

依据挥发性污染物浓度变化划分土壤气相抽提过程的研究

王 喜,陈鸿汉,刘 菲,Alfa-Sika

(中国地质大学(北京)水资源与环境工程北京市重点实验室,北京 100083)

摘 要 土壤气相抽提(SVE)是去除包气带土壤中挥发性有机物(VOCs)经济快捷的原位土壤修复方法。VOCs 饱和蒸汽压高,能在负压气流下被定向地带到地面收集处理。为了便于划分 SVE 过程,试验采用两种土壤污染方案:直接污染和间接污染。间接污染土壤的目的是为了避免在土壤中形成非水相液体(NAPLs),方法是使用气相污染源长时间污染土壤。通过多次对土壤进行间接污染和通风净化,证明 VOCs 主要来源于 NAPLs。试验表明,依据 VOCs 的浓度变化,SVE 过程能被划分为两个阶段:(1)高效去除阶段,即污染土壤中含 NAPLs 阶段,液态的 VOCs 进入土壤间隙形成 NAPLs 或溶解在土壤水中,或被土壤和有机质吸附。SVE 过程中 VOCs 气相浓度降低,停止抽提后浓度能够恢复;(2)低效率的拖尾阶段,即土壤中无 NAPLs 存在,通风能够快速降低污染物浓度,并且 VOCs 浓度降低后不能恢复。试验同时显示出在不同的土质中 VOCs 浓度变化具有相似的规律。

关键词 土壤气相抽提;拖尾阶段;非水相液体

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)05-0903-05

Identifying Process of SVE Based on VOCs Concentration Variation

WANG Xi, CHEN Hong-han, LIU Fei, Alfa-Sika

(China University of Geosciences(Beijing), Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environment Engineering, Beijing 100083, China)

Abstract Soil Vapor Extraction (SVE) is a widely accepted and cost-effective technique in situ that is used to remediate unsaturated soil contaminated with volatile organic compounds(VOCs). The VOCs were taken out from the soil under the negative pressure of air flow and collected by activated carbon. The experiment was conducted by dumping liquid VOCs into the soil directly or VOCs equilibration between volatilization and adsorption could be achieved after 6 weeks. The VOCs concentration in the polluted soil declined sharply after short time venting when the VOCs vapor source was removed. After Re-contaminating the remediate column with VOCs vapor, the result showed that the VOCs were mainly come from Non Aqueous Phase Liquids(NAPLs) diffusion. Based on the existence or nonexistence of NAPLs source in the soil, the SVE process could be divided into two phases: when there were some NAPLs in the soil, the venting gas had high and stable concentration VOCs. It was so-called Phase I, that was a duration with effective removal rate. At phase II the concentration could be recovered by VOCs transfer after continuously venting or intermittent venting, it depended on VOCs seepage into soil and absorption of NAPLs on it, dissolution into the soil water; Phase I was well-known tailing phase. The phase II may be prolonged for a long time because there was no NAPLs in system, the VOCs were mainly from absorption phase. The results indicated that VOCs concentration in tailing gas had the same decline tendency for different type soils.

Keywords SVE; tailing phase; NAPLs

国内外对采用土壤气相抽提(SVE)方法修复挥发性污染物(VOCs)污染土壤的机理和过程进行了大

量的研究^[1-2], Faisal, Barnes 等^[3-4]报道和阐述了影响 SVE 修复土壤的因素。与此同时,许多学者也建立了 SVE 去除 VOCs 过程的数学模型,用于模拟土壤中的污染物去除过程^[5-6]、优化 SVE 抽提井位置和数量以及通风流量等参数^[7]。

目前 SVE 方法修复污染土壤主要采取两种通风方式:连续通风和间歇通风。连续通风初始浓度高,随着通风的进行浓度逐渐降低,停止通风后,浓度能够

收稿日期:2008-07-30

基金项目:中国科技部合作项目(2006DFA21180),国家自然科学基金(40372109,40572146)

作者简介:王 喜(1966—)男,高级工程师,博士研究生,主要从事挥发性有机物污染土壤的修复研究。E-mail: wangxi_one@yahoo.cn

通讯作者:陈鸿汉 E-mail: chenhh@cugb.edu.cn

得到恢复。间歇通风是利用停止通风后 VOCs 浓度恢复,提高通风效率来去除污染物。Crow 等^[8]在汽油泄漏处进行了土壤通风去除实验,研究了空气流速对汽油蒸汽去除速率的影响,测试数据证明了:随着空气速度的增加,汽油蒸汽去除速率也增加。符合薛定谔提出的“在气体浓度梯度的存在条件下,增大空气流速能够降低浓度梯度”的论述;在修复汽油污染土壤方面, Fall 与 Pickens^[9]采用间歇通风的方法增加去污效率,使 VOCs 在单位时间内的去除能力同连续通风相比较增加 1.5 倍以上。结果显示出,土壤中 VOCs 浓度的减少取决于当地空气速率而不是引发的真空度,即浓度梯度是 VOCs 扩散的动力;Thornton 与 Wootan 等^[10-11]模拟了汽油渗漏事故,研究了不同抽提流速下去污速率随时间的变化。监测土壤不同位置的汽油浓度,开始抽吸时,气流中的起始汽油浓度非常高,之后浓度慢慢下降,去污速率也慢慢下降。

黄国强等^[12]研究了污染物 NAPLs 存在时抽提浓度与时间的变化关系,同时也给出了无 NAPLs 时的浓度变化的异常现象,并建立了 SVE 的去除模型。

土壤修复工程需要经济快捷地去除污染物,恢复土地功能。理论研究在机理方面进行阐述,并且用于指导工程应用。目前主要研究和应用方向是:把理论研究成果和数学模型应用到复杂地质条件下的土壤修复工程中。当前研究方法和数学模型的建立都是基于存在 NAPLs 污染物,研究过程中没有将有 NAPLs 和无 NAPLs 时的 VOCs 浓度变化区分开,使得所建立的数学模型的通用性方面受到限制。

本文研究的目的是:通过抽提时 VOCs 浓度降低的变化速率,和停止抽提时浓度恢复速率区分(划分)污染土壤中有无 NAPLs 的存在,并根据是否存在 NAPLs 来定义出 SVE 过程的高效去除阶段和 SVE 的拖尾阶段,为后续的数学模型建立提供数据依据。

文中采用两种试验方案:直接污染土壤,即直接将污染物加入土壤;间接污染土壤,即将气相污染源置于被污染的土壤外进行污染。直接污染能形成 NAPLs,间接污染避免了在土壤中形成 NAPLs,又保证

了 VOCs 气相的渗透、扩散及土壤对污染物的吸附。

1 试验材料与方法

1.1 试验样品

异丁烷标准气样,其体积分数为 102×10^{-6} (北京华元气体化工有限公司);污染物为 93 号汽油, (GB17930—1999);柱试验使用的土壤为北京东南郊区的土壤,土壤参数见表 1,取土深度分别为 0.5 m 和 1.0 m。

1.2 试验仪器

真空泵 $0 \sim 300$ kPa (天津奥特赛思仪器有限公司);转子流量计 $0 \sim 60$ mL·min⁻¹ (浙江余姚奇泉流量仪表有限公司);TVOC 仪 精度:体积分数为 1×10^{-6} RAE Multi-gas, Monitor IR GSM-54 华瑞科力恒(北京)科技有限公司;压力计 精度:1 Pa (上海贵谷仪器设备有限公司)。

1.3 土柱装填

试验用土柱内径为 $\Phi 50$ mm,长度为 1 030 mm,土壤填充长度为 1 000 mm。为获取不同含水率的土壤,采用自然阴干的方法降低含水率。土柱单次装填高度根据干容重理论高度,单次填充高度小于 10 mm,并压实。土柱参数见表 1。

1.4 VOCs 污染土柱

直接式污染:即直接定量地通过监测孔将污染物加注到土柱土壤中,液态汽油在毛细作用下能够快速渗入到土壤的空隙,形成液膜或滞留于毛细孔中。汽油加入量为土壤重量的 2%,为了防止汽油在添加的过程中损失,将土柱监测孔和两侧端口密封,土柱水平静置让汽油自然渗流和铺展,稳定 40 d,温度为 25℃。

间接式污染土柱:污染源置于被污染的土柱一端(保障污染源对土壤只进行气相式污染)稳定 40 d,温度为 25℃,非污染源端柱口半封闭。

2 结果与讨论

2.1 土柱的填充质量(土柱通风试验)

土壤的均匀透气性是 VOCs 均匀和稳定地扩散

表 1 土柱土质参数(取于野外试验场地 0.5 m 和 1.0 m 深度)

Table 1 The soil parameter in experiment columns(Soil depth is 0.5 m & 1.0 m)

柱号	土质	总重量/g	干土重/g	含水/g	含水率/%	晾晒时间/h	装土重量/g	备注
1#	粘质粉土	3 700	3 142	558	17	0	4 043	松软
2#		3 454	3 142	312	10	112	3 610	颗粒易碎
3#	砂质粉土	3 300	2 841	459	16	0	4 371	松软
4#		3 126	2 841	284	10	109	3 998	松软

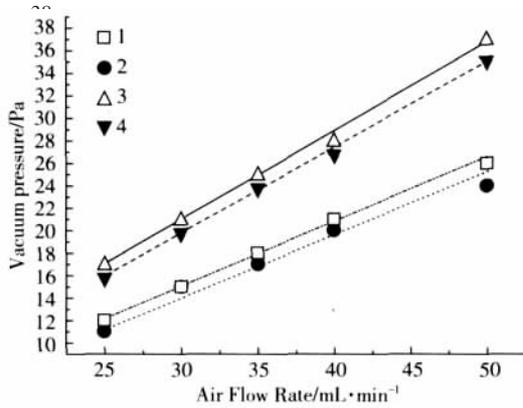


图 1 不同土质条件下流量和真空压力关系

Figure 1 The relationship of air flow rate vs. vacuum pressure

的保证, 通风过程中气流才能够均匀地流过整个柱体的截面。避免抽提时产生湍流和 VOCs 测试时浓度的漂移。

为了确保所填充的土柱具有良好的通透性和土壤密度均匀^[13-14], 对所填充的土柱进行了不同流量下的压力测试。流量计和真空泵连接在土柱的一端, 压力测试点距离真空汇点 500 mm, 即土柱中部。通风试验过程中, 固定温度、通气流量。结果显示, 通风流量和压力呈线性关系, 说明所填充的土柱装填均匀, 通透性好(图 1)。

流量-压力曲线表明土壤的含水率影响土壤的透气性, 含水率高, 真空压力大, 则土壤的透气性差; 不同的土质具有不同的透气性, 粘质粉土的透气性要高于砂质粉土, 即真空压力梯度小于砂质粉土。

2.2 不同污染源污染土壤的 VOCs 浓度变化特征

试验设计的 SVE 的通风流量为 40 mL·min⁻¹, 直接和间接污染土柱的 VOCs 浓度值和通风时间关系

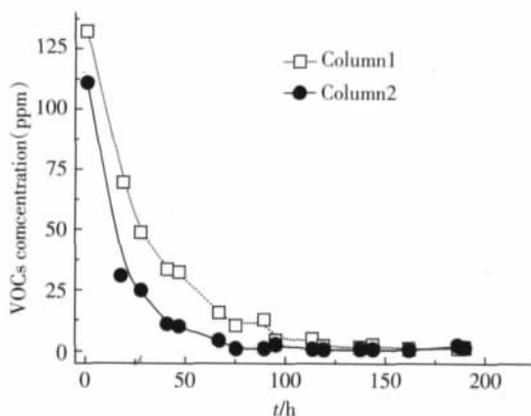


图 2 直接污染土柱通风时间和 VOCs 浓度变化关系

Figure 2 The relationship of venting time vs. VOCs concentration with NAPLs in column

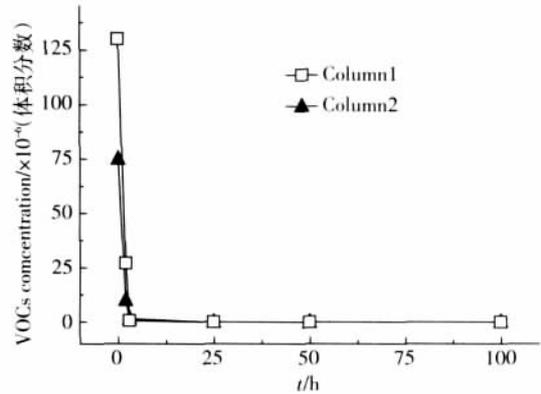


图 3 间接污染土柱通风时间和 VOCs 浓度变化关系

Figure 3 The relationship of venting time vs. VOCs concentration without NAPLs in column

见图 2、图 3 中的曲线。VOCs 的浓度均取自土柱的中部监测孔, 距离土柱端头 500 mm, 避免土柱端头浓度的漂移^[15]对测量数值的影响。

通风时间和 VOCs 浓度数据显示(图 2), 直接污染的土柱的 VOCs 浓度对时间的变化是一个缓慢的对数曲线下降过程, 停止通风浓度能够部分地恢复; 通风过程中, 含水量 17% 的 1# 柱的 VOCs 浓度高于含水量 10% 的 2# 柱, 经过 120 h 的通风后两柱的浓度已经接近。1# 柱的含水量高, 汽油在水中的溶解度低, 水分影响土壤对汽油的吸附, 表现为通风过程 VOCs 浓度高。

间接污染的土柱测试中, 经过 3 h 流量为 40 mL·min⁻¹ 的连续通风, VOCs 的浓度迅速降低, 低于 10×10⁻⁴ (体积分数)。停止通风后, 不能恢复到 10×10⁻⁴ (体积分数) 以

表 2 汽油部分组分及蒸汽压^[18]

Table 2 Vapor pressure of petroleum components (parts of components)

名称	Name	化学式	蒸发焓/ kJ·mol ⁻¹	蒸汽压 20 °C/ kPa	物理 状态
汽油	Petroleum	Mixture		88	液
丁烷	Butane	C ₄ H ₁₀	22.4	306	气
己烷	Hexane	C ₆ H ₁₄	28.9	17	液
辛烷	Octane	C ₈ H ₁₈	34.4	2	液
癸烷	Decane	C ₁₀ H ₂₂	38.8	0.4	液
十二烷	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	44.5	0.04	液
丁二烯 1,3-Butadiene		C ₄ H ₆	22.5	294	气
甲苯	Toluene	C ₇ H ₈	33.2	4	液
苯	Benzene	C ₆ H ₆	30.7	10	液
乙苯	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	35.6	0.9	液
二甲苯	O-xylene	C ₈ H ₁₀		0.7	液
水	Water	H ₂ O		2.3	液

上的水平,含水量为 10%的土柱中检测不到 VOCs。

图 2 和图 3 中 VOCs 浓度随时间变化曲线,表明试验中的 VOCs 浓度主要源于土壤中的 NAPLs。

2.3 划分两个阶段的方法和作用

目前所建立的 SVE 修复土壤模型适用性受到土壤条件的限制,影响到适用性。难于区分所要修复土壤的污染物存在相态是其中一个因素,这影响到数学模型的边界条件给出,即污染物浓度。下述试验采用浓度变化的方法区分有无 NAPLs 存在。

有机物饱和蒸气压大于 66 Pa,则容易挥发,可以通过 SVE 方法去除^[16]。93# 汽油的饱和蒸汽压高达 88 kPa,属于易挥发物。汽油是多种有机物的混合物,每种组分的蒸汽压都高于 66 Pa,表 2 中仅列出部分汽油组分。由《兰氏化学手册》^[17]查得所列组分的 ΔH_{vap} ,按蒸汽压方程(2)计算得出了所列物质在 20 °C 的饱和蒸汽压。

$$\lg P_{\text{vapor}} = -\Delta H_{\text{vap}} / 2.303RT + K \quad (2)$$

式中 ΔH_{vap} 为物质的蒸发焓 R 为普适气体常数 T 为绝对温度 K 为常数。

土壤属于多孔性介质,气态或 NAPLs 汽油为流体。按照渗透力学理论,多孔介质对流体有吸附、吸附迟滞和毛细管压力等作用,其实质都是分子之间的作用力,都可以归结为范德华引力。范德华力的作用能介于几至几十 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。与表 2 中列出物质的蒸发焓数据相近。

物质的焓变实质是自由能的改变,在恒温恒压条件下,可以认为焓变等于自由能的改变。按照杨氏方程,汽油在土壤中渗透润湿,新形成的液固相面自由能降低,由此导致液固相面的 VOCs 蒸汽压将下降。由气体的分压定律可知,气相 VOCs 浓度将降低,表现在 SVE 过程中为拖尾阶段,实质是 NAPLs 消失。

负压的作用是引起抽提过程中土壤中气体总的压力降低。按照道尔顿(John Dalton)的气体分压定律(Law of Partial Pressure,公式 3),VOCs 的分压力降低,在温度条件不变的情况下,VOCs 的饱和蒸汽压值是不变的,其值仅和焓变相关,因此总压力降低必然加快 NAPLs 的 VOCs 的挥发。土壤中存在的 NAPLs 能在负压状态下,加速挥发到土壤气中,同时受到传质速率的影响,在 SVE 过程中则表现为 VOCs 浓度的缓慢降低阶段(图 2)。

$$P_{\text{Total}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad (3)$$

为了进一步验证 VOCs 的来源,将间接污染的土柱通风 24 h,再静置 24 h,检测不到 VOCs 后,然后对

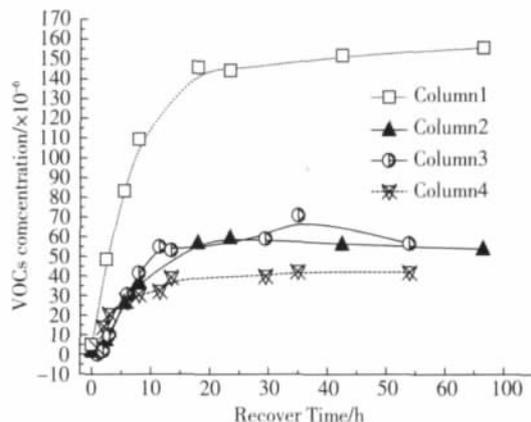


图 4 恢复时间和 VOCs 浓度变化关系

Figure 4 The relationship of recover time vs. VOC concentration after venting

土柱进行二次污染,测试点距污染源为 500 mm。图 4 为间接污染浓度恢复曲线,曲线显示 VOCs 浓度能在 8~12 h 之内建立平衡。

直接污染土柱在停止通风后,VOCs 浓度恢复曲线同图 4 中曲线相似。不同处在于,直接污染土柱的起始浓度不为 0,高于间接污染土柱浓度。

对照上述 SVE 过程中 VOCs 浓度降低曲线和浓度的恢复曲线,分析认为,在 SVE 过程中 VOCs 浓度来源于 NAPLs 蒸发。在气相污染过程中,土壤只能吸附 VOCs,不能形成 NAPLs。VOCs 被土壤吸附,VOCs 蒸汽压降低,而土壤间隙中 VOCs 在通风时能够随气流被带出,所以,间接污染的土壤,在通风后只能检测很低的 VOCs 或检测不到 VOCs 浓度(图 4)。

上述试验表明,可以依据 VOCs 浓度变化,对 SVE 修复的过程进行阶段划分,第一阶段:NAPLs 存在时,VOCs 的来源为 NAPLs 的蒸发,受 NAPLs 的饱和蒸汽压控制,且浓度高,停止通风后,VOCs 通过相间的传质等作用能够恢复到或接近抽提前 VOCs 浓度。第二阶段:即拖尾阶段,是由于介质中 NAPLs 的消失,VOCs 的主要来源为土壤液相挥发和被吸附 VOCs 的解吸,浓度低,浓度不能恢复到 10×10^{-6} (体积分数)。

3 结论

试验结果显示能够依据 SVE 过程中的 VOCs 浓度变化,以浓度 10×10^{-6} (体积分数)为划分基准,将 SVE 过程划分为两个阶段:

(1) 高效去除阶段:被直接污染的土壤,土壤中有 NAPLs 存在,SVE 过程中的 VOCs 浓度来源于 NAPLs

的传质和扩散。抽提过程中浓度高于 10×10^{-6} (体积分数), 停止通风后 VOCs 的浓度能够恢复。抽提流速不同, 气体浓度不同。

(2) 拖尾阶段: 被间接污染的土壤, 土壤中没有 NAPLs, SVE 的过程中 VOCs 浓度降低快, 经过一定时间的通风, 检测的浓度低于 10×10^{-6} (体积分数), 并且在停止通风后, 浓度不能够恢复。

参考文献:

- [1] 钱暑强, 刘 铮. 污染土壤修复技术介绍[J]. 化工进展, 2000, 4 :10-12.
QIAN Shu-qiang, LIU Zheng. An overview of development in the soil-remediation techniques[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2000, 4 :10-12.
- [2] 李金惠, 聂永丰, 马海斌, 等. 油污染土壤气体抽排去污模型及影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(1) :92-96.
LI Jin-hui, NIE Yong-feng, MA Hai-bin, et al. Vapor extraction technology in oil contaminated soil remediation[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(1) :92-96.
- [3] Faisal I Khan, Tahir Husain, Ramzi Hejazi. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71 :95-122.
- [4] Barnes D L. Estimation of operation time for soil vapor extraction systems[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(9) :873-878.
- [5] Lian Zhao, Richard G Zytner. Estimation of SVE closure time[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153 :575-581.
- [6] Maria da Conceição M, Alvim-Ferraz. Soil remediation time to achieve clean-up goals[J]. *Chemosphere*, 2006, 64 :817-825.
- [7] Charles S Sawyer, Madhavi Kamakoti. Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 32 :63-76.
- [8] Crow W L, et al. In situ treatment of hydrocarbon contaminated soils using vapor extraction and enhanced biodegradation [R]. API publication, 1985, 4410 :176.
- [9] Fall E W, Pickens W E. In-situ hydrocarbon extraction, a case study done by Converse Environmental Consultants Proceedings of the FOCUS Conference on Southwestern Ground water issues[C]. National Water Well Association, Dublin OH, 1988: 415-437.
- [10] Thornton J C, Wootan W L. Thermal venting to recover less-volatile bydrocarbons from the unsaturated zone[J]. *J of Envir Sci Health*, 1984, A17(1) :31.
- [11] 何 炜, 陈鸿汉, 刘 菲, 等. 通风速率对汽油污染土壤通风效率的影响及修复时间的预测[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(6) :2062-2066.
HE Wei, CHEN Hong-han, LIU Fei, et al. Effects of air flow velocity on the venting efficiency of gasoline polluted soil and the estimation of remediation time[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6) :2062-2066.
- [12] 黄国强. 土壤气相抽体(SVE)中有机污染物的运移与数学模型研究[D]. 天津大学, 2002 :99-100.
HUANG Guo-qiang. Transport of organic contaminants during soil vapor extraction and mathematic simulations[D]. Tianjin University, 2002 :99-100.
- [13] 张蔚榛. 地下水与土壤水动力学[M]. 武汉 :中国水利水电出版社, 1996 :279-300.
ZHANG Wei-zhen. Groundwater and soil hydrodynamics[M]. Wuhan : China Water Power Press, 1996 :279-300.
- [14] Baehr A L, Hult M F. Evaluation of unsaturated zone air permeability through pneumatic tests[J]. *Water Resour Res*, 1991, 27 :2605-2617.
- [15] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京 :中国农业出版社, 2000 :119-122.
HUANG Chang-yong. Soil[M]. Beijing :Agriculture Press, 2000 :119-120.
- [16] 马海斌, 夏 新, 李金惠, 等. 油污染土壤气体抽排去污影响因素分析及机理模型[J]. 环境保护, 2002, 10 :43-45.
MA Hai-bin, XIA Xin, LI Jin-hui, et al. Analyzing influence factors of soil vapor extraction and its remediation mechanism modeling[J]. *Environmental Protection*, 2002, 10 :43-45.
- [17] J A 迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京 :科学出版社, 2005 :39-70.
J A Dean. Lange's handbook of chemistry[M]. Beijing :Science Press, 2005 :39-70.
- [18] Gregory J Rorech. In-situ treatment technology[M]. US :CRC Press LLC, 2000 :76-79.