

地下水曝气修复 MTBE 污染土壤过程中物化参数的确定

杨乃群, 郑艳梅, 李鑫钢, 徐世民

(天津大学化工学院精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要:采用吸附实验,研究了地下水曝气(air sparging, AS)修复 MTBE 污染土壤过程中 MTBE 在不同颗粒度的石英砂下的吸附参数、有效扩散系数和相间传质系数。结果表明, Freundlich 等温吸附方程可以很好地描述 MTBE 在石英砂中的吸附行为,并且由此算出的粗砂,混合砂和细砂的吸附常数 K 随着颗粒度的减小相应增大,依次为 $6.855\text{E}-04$ 、 $1.854\text{E}-03$ 和 $1.910\text{E}-03$ 。在有效扩散系数的计算中,本文用扩散模型拟合出 MTBE 在干燥土壤中的有效扩散系数 $D_{\text{eff}} = 3.748 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,并且拟合回归参数 $R^2 = 0.997$,非常接近 1.0,这表明本实验采用的方法可以可靠地确定有机物在土壤中的有效扩散系数。在相间传质系数的分析中,本文采用经验公式计算出 MTBE (NAPL)-水-气三相在土壤中的相间传质速率系数,计算结果表明, NAPL-水相平衡可看作瞬态平衡过程,并且相间传质速率常数主要取决于砂子的比表面积,而在气-水相和 NAPL-气相中,它们的相间传质速率系数与空隙率有关。

关键词: Air sparging; MTBE; 土壤修复; 吸附常数; 有效扩散系数; 相间传质系数

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)04-1599-05

Determination of Remediation Parameters of MTBE Polluted Soil by Air Sparging (AS)

YANG Nai-qun, ZHENG Yan-mei, LI Xin-gang, XU Shi-min

(School of Chemical Engineering and Technology, National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this study, the adsorption parameters, effective diffusion coefficient and phase-phase mass transfer coefficients of MTBE in the quartz system were determined during the process of soil remediation. The adsorption results indicate that compared with other adsorption isotherms, Freundlich adsorption isotherm is better to describe the adsorption of MTBE on the quartz sands. The adsorption constants K increase with the decrease of grain sizes, being $6.855\text{E}-04$, $1.854\text{E}-03$ and $1.910\text{E}-03$ in coarse sand, mixed sand and bank sand, respectively. Based on the diffusion data of MTBE in the dry sand and the diffusion model proposed in the present study, the effective diffusion coefficient $D_{\text{eff}} = 3.748 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ can be obtained with a high value of $R^2 = 0.997$. The phase-phase mass transfer coefficients of the MTBE (NAPL)-water-gas in the sand system are calculated according to the empirical formulas. The results indicate that NAPL-water equilibrium is a transient process, and its mass transfer coefficient depends on the specific area of the sand, whereas the mass transfer coefficients of gas-water and NAPL-gas are related to the void volume in the sand.

Keywords: air sparging; MTBE; soil remediation; adsorption constant; effective diffusion coefficient; phase-phase mass transfer coefficient

作为一种重要的添加剂,甲基叔丁基醚(MTBE)广泛用于汽油中以取代其中的铅,目前国内对 MTBE 的需求量每年为 500 万 t 左右。然而,由于地下储油罐的泄漏,进入到土壤和地下水环境的 MTBE 不断积累。以美国加州为例,在 1985—1995 年间,监测井中最常出现的挥发性有机物中 MTBE 居第二位^[1]。

MTBE 的可溶性、挥发性、难降解性使它容易穿过土壤进入地下水体并持久存在,构成全球重大环境问题和隐患^[2]。近年来,不断有报道表明低浓度的 MTBE 在土壤及地下水中的增加会影响生态及人类健康^[3],2000 年美国环境保护协会(EPA)将 MTBE 列为危险化学品。

AS(Air sparging)是一种新兴的去除饱和区有机污染物的土壤原位修复方法^[4]。其原理为将空气注入污染区域以下,将挥发性有机污染物从饱和土壤和地下水中解吸至空气流并引至地面上处理的原位修复技术,该技术被认为是去除饱和区土壤和地下水中挥

收稿日期:2007-08-16

基金课题:国家自然科学基金(50708064);天津市自然科学基金(06YFJMJC06800)

作者简介:杨乃群,男,博士后,主要从事土壤和地下水修复研究。

通讯联系人:徐世民 E-mail:xusm2002@163.com

发性有机化合物的最有效方法。由于 AS 去除污染物的过程是一个多组分多相流传质过程,因而在采用 AS 修复污染场址之前,需要对土壤和 MTBE 在土壤中的物化参数进行测定。并且这些参数对后续 AS 修复模型的建立有着重要意义。

为确定这些基本物化参数,本文对 MTBE 在土壤中的吸附参数、在土壤孔隙中的有效扩散系数以及 MTBE(NAPL)-水-气三相在土壤传递过程中相间传质速率系数进行了测定与计算。

1 试验与计算方法

1.1 土壤物性参数

本文采用均质石英砂来模拟真实土壤,各种土壤的内在渗透率和水力传导系数大小由土壤渗透仪测量获得,土壤的物化性质如表 1 所示。

表 1 土壤物性参数

Table 1 Properties of the experimental sands in the experiment

土壤种类	平均粒径 d_{50}/cm	水力传导系数 $K/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	渗透率 k/m^2	表观密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
20~40 目粗砂	0.05	1.61×10^{-3}	1.95×10^{-10}	1.605
掺混砂	0.035	2.54×10^{-4}	3.04×10^{-11}	1.636
50~80 目细砂	0.025	1.28×10^{-4}	1.53×10^{-11}	1.52

注:掺混砂为 50%粗砂与 50%细砂混合。

1.2 MTBE 吸附参数的测定

为了综合考察 AS 的修复系统,研究土壤对污染物的吸附/脱附十分关键。土壤对有机物的吸附机理比较复杂,包括物理吸附、化学吸附(对离子型有机物)、氢键胶合、与粘土矿物构成复合体等,但一般情况下主要是物理、化学吸附。由于土壤胶体通常带有一定的负电,有机物进入土壤以后会因极化或离解作用而被土壤吸持,不同胶体对有机物吸附作用不同,通常有机胶体吸持性能最大,以下依次为蛭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石和高岭石等。总体而言,不同有机物在不同土壤中的吸附类型和机理各异,既可能存在一些可相关的共同特点,又可能出现个性特征,采用实验手段获悉有机物在特定条件下的吸附机理仍是今后一段时间内的主要研究方式。下面研究 MTBE 在不同粒径土壤中的等温吸附行为。

在 250 mL 锥形瓶中,分别配制由低到高的 5 组不同初始浓度的 MTBE 溶液样品,每组设 2 个平行样。之后,按一定的液固重量比(1:1)加入土样并将锥形瓶密封,置于恒温摇床中进行振荡(恒温:20℃,转速 120 r·min⁻¹)。经 8~10 h 吸附平衡后^[5],取出锥形

瓶,将溶液进行离心澄清,用气相色谱分析污染物在清液中的平衡浓度。本实验所使用的土样和溶液均经过灭菌处理。

1.2.1 线性平衡吸附

假如实验测定结果符合线性平衡吸附模型,则数据应符合下式: $C_s=K_dC_L$ (1)

式中: C_s 为固相浓度,kg·kg⁻¹ soil; K_d 为污染物的分配系数 m³·kg⁻¹; C_L 为液相浓度 kg·m⁻³。对一系列 C_s-C_L 作图,可确定分配系数 K_d 。

1.2.2 Freundlich 平衡吸附

Freundlich 等温吸附方程形式如下:

$$C_s=KC_L^{1/n} \quad (2)$$

式中: K, n 为常数。

通过对数变换,可将 Freundlich 等温吸附方程线性化:

$$\log C_s=\log K+(1/n)\log C_L \quad (3)$$

对 $\log C_s$ 与 $\log C_L$ 作图,可确定参数 K 和 n 。

1.2.3 Langmuir 平衡吸附

该吸附类型的表达式为:

$$C_s=\frac{KS_{\max}C_L}{1+KC_L} \quad (4)$$

式中: K 为常数,m³·kg⁻¹; $S_{\max}$ 为最大吸附容量,kg·kg⁻¹ soil。

采用线性化变化,Langmuir 等温吸附方程可转化为如下形式:

$$\frac{C_L}{C_s}=\frac{1}{KS_{\max}}+\frac{C_L}{S_{\max}} \quad (5)$$

通过 C_L/C_s 与 C_L 作图,可确定吸附参数 $S_{\max}$ 和 K 。

1.2.4 Temkin 平衡吸附

Temkin 平衡吸附的基本形式为:

$$C_s=K\ln C_L+\alpha \quad (6)$$

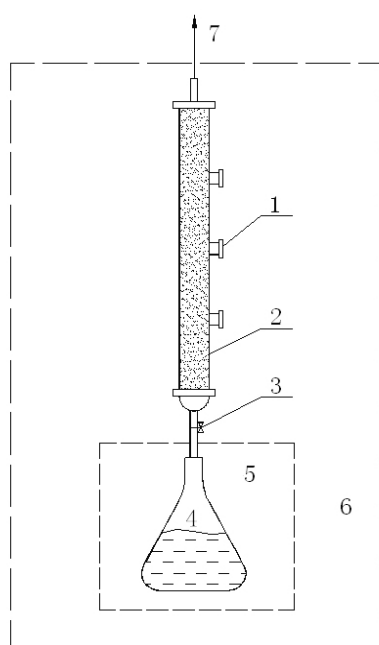
由 C_s 与 $\ln C_L$ 作图,可确定吸附参数 α 和 K 。

1.3 MTBE 在土壤体系的有效扩散系数的测定

污染物在土壤气相中的有效扩散系数 D_{eff} 对 AS 的修复进程具有直接影响。由于多孔介质固体表面和骨架的阻隔作用,污染物在土壤气相中的有效扩散系数要小于它在空气中的扩散系数。关于多孔介质中有效扩散系数的文献报道并不多见,而且现有研究主要针对保守性物质(即非反应性和非吸附性物质,如 N₂)的扩散。目前有两类方法:第一类为半理论模型法,建立在对固体介质的简化假设基础上,例如采用直毛细管模型、水力半径模型或其他物理模型将曲折因子与模型参数对应起来;第二类为实验测定法,通

过一定的实验设计,如穿透曲线法等,获得流体组分在特定体系的有效扩散系数。

本文采用土柱扩散实验建立有机物在土壤气相中有效扩散系数测定的基本方法,土柱扩散实验装置如图1所示。以20~40目石英砂高温灭菌后填装,一端与大气相连,另一端与恒定MTBE浓度的气相接触,在扩散的作用下,污染物将沿土柱轴向迁移。用微量进样器从土柱侧面取样口抽取气相MTBE,用气相色谱检测MTBE浓度。



1.取样口;2.土柱;3.球阀;4.MTBE气液平衡体系;5.初级恒温装置;
6.二级恒温装置;7.接大气口

图1 土柱扩散实验装置简图

Figure 1 Schematic diagram of the soil column for diffusivity determination

若污染物在土壤体系为保守性组分,则一维条件下其迁移方程可描述为:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C_g}{\partial x^2} \quad (7)$$

式中: C_g 为土壤气相中污染物浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

定解条件如下:

$$\text{初始条件: } t = 0, \quad C_g = 0 \quad (8a)$$

$$\text{边界条件: } x = 0, \quad C_g = C_{g,0} \quad (8b)$$

$$x = L, \quad C_g = 0 \quad (8c)$$

$$\left[\frac{x}{2\text{erfc}^{-1}(C_g/C_{g,0})} \right]^2 = D_{eff} t \quad (9)$$

式中:erfc表示补余误差函数,通过记录土柱中某一高度位置在不同时刻气相浓度的增长动态,再由上式

的直线关系可对有效扩散系数进行回归计算。

1.4 MTBE在土壤传递过程中相间传质系数的确定

在本文AS的研究体系中,气-液-NAPL三相的相间传质系数可分别由公式(10)~(14)计算获得,所需要的已知参数列于表2中。

表2 相间传质系数计算参数

Table 2 Parameters for the determination of mass transfer coefficients

参数	数值	来源
系统参数		
温度/ $^{\circ}\text{C}$	25.0	
气相压力/Pa	1.01×10^5	
水粘度/厘泊	0.894	Schmidt ^[6]
MTBE物性参数		
摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	88.15	
密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.744	
亨利常数 $K_H/\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$5.9\text{E}-04$	Schmidt ^[6]

气-水相间传质速率系数 K_{gw} 可以用 Chao^[7]的经验公式计算。

$$K_{gw} = 10^{-2.49} D_{mg}^{0.16} v_g^{0.84} d_{50}^{0.55} H^{-0.61} \quad (10)$$

式中: D_{mg} 为气相分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; d_{50} 为介质平均粒径,m; v_g 为气相的平均孔隙流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; H 为无因次亨利系数。

气相分子扩散系数可以用 Schwarzenbach^[8]的关系式确定:

$$D_{mg} = 10^{-3} \frac{T^{1.75} \left(\frac{1}{m_{\text{air}}} + \frac{1}{m_0} \right)^{1/2}}{P(\bar{V}_{\text{air}}^{1/3} + \bar{V}_0^{1/3})} \times 101.325 \times 10^3 \times 10^{-4} \times 3600 \times 24 \quad (11)$$

式中: T 为绝对温度,K; m_{air} 为空气平均摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; m_0 为有机物的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; P 为气相压力,Pa; $\bar{V}_{\text{air}}$ 为空气的平均摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\bar{V}_0$ 为有机物的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

NAPL-气相间传质速率系数 k_{gV} 可以用(12)的经验公式计算^[9]:

$$k_{gV} = 10^{-0.42} D_{mg}^{0.38} v_g^{0.62} d_{50}^{0.44} \quad (12)$$

NAPL-水相间传质速率系数 k_{wV} 可以用 Powers^[10]的经验公式计算。

$$k_{wV} = 10^{-2.69} D_{mw}^{0.38} v_g^{0.62} d_{50}^{0.44} \quad (13)$$

式中: v_w 为液相的平均孔隙流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $U = d_{90}/d_{10}$

D_{mw} 由关系式(14)确定^[8]

$$D_{mw} = \frac{0.0001326}{\mu_w^{1.14} (\bar{V}_0)^{0.589}} \times 10^{-4} \times 3600 \times 24 \quad (14)$$

式中: D_{mw} 为水相分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; μ_w 为水的粘度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

AS 过程中, 一般假定固相和气相之间没有相间传质发生, 而有机相和固相之间有一层水膜相隔, 也没有相间传质发生。

2 结果与讨论

2.1 平衡吸附类型及实验结果

为了综合考察 AS 的修复系统, 研究土壤对污染物的吸附行为十分关键。土壤对有机物的吸附机理比较复杂, 包括物理吸附、化学吸附(对离子型有机物)、氢键胶合、与粘土矿物构成复合体等, 但一般情况下主要是物理、化学吸附。由于土壤胶体通常带有一定的负电, 有机物进入土壤以后会因极化或离解作用而被土壤吸附, 不同胶体对有机物吸附作用不同。总体而言, 不同有机物在不同土壤中的吸附类型和机理各异, 既可能存在一些可相关的共同特点, 又可能出现个性特征, 采用实验手段获悉有机物在特定条件下的吸附机理仍是今后一段时间内的主要研究方式。

根据污染物平衡浓度的测定结果和质量衡算, 可确定吸附类型。通过宏观实验确定的吸附类型一定程度上反映污染物在土壤体系分配的微观作用。虽然土壤对污染物的吸附机理十分复杂, 但常见的等温吸附按实验结果可划分为线性平衡吸附、Freundlich 平衡吸附、Langmuir 平衡吸附、Temkin 平衡吸附等类型^[1]。

表 3 为 3 种土壤对 MTBE 的平衡吸附特征, 其中线性方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程均可很好地拟合 MTBE 在粗砂和细砂中的吸附行为($R^2 > 0.900$), 尤其是 Freundlich 吸附方程其相关性在粗砂、混合砂和细砂中分别达到了 0.987、0.944 和 0.971。而当采用 Langmuir 方程回归实验数据时误差很大。并且可以看到在除 Langmuir 的其他 3 种方程中, 随着砂子颗粒的减小, 吸附平衡常数增加, 这可能由于细砂有较大比表面的原因。

2.2 MTBE 在干燥土壤中的扩散系数

图 2 是 MTBE 在干燥土壤中有效扩散系数的实验数据和拟合直线, 经过拟合得到 $D_{eff} = 3.748 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 拟合有效扩散系数的相关度较高为 0.997, 表明本文采用的方法可以准确确定有效扩散系数。

2.3 相间传质系数

图 3(a)~(c)分别为 MTBE 在粗砂、掺混砂和细砂中气-水相、NAPL-水相和 NAPL-气相间的传质速率系数。从图中的计算结果可以看出在这 3 种土壤中,

表 3 土壤中 MTBE 的等温吸附类型及参数
Table 3 Parameters of adsorption isotherms of MTBE in different soils

模型参数		粗砂	掺混砂	细砂
Linear	K_d	5.810E-04	1.628 E-03	1.934E-03
	R^2	0.960	0.965	0.963
Freundlich	K	6.855E-04	1.854E-03	1.910E-03
	$1/n$	1.539	0.984	0.995
	R^2	0.987	0.944	0.971
Langmuir	K	-1.414	-1.712	3.097
	$S_{\max}$	-3.546E-04	-2.316E-03	6.325E-03
	R^2	0.638	0.311	0.227
Temkin	K	3.083E-04	4.319E-04	4.675E-04
	a	5.471E-04	1.023E-03	1.152E-03
	R^2	0.925	0.996	0.923

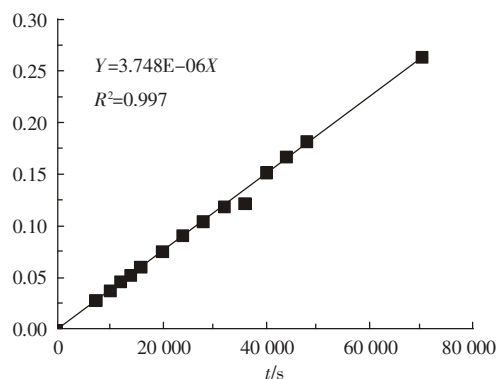


图 2 MTBE 在干燥土壤中的扩散系数

Figure 2 Diffusion coefficient of MTBE in dry sand-soil

NAPL-水相间溶解速率系数要比气-水相、NAPL-气相间的挥发速率系数小得多, 约为 10^{-7} , 因此本文将忽略 NAPL-水相的溶解速率, 将其看作瞬态平衡过程。由于本实验的 MTBE 主要吸附在砂子上, 因而 NAPL-水相间传质速率系数主要取决于砂子的比表面积, 因为细砂有着比较大的比表面, 因而溶解速率系数较大。在气-水相和 NAPL-气相中, 粗砂介质中的传质速率最大, 其次是混合砂, 而细砂最小。这是由于它们的传质速率系数与空隙率有关, 由于粗砂的空隙率较大, 因而 MTBE 气体在其中有着较多的分布, 从而它的气-水相和 NAPL-气相的传质速率系数较大, 而细砂由于空隙率较小, 所以它的气-水相和 NAPL-气相的传质速率系数较小。

3 结论

本文对 AS 过程所涉及的一些重要参数, 包括 MTBE 在土壤中的吸附系数, 扩散系数和 MTBE

(NAPL)-水-气相间传质系数进行了测定与计算。结果表明 Freundlich 吸附方程可以更好地描述 MTBE 在土壤中的吸附行为,本文所采用的有效扩散系数扩散方法可以有效地确定出 MTBE 在土壤中的有效扩散

系数。同时,采用经验公式,MTBE (NAPL)-水-气 3 相在土壤中的相间传质系数可以被计算出,NAPL-水相平衡可看作瞬态平衡过程,并且相间传质速率常数主要取决于砂子的比表面积,而在气-水相和 NAPL-气相中,它们的相间传质速率系数与空隙率有关。虽然本文的实验结果只能应用于特定体系,但本参数的研究方法具有重要意义,可应用于实验室和现场的 AS 参数研究过程中。

参考文献:

- [1] Happel A M, Beckenbach E H, Halden R U. An evaluation of MTBE impacts to California groundwater resources, Lawrence Livermore National Laboratory. Environmental Protection Department, Environmental Restoration Division, University of California. UCRL -AR - 130897. 1998.
- [2] Liu S J, Jiang B, Huang G Q, et al. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier[J]. *Water Research*, 2006,40(18): 3401 - 3408.
- [3] Hartley W R, Englande A J, Harrington, D J. Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE)[J]. *Water Science and Technology*, 1999,39(10-11): 305-310.
- [4] Kim H, Annable M D. Effect of surface tension reduction on VOC removal during surfactant-enhanced air sparging [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A -Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2006,41(12): 2799-2811.
- [5] 李 凌. 土壤气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的研究[M]. 天津:天津大学,2002.
- LI Ling. Study on removal of volatile organic from soil by soil vapor extraction [M]. Tianjin, Tianjin University,2002.
- [6] Schmidt T C, Schirmer M, Weiss H, et al. Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface[J]. *Journal of Contaminant Hydroaraphy*, 2004,70(3-4):173-203.
- [7] Chao K P, Ong S K, Protopapas A. Water-to-air mass transfer of VOCs: laboratory-scale air sparging system[J]. *Journal of Environmental Engineering*,1998,124(11): 1054-1060.
- [8] Schwazzenbach R P, Gschwend, P M, Imboden D M. Environmental organic chemistry, John Wiley and Sons, Inc,1993.
- [9] Wilkins M D, Abriola L M, Pennell K D. An experimental investigation of rate-limited nonaqueous phase liquid volatilization in unsaturated porous media: steady state mass transfer[J]. *Water Resource Research*, 1995, 31(9): 2159-2172.
- [10] Powers S E, Nambi I M, Curry G W. Non-aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: Mechanisms and a local equilibrium modeling approach[J]. *Water Resource Research*,1998,34(12): 3293-3302.
- [11] Giles H, TH MacEwan, SN NaKhwa. Studies in adsorption[J]. *J Chem Soc*, 1960,111:3973-3993.

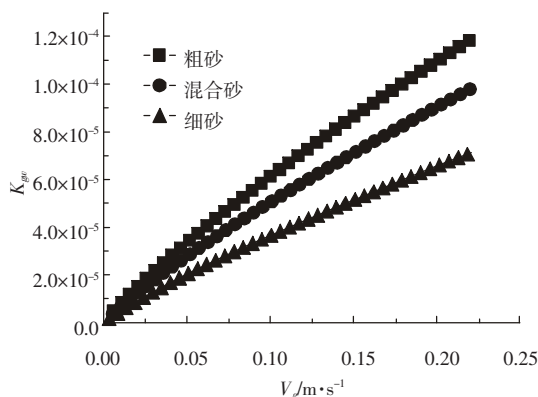


图 3(a) 气-水相间传质系数

Figure 3(a) Mass transfer coefficient between air and water phases

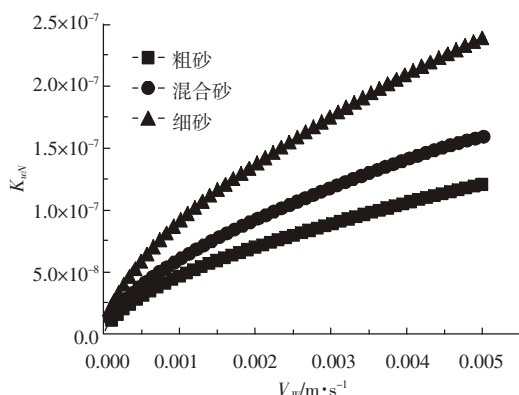


图 3(b) 水-NAPL 相间传质系数

Figure 3(b) Mass transfer coefficient between water and NAPL phases

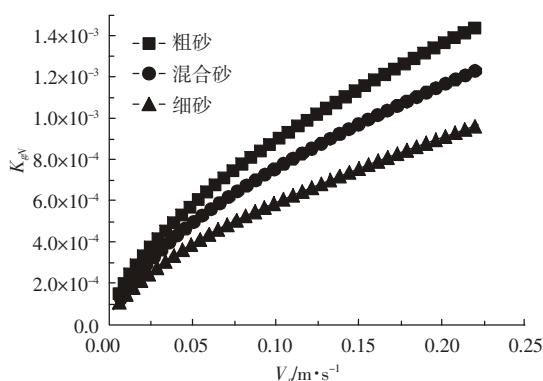


图 3(c) 气-NAPL 相间传质系数

Figure 3(c) Mass transfer coefficient between air and NAPL phases