (1)$$

$$C_{\text{sat}}^i = \frac{P^i M^i}{RT} \quad (2)$$

式中, x_i 为 NAPL 中 i 组分的摩尔分率; P^i 为 i 组分在土壤气相中的分压 [$\text{M L}^{-1} \text{T}^{-2}$]; P_v^i 为 i 组分饱和蒸汽压 [$\text{M L}^{-1} \text{T}^{-2}$]; C_{sat}^i 是 i 组分的饱和气相浓度,若 NAPL 为单组分则 C_{sat}^i 即为饱和蒸汽压浓度 [M L^{-3}]; R 为普适气体常数; T 为绝对温度 [K]。

若采用气液(NAPL)传质的平衡模型,由式(1)和式(2),通风尾气浓度将保持恒定,由实验体系污染物的浓度积分容易求得基本去除 NAPL 所需要的修复时间。

2.1.2 动力学模型 假定传质通量为推动力的一级线性关系,由 Fick 第一定律, NAPL 的挥发动力学可采用下式描述:

$$J = k(C_{\text{sat}} - C) \quad (3)$$

式中, J 为 NAPL 向土壤气相的净扩散通量 [$\text{M L}^{-2} \text{T}^{-1}$], 这里采用标量形式; k 为传质系数 [L T^{-1}]; C 为气相浓度 [M L^{-3}]; C_{sat} 为饱和气相浓度 [M L^{-3}].

对于动力学模型, 引入团粒传质系数 g^{N} [T^{-1}], 其物理意义如下:

$$g^{\text{N}} = ka \quad (4)$$

式中, a 为特征传质界面 [$\text{L}^2 \text{L}^{-3}$], 表示单位体积土壤中 NAPL - 空气的传质界面面积; k 为传质系数 [L T^{-1}].

在通风前期团粒传质系数 g^{N} 维持恒定。一维条件下, 控制方程式为:

$$\phi \frac{\partial (S_g C)}{\partial t} = \phi D \frac{\partial^2 (S_g C)}{\partial x^2} - q \frac{\partial C}{\partial x} + g^{\text{N}}_0 (C_{\text{sat}} - C) \quad (5)$$

为获得初始团粒传质系数 g^{N}_0 , 本实验条件下可进一步作两点简化: (1) 由于对流程度较高, 可忽略扩散项影响; (2) 由于短柱中 NAPL 的浓度较高, 在通风前期可按拟稳态处理。于是, 式 (4) 可转化为:

$$q \frac{\partial C}{\partial x} = g^{\text{N}}_0 (C_{\text{sat}} - C) \quad (6)$$

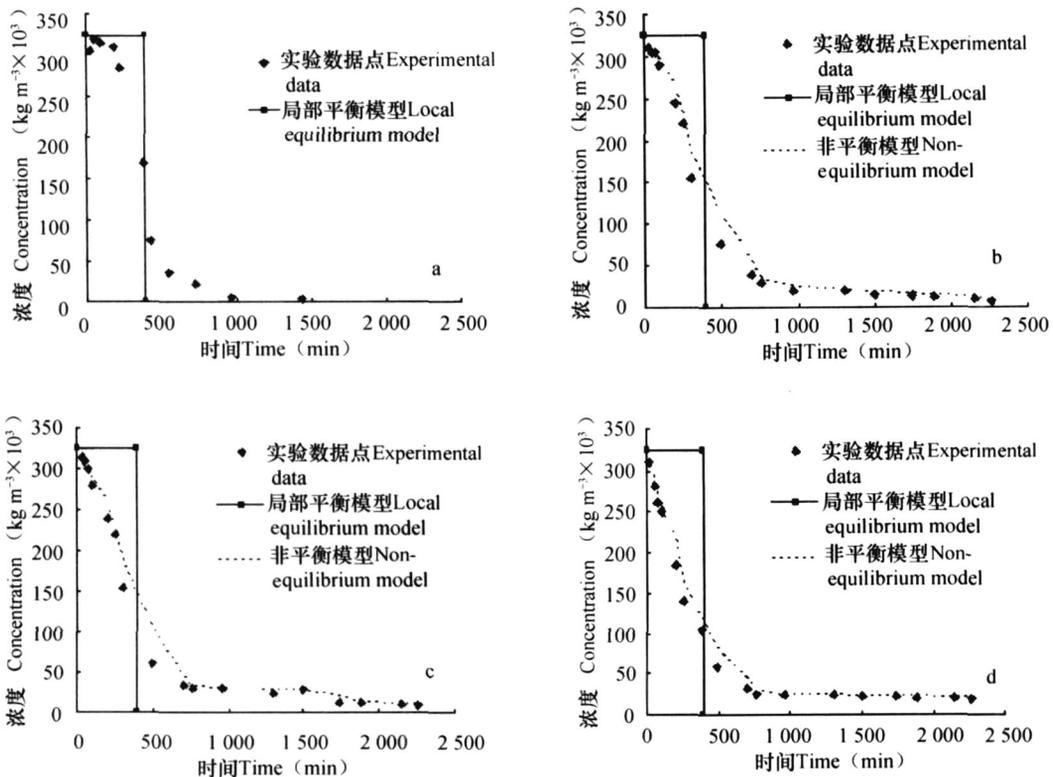
定解条件为:

$$x = 0, C = 0 \quad (7)$$

由式 (5) 和式 (6), 可解出土柱的出口气相浓度与初始团粒传质系数 g^{N}_0 的关系为:

$$g^{\text{N}}_0 = -\frac{q}{L} \ln \left[1 - \frac{C}{C_{\text{sat}}} \right] \quad (8)$$

式中, L 为土柱长度 [L]; C ($= C|_{x=L}$) 为尾气浓度。



a. 含水量 0% Water content 0%; b. 含水量 21.9% Water content 21.9%; c. 含水量 36.6% Water content 36.6%; d. 含水量 51.2% Water content 51.2%

图 2 不同含水量条件下砂土中实验结果与模型结果比较

Fig. 2 Comparison of predicted results to experimental ones at different moisture levels

SVE 修复中, 污染物的去除由不同的相间传质控制, 其中空气流动及气液 (NAPL) 传质是重要的影响因素。描述气相与 NAPL 相的传质模型可归纳为局部相平衡模型 (Local Phase Equilibrium Model,

LPEM) 和非平衡动力学模型^[8], 而非平衡动力学模型采用一级动力学来描述相间传质。LPEM 模型假定当污染物在某相中的浓度已知时, 对应的某一其他相的浓度也随即定出, 该模型能解释干燥或含水量

较低的土壤中的通风实验^[9]。在 SVE 系统中对 NAPL 与气相间的传质过程,可用 Raoult 定律和理想气体状态方程来计算气相浓度。对单组分系统来说,气相浓度即饱和蒸汽浓度。Wilkins^[10]等提出的非平衡传质模型^[11,12]可很好地估算通风实验中气相与 NAPL 的传质系数。非平衡传质模型中,NAPL 的挥发由动力学控制,NAPL 相与气相的传质可通过 Fick 第一定律描述,用数值求解法可以计算 NAPL 相与气相的传质面积。

本实验主要通过单组分污染物在 SVE 体系中的通风实验过程,研究土壤含水量对气液(NAPL)传质的影响。根据局部相平衡模型,气相出口苯的饱和蒸汽浓度将恒定为 325 mg L^{-1} ,因此,由模型计算的矩形面积与去除曲线与坐标轴所围面积相等,可知实验中 5 g 苯将在 385 min 内大部分去除(局部相平衡模型与时间轴的交点即为最大去除时间)。

2.2 土壤含水量对气液(NAPL)传质的影响

本实验中图 2a~图 2d 分别为苯在不同含水量条件下的土柱通风实验结果。

从图 2a 干燥砂土中的通风实验结果与局部相平衡模型结果比较可看出,绝大部分的苯在通风初期被除去,因而局部相平衡模型可较好地预测气相浓度。由于苯与土壤颗粒间的吸附,通风后期出现了“拖尾效应”^[13]。图 2b 和图 2c 分别为苯在含水量为 21.9% 及 36.6% 条件下土柱通风实验结果与模型预测结果的比较情况。可以看出,局部相平衡模型在通风后期已不能很好地预测气相浓度,而非平衡动力学模型则误差很小。图 2d 为苯在含水量为 51.2% 条件下的土柱通风实验结果与模型预测结果的比较。可见在含水量较大情况下,通风初期气相浓度以指数形式下降,有明显且长时间的“拖尾效应”。主要原因是由于含水量的增加,NAPL 与气相间的传质面积减少所致。非平衡动力学模型较符合实验结果。

3 结论

采用一维土柱通风实验,研究了不同含水量(0、21.9%、36.6%及 51.2%)含有 NAPL 苯的通风实验,并用局部相平衡模型及非平衡动力学模型预测结果与实验结果进行了比较。干燥情况下,局部相平衡模型可以描述通风过程,随着含水量的增加实验结果严重偏离平衡模型,气相浓度稳定时间也

减少,当含水量达 51.2% 时,气相浓度急剧下降并有很长的“拖尾效应”。含水量为 21.9%、36.6% 及 51.2% 时,非平衡动力学模型与实验结果较为符合。

土壤含水量影响气液(NAPL)间的传质,干燥土壤中相平衡模型可以描述 SVE 修复过程。随含水量的增加修复进程偏离相平衡模型较严重,此时需要用非平衡动力学模型来描述。

参考文献

- [1] 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). Journal of Environmental Sciences, 1995, 15(2): 246~249
- [2] 张锡辉. 水环境修复工程学原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. Zhang X H. The Engineering Principle and Applies of Water Environment Remediation (In Chinese). Beijing: Chemical industry Press, 2002
- [3] Rrel C O H, Pederson T A, Curtis J T. eds. Soil Vapor Extraction Technology Reference Handbook. U S: Environmental Protection Agency (EPA), 1991
- [4] 丁应祥, 朱琰. 有机污染物在土壤-水体系中的分配理论. 农村生态环境, 1997, 13: 42~45. Ding Y X, Zhu Y. The distribution theory of organic contaminant in soil-water system (In Chinese). Rural Eco-Environment, 1997, 13: 42~45
- [5] 黄国强, 李鑫钢, 姜斌, 等. 竖井 SVE 修复有机污染土壤的数值模拟分析. 化工学报, 2003, 54(8): 1 134~1 140. Huang G Q, Li X G, Jiang B, et al. Numerical analysis of remediation of organic chemicals-contaminated soil by vertical well SVE (In Chinese). Chinese J. Chem. Eng., 2003, 54(8): 1 134~1 140
- [6] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 132~502. Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences. Soil Physical and Chemical Analysis (In Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1978. 132~502
- [7] Wang Q J, Zhang J H, Fan J. An analytical method for relationship between hydraulic diffusivity and soil sorptivity. Pedosphere, 2006, 16(4): 444~450
- [8] Yoon H, Kim J H, Liljestrang H M. Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL-gas mass transfer during soil vapor extraction. J. Contamin. Hydrol., 2002, 54: 1~18
- [9] Hayden N J, Voice T C, Annable M D, et al. Change in gasoline constituent mass transfer during soil venting. J. Environ. Eng., 1994, 120(6): 1 598~1 614
- [10] Wilkins M D, Abriola L M, Pennell K D. An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: Stead state mass transfer. Water Resour. Res., 1995, 31(9): 2 159~2 172
- [11] Rathfelder K, Yeh W G, Machay D. Mathematical simulation of soil vapor extraction system: Model development and numerical examples. J. Contam. Hydrol., 1991(8): 263~397

- [12] Poulsen T G, Massmann P, Moldrup J W. Effects of vapor extraction on contaminant flux to atmosphere and groundwater. *J. Environ. Eng.*, 1996, 122(8): 700 ~ 706
- [13] 黄国强, 李鑫钢, 徐世民. 土壤气相抽提作用机制探讨和基本

数学模型建立. *土壤学报*, 2004, 41(3): 394 ~ 399. Huang G Q, Li X G, Xu S M. Soil vapor extraction: Mechanisms and basic mathematical model (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 394 ~ 399

MASS TRANSFER IN NAPL (BENZENE) -CONTAINING SVE SYSTEM

Yang Yuewei¹ Shen Tiemeng¹ Xiao Feng¹ Zhou Qing¹ Huang Guoqiang^{1,2†} Li Xingang^{1,2}

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract An in-lab unidimensional soil-column venting experiment was conducted with sandy soil to investigate mass transfer process of non-aqueous phase liquid (benzene) in the soil vapor extraction system composed of gas, water, oil and solid substances at four moisture levels (0%, 21.9%, 36.6% and 51.2%). Results of the experiment were compared with those of the prediction using the Local Phase Equilibrium Model (LPEM) and Non-Equilibrium Kinetic Model (NEKM). When the moisture level was 0%, the LEM model fitted well the ventilation process of the soil column; but with the moisture level rising, its prediction seriously deviated from the experiment results. However, in this case, the prediction of the NEKM model fitted better with the experiment results. The findings show that moisture level of the soil affects Gas-NAPL mass transfer. The LPEM model may be used to describe the process of SVE remediation in dry soil, whereas the NEKM model should be used in soils higher in moisture content.

Key words Soil vapor extraction; Column venting experiments; Gas-NAPL mass transfer; Local Phase Equilibrium Model (LPEM); Non-Equilibrium Kinetic Model (NEKM)