

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.020

热传导强化气相抽提处理苯系物污染土壤实验^{*}

朱 杰 罗启仕^{**} 李心倩

(上海市环境科学研究院, 上海, 200233)

摘 要 以苯系物(BTEX)污染土壤为研究对象,研究加热源功率和加热时间对土壤苯系物去除率的影响;实验通过分析尾气和冷凝水的污染物浓度来判断实验的终止时间点.结果显示,在 3 个功率 100、200 W 和 400 W 作用下,各污染物的残留浓度较低,所需要的处理时间分别为 168.5、122.5 h 以及 104 h,消耗的总电能分别为:0.49、0.56 kW·h·Kg⁻¹TS 以及 0.81 kW·h·Kg⁻¹TS.功率越高,土壤中 BTEX 去除效率越高,同时能耗也越大.实验通过分析处理前后土壤中有机质含量,发现在加热的条件下有机质会逐渐减少,功率越高,有机质去除的速率越快,越有利于污染物的去除.本文的结果可证实通过加热可有效提高土壤中苯系物的气相抽提去除效率,对现场中试的开展提供参数依据.

关键词 苯系物, 热传导, 土壤.

土壤中的苯系物是一类特殊的土壤污染物,化学性质稳定,具有不同于其他污染物的污染特性和危害.这类污染物的存在不仅威胁地下水源水质,而且可以改变土壤特性、危害农作物,被列为环境中潜在危险性大、应优先控制的毒性污染物之一^[1-3].近年来,热修复技术以其投资少,能同时使用于土壤和地下水污染修复等优势,成为原位环境修复技术领域中的一个新热点^[4-8].

热强化气相抽提技术按照加热方式可分为:蒸汽加热、电极加热、微波加热、电阻加热等^[9-10].蒸汽加热是将热蒸汽注入井中,实现对土壤温度的提高,由于其加热温度范围为中低温,可以适应于地下水流较大的环境,缺点是仅能处理沸点低、挥发性强的有机物;电极加热通过在地下形成两个电极,产生电流的方法,达到加热的目的,但在加热过程中,当液相全部变成气相时,电流很小,需要不断地在两端电极处加水;微波加热技术目前仍停留在实验室研究阶段,还未得到广泛的应用;电阻加热技术也可称为热传导加热技术,即在加热源周围以热辐射的方式传递热量,在距离加热源较远处则以热传导的方式传递热量,可用于处理现场污染物沸点高于水的情况,可处理不同沸点的污染物,加热的温度范围最广.

国内外学者常用土壤污染物的挥发速率来表征污染物在土壤中的挥发行为.土壤污染物的挥发速率虽然是深入了解和评价污染物在土壤中挥发行为的重要指标之一,但本研究是以苯系物(BTEX)污染土壤为对象,考察加热源功率和加热时间对土壤 BTEX 去除率的影响.故在本文中主要采用加热时间来表示污染物的反应长短.另外,Heron 等^[5]指出,由于土壤环境和设备条件的局限性,无法真正做到土壤中污染物挥发效率的测定和表征.

本文以土壤中苯系物为研究对象,通过观察尾气浓度的变化,判断实验的结束时间点;研究加热电阻功率对土壤温度提升、处理时间、土壤污染物去除率、土壤含水率以及有机质的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

甲醇,色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司.供试样土壤为上海市浦东曹路镇的某污染场地,采样深度:6—8 m,土壤质地为黏土,褐色,含水率为 31.91%,土壤中各污染物的浓度见表 1.

2012 年 12 月 24 日收稿.

^{*} 上海市环保局重点项目(2012-07);上海市环保局青年创新基金项目(2013-60)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail:luoqs@saes.sh.cn

表 1 土壤中苯系物污染物的初始浓度 (mg·kg⁻¹干重)

Table 1 The initial concentration of BTEX pollutants in soil (mg·kg⁻¹ dry weight)

	苯	甲苯	乙苯	间、对二甲苯	邻二甲苯
浓度	15.37	133.39	9.90	21.15	12.24

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置

所采用的仪器和药品如表 2 和表 3 所示. 实验装置的组成部分有尾气处理系统、数字温度控制系统以及主体土壤填装装置. 其中填装土壤部分的主体装置为自主设计,呈圆筒状(内径 30 cm,高20 cm),上部封盖由法兰连接,配有密封圈;数字温度控制系统,主要由加热元件、热电偶、数字温度显示仪组成. 加热管为单头加热管,其尺寸为:直径 1 cm,长度 17 cm,螺纹 G1/2,螺纹高度 2 cm;工作电流为家庭用电标准(220 V). 加热管如图 1 所示,置于抽提管中,热电偶 1 与数字温度控制仪 1 连接,用于控制加热源的温度,目的是使得加热源温度达到设定温度(波动范围 ± 5 ℃),防止加热管温度过高而出现“脱皮”的现象;热电偶 2 与数字温度控制仪 2 连接,用于控制土壤温度,将土壤温度控制在设定的目标范围内,此外数字温度控制仪 1 连接在数字温度控制仪 2 上,当土壤的温度超过设定的温度,数字温度控制仪 1 停止向外输送能量,换言之数字温度控制仪 2 的电源被“切断”,加热元件停止加热;而当土壤温度低于设定值时,数字温度控制仪 1 向外输送能量,即数字温度控制仪的电源被“连接”,加热元件开始加热.

表 2 实验仪器

Table 2 Equipment of the experiment

仪器名称	型号	生产厂家
转子流量计	LZB-10WB	余姚市振兴流量仪表厂
真空泵	AP-9950	天津奥特赛恩斯仪器有限公司
分析天平	BSA124S-CW	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
气相进样针	Hamilton(10 μL,100 μL,1 mL)	上海安谱科学仪器有限公司
GC	7890A	安捷伦科技有限公司
吹扫捕集	Teledyne Tekmar 吹扫捕集仪	上海安谱科学仪器有限公司

表 3 实验药品

Table 3 Chemicals of the experiment

药品名称	纯度	生产厂家
甲醇	HPLC	上海安谱科学仪器有限公司
6 种苯系物标准样品	200 mg·L ⁻¹	上海安谱科学仪器有限公司
氯苯	纯品	上海安谱科学仪器有限公司
正己烷	分析纯	上海安谱科学仪器有限公司

尾气系统主要由冷凝单元、气液分离单元、流量控制仪、真空泵和活性炭柱组成. 气体从抽提管逸出后,进入冷凝单元,由于在加热的条件下,土壤中的挥发性有机物和土壤中的水分都转变为气体,因此通过冷凝和气液分离可以减轻尾气处理的负担. 本实验的冷凝单元如图 1 所示,反应生成的尾气进入一段很长的软管,软管浸没在一装满水的容器中,通过软管壁的热交换来实现气体的冷凝. 气液分离单元由磨口锥形瓶和接两细管的磨口塞组成,气液混合物进入气液分离单元后,液体在重力作用下冷凝在锥形瓶中,气体在真空泵的作用下进入管道,通过流量计后,逸入活性炭柱中.

1.2.2 实验设计

本实验旨在研究加热对土壤气相抽提的影响,实验过程中使用加热管对土壤进行加热并产生循环加热的过程,一旦土壤温度低于设定值,加热管运行直至土壤温度上升至设定值;而当温度高于设定温度值时,加热管则停止加热. 因此,土壤温度并非保持在设定值不变,而是在设定值上下循环波动. 通过减少加热时热损失的方法,可以缩小波动的幅度,因为这样土壤冷却需要的时间会更长,从而循环量就

得到减少.

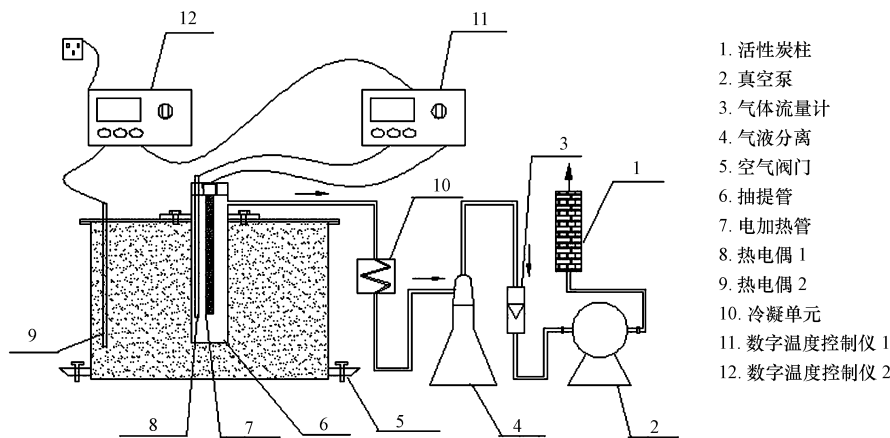


图 1 热传导强化土壤气相抽提(SVE)结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of thermal conduction enhanced soil vapor extraction (SVE)

在实验过程中,将粒径在 4—5 mm 的铁砂填入抽提管中,强化传热效果,同时,铁砂在高温环境下也能起到热催化氧化分解污染物的作用. Vinegar 等^[11]研究显示抽提管中的填料可以是铝粉,或者在填料中掺入贵金属催化剂,这样催化热解效果更为明显. 本文暂不研究催化热解,将在下一步深入探讨催化剂的选择. 填装铁砂时,为了防止铁砂从抽提管管壁的开孔中漏出,故在抽提管外壁表面贴上一圈透明胶带,这种胶带在加热的时候,易于融化,但对后续试验并无影响. 加热元件为单头加热管,通过螺纹连接到抽提管中,待土壤填装完毕后,将抽提管插入土壤的中央,用螺丝将抽提管固定在主体装置的封盖上.

加热管的功率分别选定为 100、200、400 W,抽气速率为 6 L·min⁻¹,抽提方式采用间歇式,时间间隔为 12 h. 实验开始后,在抽气过程中取部分尚未进入活性炭柱的尾气,采用 PID(photo-ionisation detector)快速检测仪分析,检测尾气中 VOCs 的浓度,时间间隔为 1 h;记录数显温度控制仪 1、2 上的温度变化. 同时,观察尾气浓度的变化,当尾气浓度较低且趋于稳定时,认为污染物基本被去除,停止加热,待土壤冷却后取样分析并计算去除率.

1.3 实验分析方法

(1)样品前处理 用 10 mL 的移液管移取 10 mL 的甲醇于 20 mL 的萃取瓶中,向瓶中加入 5 g 土样(湿重,精确到 0.01 g),迅速盖上盖子,振荡 3 min,静置、待其分层. 取 40 mL 的吹扫样品瓶,准确加入 40 mL 超纯水,用 1 mL 的 Hamilton 气相进样针移取萃取液 0.8 mL 于吹扫瓶中,将吹扫样品瓶保存于 4 ℃ 下,通过吹扫捕集样品浓缩仪,GC 测定.

(2)吹扫捕集条件 美国 Teledyne Tekmar 吹扫捕集仪,吹脱时间为 11 min,热解脱温度 190 ℃ (2 min),传输管线温度 140 ℃

(3)安捷伦 7890A 条件 安捷伦 7890A 气相色谱仪,色谱柱:J&W 60 m×250 μm×1.4 μm;载气为高纯氮气,流量为 20 mL·min⁻¹;程序升温:初始温度 45 ℃,升温速率为 12 ℃·min⁻¹,升至 190 ℃;进样口温度为 240 ℃,分流比为 10:1;检测器为 FID,检测器温度为 300 ℃.

2 结果与讨论

2.1 加热功率

加热电阻以热辐射和热传导的方式将热量传递到周围土壤,使土壤温度迅速上升,图 2 显示了加热源温度随时间的变化关系. 从图 2 看出,采用不同的加热功率,加热源达到的温度不同. 功率越高,中心加热源最终稳定的温度越高. 当加热源功率为 100 W 时,加热温度在 150 ℃ 至 200 ℃ 区间内波动,其原因是抽气为间歇性的,一旦开始抽气,气体流动会造成一定的热量损失,导致温度下降,而后随着加热持

续进行,温度又逐渐上升. 同样地,当加热源功率分别为 200 W 和 400 W 时,都存在类似的温度变化趋势,加热源功率为 200 W 时,中心温度在 350 ℃ 至 380 ℃ 区间内波动;加热源功率为 400 W 时,中心温度在 500℃ 左右波动. 此外,从图 2 中能明显看出,选取的加热源功率越大,中心温度波动的区间越小,其原因是加热源的功率越大,产生热量的速率越快,能够迅速地补充损失的热量.

图 3 为边缘土壤温度的变化情况,加热源功率较高,温度波动区间较大. 这与图 2 中所示的中心温度随时间的变化规律恰好相反,原因可以归结为以下 3 点:(1)加热源功率高时,加热源本身温度上升速度快,与周围土壤的温差较大,此时热量向周围传递的速度快,土壤温度上升至较高值,在抽取相同量气体的前提下,温度高的土壤相对于温度低的土壤热量损失更多,因此温度下降得更快;(2)土壤温度越高,与周边环境的温差就大,热损失就大,故温度下降得较快;(3)加热源功率越大,土壤中水分蒸发得越快,土壤热容随之降低,土壤温度变化也较快,因此在加热源功率高的情况下,边缘土壤温度的波动幅度更大.

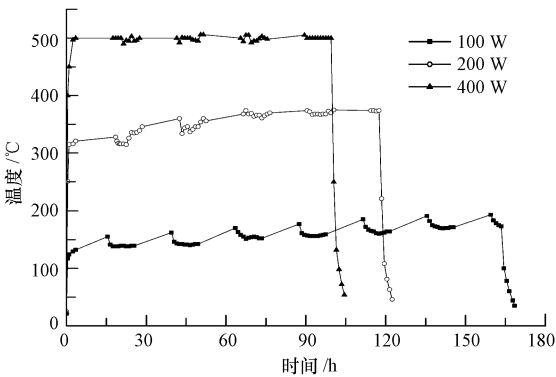


图 2 中心温度随时间的变化
Fig.2 Temperature change with time at central location

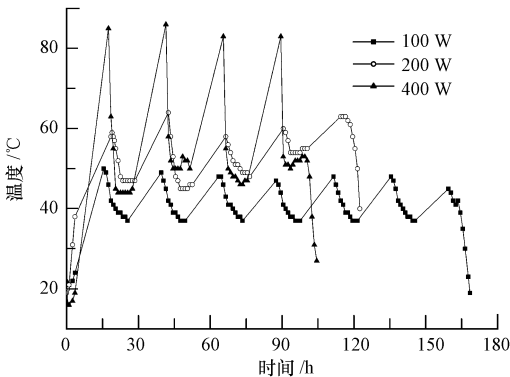


图 3 边缘土壤温度随时间的变化
Fig.3 Temperature change with time at boundary

2.2 尾气浓度

随着土壤温度的升高,有机污染物苯系物逐渐转变为蒸汽,在抽提的作用下,进入尾气中. 在进入活性炭柱之前,分析尾气浓度的变化有助于判断土壤修复的效果.

图 4 为尾气浓度随时间变化的情况,由于抽提是间歇性的,抽气之前,土壤持续加热,土壤中的苯系物转变为气相,土壤气相中 VOC 的浓度上升,抽提开始后,初始尾气的 VOC 浓度很高,随着抽气的持续进行,土壤气相中浓度逐渐降低,尾气浓度逐渐下降,故呈现了脉冲式变化.

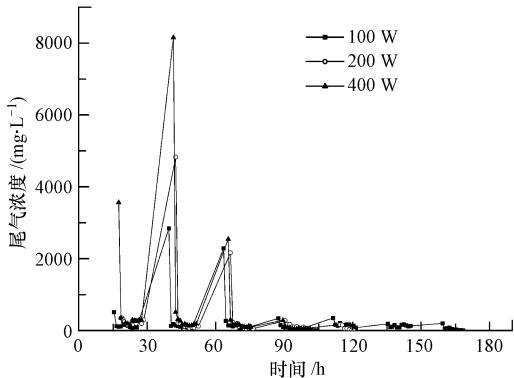


图 4 尾气浓度随时间的变化
Fig.4 Pollutant concentration change with time for off-gas

如图 4 所示,加热功率为 400 W 时尾气浓度峰值逐渐减小. 这是归结于 400 W 功率下,土壤温度上升快,在第一个加热-抽气周期内,大量有机污染物转变成气相,故开始抽气后尾气浓度较高;在随后的加热-抽气周期中,土壤中有机污染物浓度越来越低,故峰值也越来越低. 而 200 W 和 100 W 时,尾气浓

度峰值的变化情况是在两个加热-抽气周期内较大. 其原因是这两个功率较低, 土壤温度上升较慢, 而且土壤温度的峰值相对较低, 在第一个加热-抽气周期内, 土壤中的有机污染物只有小部分转变为气相, 随加热的进行, 有机污染物转变成气相的速率加快, 在之后的两个周期内峰值较大, 随后土壤中的污染物浓度已相对较低, 故峰值越来越小.

本次实验还可以根据尾气浓度的变化来判断加热抽提的效果, 当尾气浓度很低且趋于恒定之时, 加热抽提进入了“拖尾期”, 此时就认为苯系物去除效果已较为理想, 可以停止加热抽提, 待土壤冷却后取土样分析.

2.3 冷凝水浓度及累计量

尾气系统中设有气液分离单元, 可用于分离尾气中的冷凝水. 冷凝水中污染物浓度的变化情况也可反映出尾气浓度的变化; 从各污染物浓度的变化趋势, 可以判断实验何时终止.

图 5 为冷凝水中各污染物浓度的变化, 加热功率为 100 W 和 200 W 时, 各污染物浓度变化趋势类似, 而 400 W 时却不同.

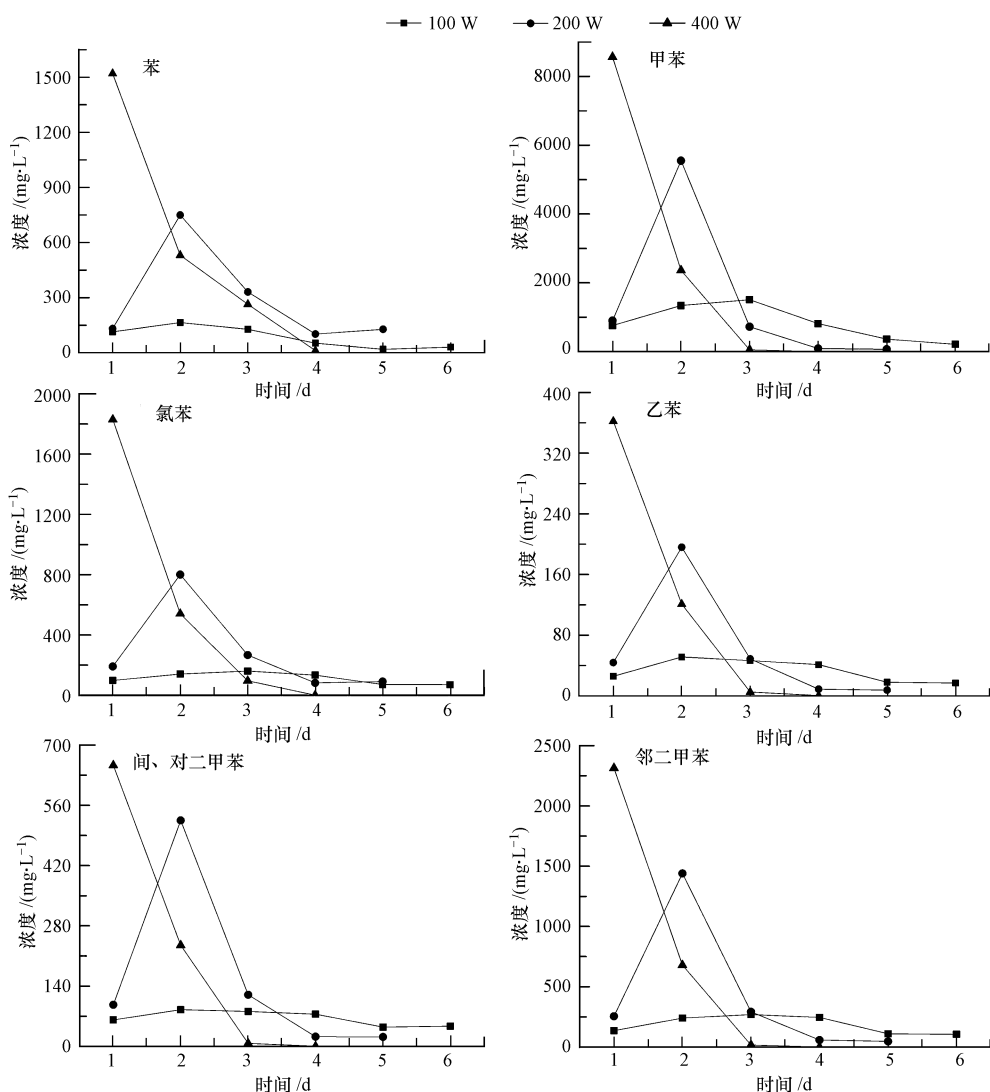


图 5 冷凝水中各污染物浓度随时间的变化

Fig. 5 Pollutant concentration change with time in condensed water

100 W 和 200 W 加热的温度相对较低, 土壤的温度波动上升, 土壤中有有机污染物挥发速率加快, 但是土壤中有有机污染物的总量越来越少, 在反应后 2—3 d 内出现最大峰值; 而 400 W 的加热源不同, 在加热初期, 温度立刻上升至较高值, 土壤中的有机污染物已大量挥发, 故反应开始时冷凝水中有有机污染物浓度较高, 而后其浓度值随时间的延长递减, 这与对应功率下, 尾气中 VOC 峰值变化趋势一致. 冷凝水

中各污染物的浓度均较低时,对应图 4 尾气中 VOC 的浓度也较低,二者同时说明了实验接近尾声,污染物基本被去除,可以停止实验。

在加热的条件下,土壤的含水率变化明显. 处理后的土壤中,功率在 100 W 和 200 W,对应的土壤含水率为 3.77% 和 4.75%,400 W 处理后土壤含水率为 0.87%. 100 W 对应的含水率比 200 W 对应的小,这可能是因为 100 W 加热的时间长(100 W 加热 164 h,200 W 加热 118 h),土壤中的水分蒸发得更多,所以含水率低。

图 6 体现了各功率下冷凝水累积体积随时间的变化,由于 400 W 功率偏大,土壤中的水分大量蒸发,冷凝水的积累体积较多,相应的处理后的土壤含水率则很低. 功率为 100 W 和 200 W 时,最终的冷凝水体积分别为 1950 mL 和 2015 mL,其原因可以归结为 100 W 加热的时间长,虽然 200 W 功率更高,但是二者最终冷凝水的累积体积区别不大。

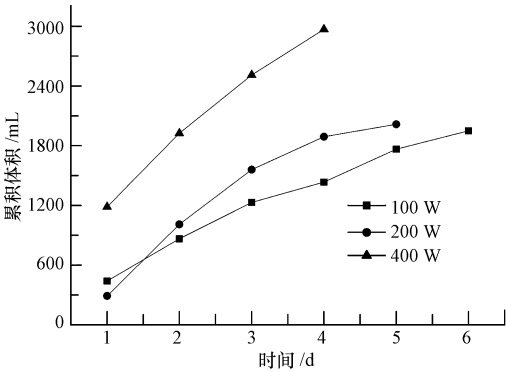


图 6 冷凝水累积体积随时间的变化

Fig. 6 Accumulated volume change with time for condensated water

2.4 功率对去除效果的影响

加热源功率直接影响到土壤环境的温度,如图 2 和图 3 所示,功率越高,土壤环境温度越高. 同时,温度也能对有机污染物的饱和蒸汽压造成影响. 土壤环境温度越高,有机物饱和蒸汽压越大,有机物越易挥发,有助于土壤颗粒中吸附态有机物的解吸,加速蒸汽态挥发性有机物的形成。

表 4 显示了处理前后各污染物浓度的变化,可以看出在 3 个不同的功率下,各污染物的残留浓度都较低。

表 4 处理前后各污染物浓度值 (mg·kg⁻¹干重)

Table 4 Pollutant concentration before and after treatment (mg·kg⁻¹ dry weight)

	实验前	实验后		
		100 W	200 W	400 W
苯	15.37	1.11	0.87	<0.9
甲苯	133.39	1.30	1.09	<0.9
氯苯	10.25	0.85	<0.9	<0.9
乙苯	9.90	1.38	<0.9	<0.9
间、对二甲苯	21.15	1.08	0.75	<0.9
邻二甲苯	12.24	2.33	1.20	<0.9

实验结束后,从冷却后的土壤中分别取各层次的土样进行分析,结果显示各样品中污染物的浓度均较低,说明处理效果良好,同时也证明根据尾气中 VOC 浓度和冷凝水中各污染物浓度变化趋势来判断实验是否终止是可行的. 各功率下都取得了很好的去除效果,但用时不同,100、200、400 W 用时分别为 168.5、122.5、104 h;真空泵功率均为 180 W,工作时间分别为 70、50、40 h;消耗的总电能分别为:0.49、0.56、0.81 kW·h·kg⁻¹TS. 当热管功率为 400 W 时,修复时间虽然很短,但以消耗大量的能量为代价. 实际修复过程中,需根据实际情况选择合适的功率;若需要快速修复场地,则选择高功率的加热源;若对修复时间没有要求,则可以选择低功率的加热源以较少的能耗达到修复的目的。

2.5 土壤有机质

土壤中的有机质对气相抽提过程的影响也十分明显,它能影响土壤中污染物的迁移. Soares 等研究土壤中不同含量的有机质(0% 和 7.5%)对 SVE 去除环己烷的影响,结果显示去除率从 99% 下降至 90%,修复时间从 1.8 h 延长至 13 h^[12].

有机质(土壤中 80% 的有机组分)是土壤中主要的有机碳组成部分,由于其具有与有机物类似的化学性质,污染物易被有机质所吸附,降低了污染物的移动性,从而降低 SVE 的去除效率. 如表 5 所示,加热能够使土壤中的有机质含量减少. 能使有机质含量减少. 实验土样初始的有机质含量为 6.998%, 100、200、400 W 对应的有机质含量分别为 3.214%、2.741% 以及 2.145%,由此可以看出功率越高,土壤的温度越高,土壤中有机质的去除速度越快. 由于有机质对气相抽提过程具有阻碍作用,有机质含量越低,抽提过程效率越高,因此高功率下抽提的效率越高.

表 5 处理前后土壤中有机质含量的变化
Table 5 Content of organic maters before and after treatment

	处理前		处理后					
	原土		100 W		200 W		400 W	
	1	2	1	2	1	2	1	2
有机质含量/%	6.991	7.004	3.220	3.208	2.750	2.731	2.159	2.131
平均值/%	6.998		3.214		2.741		2.145	

3 结论

- (1)中心加热源的温度在一个区间内波动,100 W 的波动区间 150 ℃—200 ℃,200 W 的波动区间 350 ℃—380 ℃,400 W 的波动区间为 500 ℃左右,加热管功率越高,波动区间越小;边缘土壤温度则恰好相反,加热管加热功率越高,波动区间越大.
- (2)热传导 SVE 实验,通过分析尾气浓度变化,可判断实验的终止时间点;冷凝水中污染物浓度变化与尾气峰值变化关系一致.
- (3)在 100、200、400 W 等 3 个功率下,苯系物各污染物的残留浓度较低,处理时间分别为 168.5、122.5、104 h,消耗的总电能分别为:0.49、0.56、0.81 kW·h·kg⁻¹TS. 功率越高所需的时间越少,消耗的电能也越高,具体实施根据实际工作需要选择.
- (4)通过对两种不同土壤中有机质含量的对比,发现有机质在加热的情况下逐渐减少,有利于污染物的去除,功率越高,有机质去除的速率越快.
- (5)中试过程或工程应用中,可以根据土壤的重量,土壤的含水率,以及污染物的含量来选择加热源功率. 加热时间可以根据检测尾气浓度来控制,尾气中污染物浓度较低时,可以停止加热.

参考文献

[1] Nora B, Sutton J, Tim C. Efforts to improve coupled *in situ* chemical oxidation with bioremediation: A review of optimization strategies [J]. Journal of Soils and Sediments, DOI 10.1007/s11368-010-0272-9

[2] Chapelle F H. Behavior of a chlorinated ethane plume following source-area treatment with Fenton’s reagent[J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 2005, 25:131-141

[3] Kulik N, Goi A, Trapido M, Tuhkanen T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre – oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 78:382-391

[4] Vinegar H J, Coles J M, Menotti J L. *In situ* thermal desorption of coal tar[C]. IGT/GRI International Symposium on Environmental Biotechnologies and Site Remediation Technologies, Orlando, Florida, December 7-9, 1998

[5] Heron G, Parker K, Galligan J, et al. Thermal treatment of eight CVOC source zones to near nondetect concentrations [J]. Ground Water Monitoring & Remediation. 2009, 29(3): 56-65

[6] Uzgiris E E, Edelstein W A, Philipp H R, et al. Complex thermal desorption of PCBs from soil [J]. Chemosphere, 1995, 30(2), 377-387

[7] Iben I E T, Edelstein W A, Sheldon R B, et al. Thermal blanket for *in-situ* remediation of surficial contamination: A pilot test [J].

Environmental Science & Technology, 1996, 30(11), 3144-3154

[8] 周友亚, 贺晓珍, 李发生, 等. 气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理探讨[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 39-43

[9] 刘少卿, 姜林, 李艳霞, 等. 挥发及半挥发有机物污染场地蒸汽抽提修复技术原理与影响因素[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 824-833

[10] 殷甫祥, 张胜田, 赵欣. 气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的实验研究[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1454-1461

[11] Vinegar H J. *In situ* thermal desorption (ISTD) of PCBs [C]. Proceedings of the HazWaste/World Superfund XVIII Conference, Washington, D C, December 2, 1997

[12] Soares A A, Albergaria J T, Domingues V F, et al. Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation; benzene[J]. Chemosphere, 2010, 80: 823-828

Thermodesorption of BTEX-contaminated soil using heat conduction

ZHU Jie LUO Qishi* LI Xinqian

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai, 200233, China)

ABSTRACT

In this paper, thermodesorption of BTEX-contaminated soil using heat conduction was investigated. Essential processing parameters such as heating power and heating time were examined. The concentrations of the exhaust gas and condensate were analyzed to determine the termination point of the experiment. The results reveal that using three distinct heating powers, the removal rate for all BTEX contaminants were considerably low. More importantly, the treatment duration and the total energy consumption for 100 W, 200 W and 400 W were 168.5 h, 122.5 h, 104 h and 0.49, 0.56, 0.81 kW·h⁻¹·kg⁻¹TS, indicating that the highest energy power input consumed the highest energy. The change in soil organic matter concentration after the treatment was investigated. It was shown that the organic matter concentration gradually reduced under the heating condition, and the rate of the organic matter removal was directly proportional to the power, and more conducive to degradation of the contaminants. The results in this study confirmed that thermal desorption of BTEX can be enhanced by using heating conduction.

Keywords: BTEX, heat conduction, soil.