

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.007

苯系物污染土壤气相抽提处理试验*

朱 杰**

(上海市环境科学研究院,国家环境保护城市土壤污染控制与修复工程技术中心,上海,200233)

摘 要 以苯系物污染土壤为研究对象,采用气相抽提技术,明确抽提速率在抽提过程中的关键作用;考察不同苯系物的物性对去除效果的影响;同时分析土壤中不同层次去除率的差异,初步探讨土壤中气体运动模式.结果显示,在 3 个抽提速率 3、6、15 L·min⁻¹ 作用下,去除率在 60%—80%.分子量越大,沸点越高的污染物越不易被去除,各污染物去除率大小关系:苯>甲苯>氯苯>乙苯>间、对二甲苯>邻二甲苯.实验通过分析处理不同土壤层次抽提前后的浓度变化,发现表层土壤和中心位置土壤的去除效果明显.这是由于在负压抽提过程中形成的“优先流”:气体从阀门内进入,大部分气体沿着壁面到达土壤的表层,进入中心位置,最后通过抽提管壁的孔隙进入抽提系统中.

关键词 苯系物,气相抽提,土壤.

苯系物在土壤中有半衰期长、吸附强以及难降解等特点.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、应优先控制的毒害性污染物之一^[1-3].虽然我国尚未出台相应的标准和法规对苯系物污染土壤进行控制,但在上海苯系物的危害问题已引起政府部门的高度重视,如何合理有效地处置苯系物污染土壤已成为亟需解决的技术难题.

近年来土壤气相抽提(SVE)技术以其成本低、便于操作、不破坏土壤结构和不引起二次污染等优点成为应用于环境污染物原位修复的一个新热点^[4-10].气相抽提的原理是基于原位物理脱除,依靠地下产物井中制造真空,而空气通过注射管注入地下土壤,伴随着流动、传递等过程最终抽出地下土壤中的气体.近年来,气相抽提技术主要集中在机制研究和模型计算.贺晓珍^[11]等以我国南方典型土壤红壤为研究对象,选用典型的挥发性有机物苯作为目标污染物,采用一维土柱模拟土壤气相抽提过程,研究了通风流量、土壤含水率以及抽提操作方式等对苯污染红壤去污过程的影响.王喜^[12]和何炜^[13]等分别研究了通风方式、抽气速率等因素对土壤气相抽提修复效率的影响,并初步使用模型预测土壤气相抽提的修复时间.

本文采用气相抽提处理土壤中苯系物,研究气相抽提条件对土壤中苯系物去除效果的影响,寻求最优抽气速率,为后续实验参数设计提供依据;同时分析土壤中不同层次去除率的差异,初步探讨土壤中气体运动模式.

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如表 1 所示.

表 1 土壤中污染物的初始浓度 (mg·kg⁻¹干重)
Table 1 The initial concentration of 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

2013 年 3 月 19 日收稿.
* 环保部公益性项目(201109019);上海市环保局青年创新基金项目(2013-60);上海市环保局重点项目(2012-07)资助.
* * 通讯联系人,E-mail:zhujie@saes.sh.cn

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置

整个实验装置由两个部分组成(图 1):填装土壤部分、尾气处理部分. 其中填装土壤部分的主体装置由自主设计,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;中心位置装置内径 4 cm 的抽提管,由法兰和密封圈连接在封盖上,抽屈管壁从底部往上 11 cm 开有多个长方形槽,用于抽气时土壤中的气体进入抽提管内;加热管为自主设计,于上海宥辰电热元件有限公司加工,通过螺纹连接于抽提管内(本次实验未用到加热部分). 球阀 7 用于实验中通入空气,填装土壤时,该阀门处于关闭状态;抽提开始后,将阀门打开. 抽气流量用气体流量计来控制,真空泵提供动力,尾气由活性炭柱吸附. 实验仪器和实验药品见表 2 和表 3.

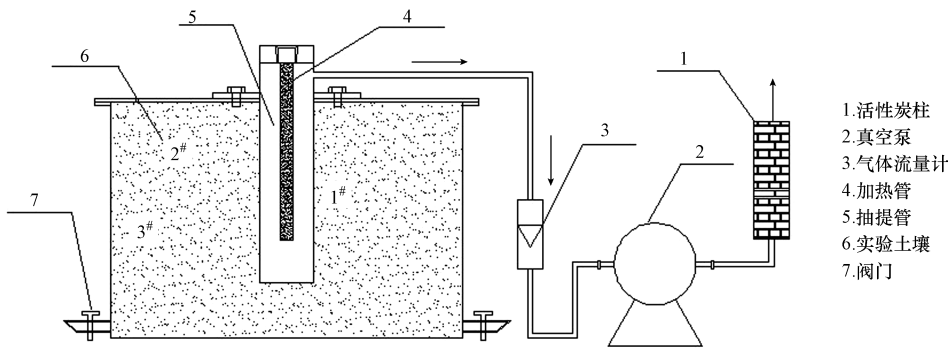


图 1 SVE 实验的结构示意图及取样点分布图

Fig.1 Schematic diagram of SVE system and sampling point of SVE experiment

表 2 实验仪器

Table 2 Equipment of the experiment		
仪器名称	型号	生产产家
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	BSA124-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	生产产家
甲醇	色谱纯	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

1.2.2 实验设计

实验开始前,将主体装置装满土样,装上密封盖,然后插入抽屈管,拧紧螺丝,连接流量计和活性炭柱,即可开始实验. 抽气速率为 3、6、15 L·min⁻¹,抽气过程取样分析,取样点如图 1 中的位置 1#和位置 2#(实际操作过程中是在中心抽屈管附近和土壤表层取样分析);在抽气结束后,取内部 3#位置的土壤分析. 计算各污染物的去除率,研究去除效果随时间的变化关系. 据文献报导,Fall^[14]与 Crow^[15]设计了类似的 SVE 系统,Fall 采用的是间歇抽气模式,而 Crow 采用的是连续抽气模型,运行结果显示两种运行模式达到相同的修复效果所需要的修复时间基本相同,故从能量消耗角度和实验的操作性两方面分析,最终决定本实验采用间歇式抽气运行模式,间歇时间 12 h.

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)仪器分析条件 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 气速对去除率的影响

Crow^[15]等认为提高抽气速率能够缩短 SVE 技术修复污染场地所需时间,但是提高抽气速率需要增加设备投资和能耗,因此,确定最佳抽气速率极为重要. 由于实验室客观条件和后续中试运行成本考虑,本文所采用的是间隙抽提方式. 图 2 为不同抽气速率下,中心位置的土样浓度随时间的变化关系.

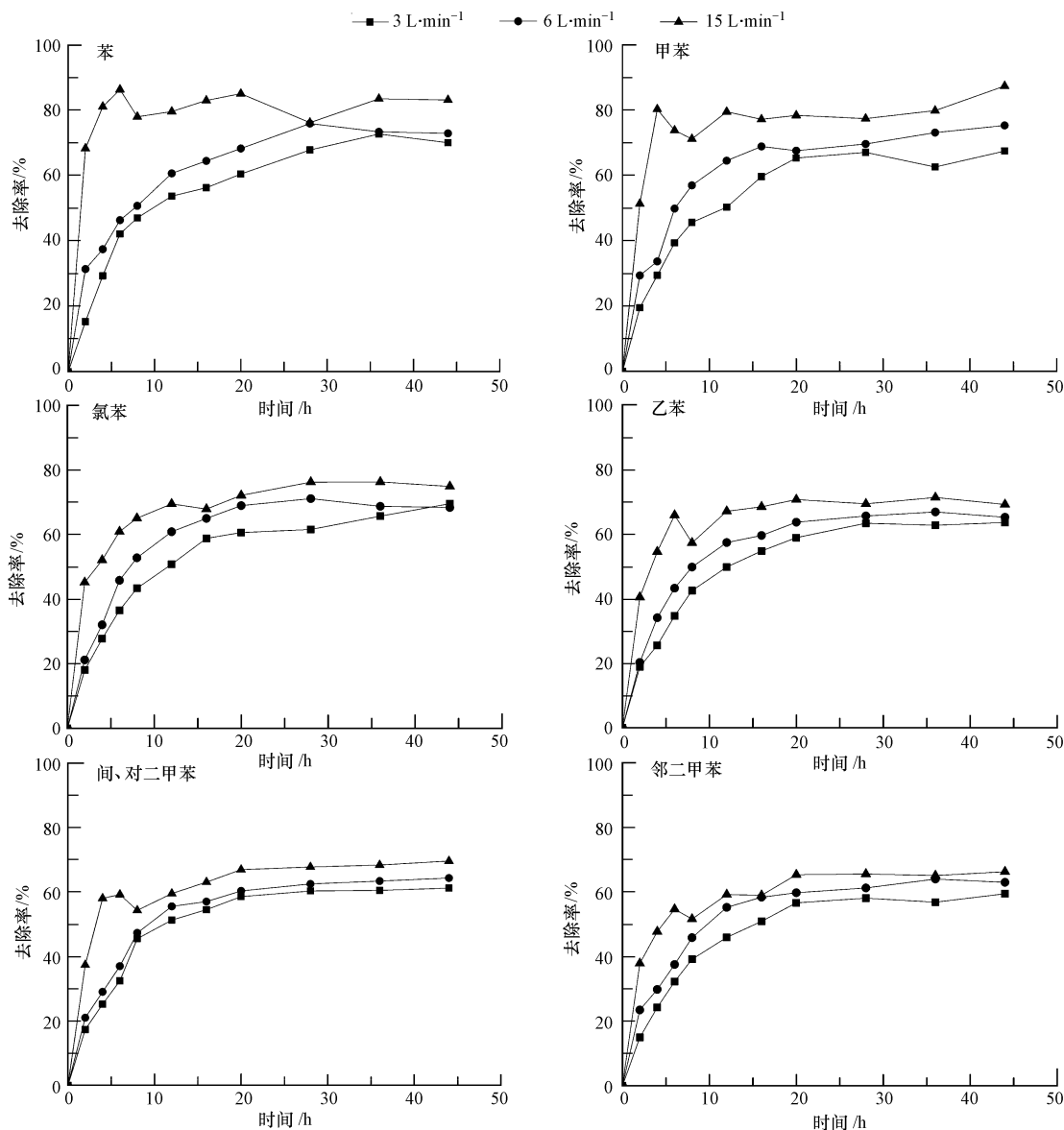


图 2 不同抽气速率下,中心位置土壤污染物去除率随时间的变化

Fig. 2 Change of the soil contaminant removal efficiency with time in central location under different extraction rate

从图 2 可以看出,在不同的抽气速率下,抽提开始时去除率能迅速增大,此后进入相当长的“拖尾期”.这是因为初始浓度较大,传质较快.随着浓度的逐渐下降,传质越来越慢,进入了“拖尾期”,抽气时间继续加长,处理的效果也不会有很大的改变.

本实验中,在抽气速率为 $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,6 种污染物在 5 h 左右,就进入了“拖尾期”,去除率在 60%—80%;抽气速率为 $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,“拖尾期”均向后移,且纵观 3 个抽气速率,随着时间的延长,其去除效果并无很大差异,这与 Soares 等^[16]的研究类似. Soares 等运用一维土柱模拟了不同抽气速率下 SVE 对环己胺去除的影响,结果表明不同的抽气速率对环己胺的修复效果都在 97% 以上,但是从修复速度和成本上综合评估,低抽气速率更适合作为 SVE 的最佳抽气速率.故通过本次实验,选取 $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 作为下一步热强化抽提实验的抽气速率.

2.2 苯系物的物性对去除率的影响

在一定温度下,土壤中有机的去除率与物质的化学结构有关^[9].图 3 为在抽气速率为 $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,中心位置土壤中各污染物去除率随时间的变化.从图 3 可以看出,6 种污染物的去除效果虽然总体差别不大,但是进入“拖尾期”后,各污染物去除率的大小顺序为:苯 > 甲苯 > 氯苯 > 乙苯 > 间、对二甲苯 > 邻二甲苯.

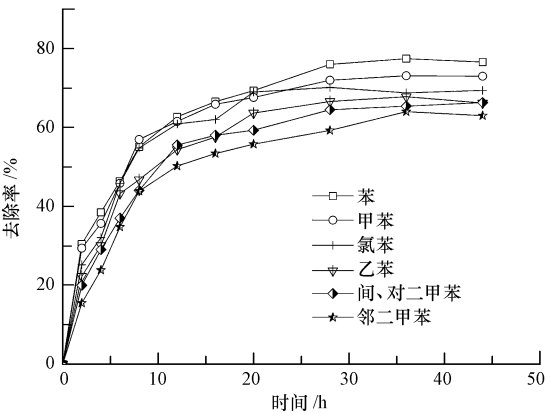


图 3 抽气速率为 $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时中心位置土壤中各污染物的去除率

Fig. 3 The comparison of soil contaminant removal efficiency in central location under extraction rate of $6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

在环境温度相同的情况下,土壤中污染物沸点高,则难以挥发,对应的去除率低;相反,对于沸点低的有机污染物,则易于挥发,转变成气体被去除,故去除效果好.同时,由于土壤颗粒和有机质对苯系物这类憎水有机物具有吸附作用,随着分子量和苯环支链上碳原子数目的增加,土壤颗粒和有机质对其的吸附作用相应增强,更容易被土壤吸附而难以脱除,相应的 SVE 去除效率就会降低.

2.3 土壤中不同层次的土样去除率的不同

土壤结构和分层是影响 SVE 修复的重要因素^[9].在负压抽提过程中,气体会优先沿着孔隙较大的土壤区域运动,而不流经修复区域中孔隙度较小的土壤,造成了优先流现象.优先流的产生会极大地降低 SVE 技术修复有机物污染场地的效率,是导致拖尾效应的主要原因之一.

本文将比较不同位置各污染物的去除率,初步探讨吸入空气在土壤中的运动路径.图 4 为表层土壤中污染物去除率随时间的变化关系,可以看出其变化趋势和图 2 基本一致,可知普通 SVE 对表层土壤和中心位置土壤的去除效果很明显,推测气流是沿着土壤的表面再到达中心位置,进入抽提管.表 4 为抽提结束后,1#、2#、3# 位置污染物的去除率.结果显示在 1# 位置,污染物的去除率都偏低,基本上都小于 50%;在抽提速率为 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,苯和甲苯的去除率为负,在抽提速率为 $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,氯苯、乙苯、间对二甲苯和邻二甲苯的去除率都为负,超过了初始浓度,这可能是由于土壤本身的浓度分布不均,以及在负压抽提的过程中,污染物的运动迁移所致.2# 和 3# 位置,在不同的抽提速率下,去除效果基本上保持一致.

分析图 2、图 4 和表 4 的结果,可以推测在装置中形成了如图 5 所示的优先流.气体从阀门内进入,大部分气体沿着壁面到达土壤的表层,然后进入了中心位置,通过抽提管壁的孔隙进入了抽提系统中.

所以表层 3[#]和中心 2[#]位置的去除效果好,且基本相同;而内部 1[#]位置的去除效果差,是因为只有少量的气流从土壤内部通过. 造成这种现象的原因,主要是土壤的结构问题;实验土壤为黏性土壤,通透性较差,不利于气流的通过,故对于内层土壤,SVE 技术的去除效果不理想,可考虑通过热传导强化 SVE 方式来处理^[17-18].

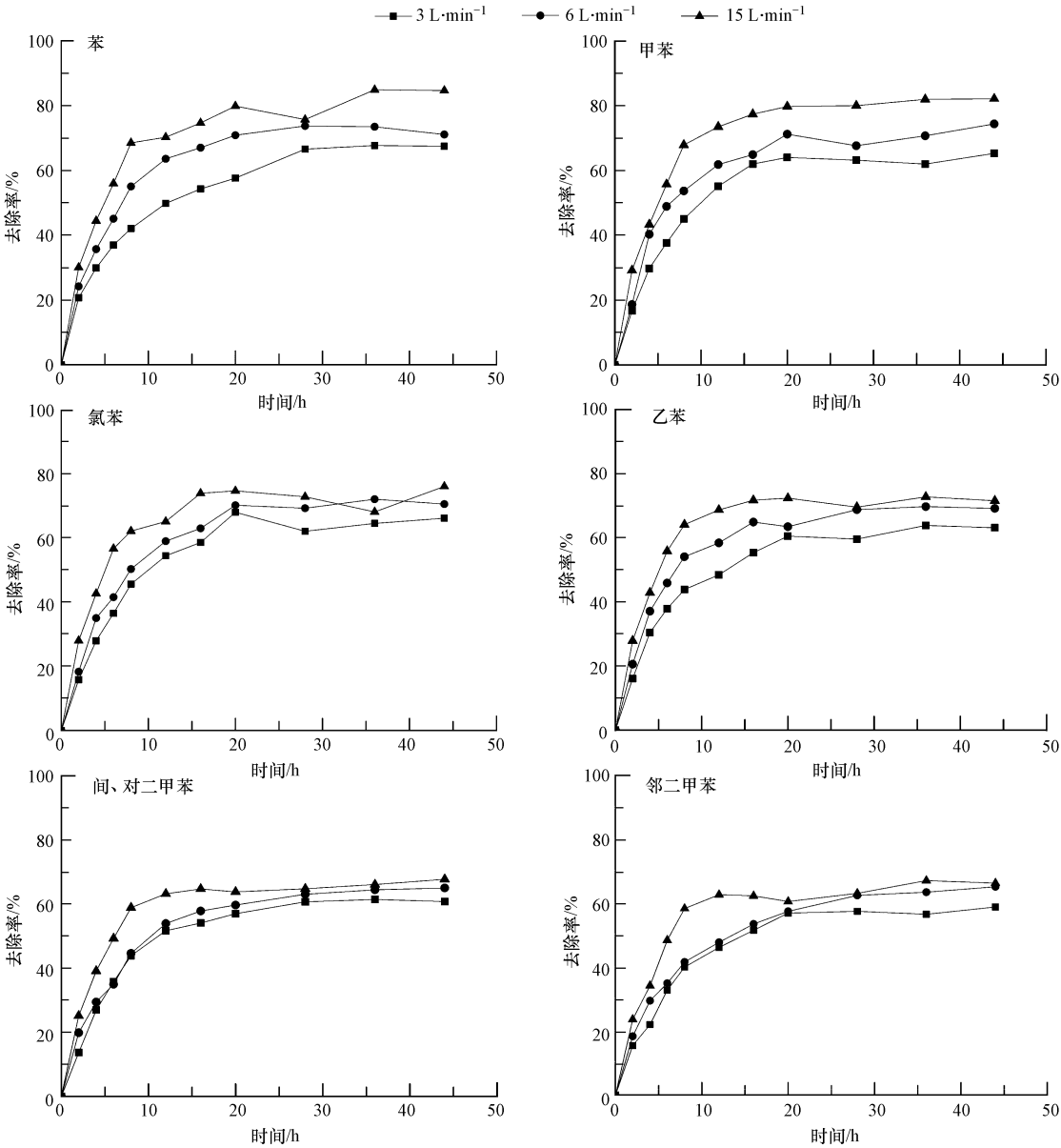


图 4 不同抽气速率下,表层土壤污染物去除率随时间的变化

Fig. 4 Change of the soil contraminant removal efficiency with time in surface location under different extraction rate

表 4 抽提结束各位置污染物的去除率(%)

污染物	1 [#] 内部			2 [#] 中心位置			3 [#] 表层		
	抽气速率/(L·min ⁻¹)			抽气速率/(L·min ⁻¹)			抽气速率/(L·min ⁻¹)		
	3	6	15	3	6	15	3	6	15
苯	-102.00	60.16	51.53	70.09	72.96	83.20	69.41	71.06	84.63
甲苯	-33.06	53.01	13.98	71.46	75.30	87.40	75.36	74.47	82.23
氯苯	15.26	43.53	-87.67	69.56	66.39	74.90	76.30	70.72	76.24
乙苯	10.84	42.03	-22.79	67.55	65.18	69.14	63.13	69.17	69.57
间、对二甲苯	10.77	22.14	-46.14	61.21	64.31	66.60	60.80	65.06	67.74
邻二甲苯	33.89	17.74	-62.48	63.45	63.00	66.27	58.81	65.14	66.29

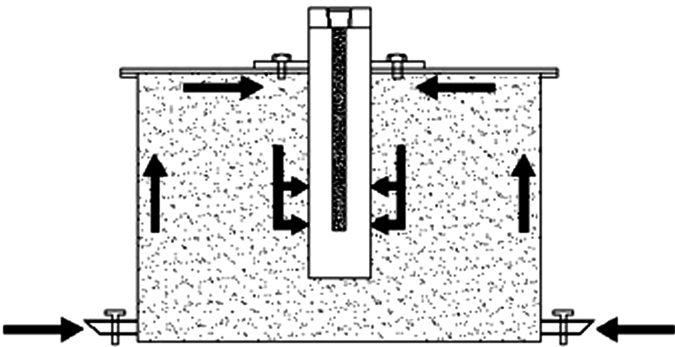


图 5 SVE 实验装置内形成的优先流
Fig.5 The pathway of airflow in SVE system

3 结论

- (1)在 SVE 系统中,抽气速率越快,去除效果越好,但是消耗越高,本实验选择 6 L·min⁻¹作为最优的速率.
- (2)在 SVE 实验中,各污染物去除率大小关系:苯>甲苯>氯苯>乙苯>间、对二甲苯>邻二甲苯,其性质影响去除效率;分子量越大,沸点越高的污染物不易被去除.
- (3)在本次 SVE 实验中,由于土壤质地的原因,形成了“优先流”,影响抽提管附近土壤污染物的去除效果,考虑通过热传导强化 SVE 方式来处理.

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, et al. 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] 贺晓珍, 周友亚, 汪莉, 等. 土壤气相抽提法去除红壤中挥发性有机污染物的影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 679-683

[12] 王喜, 陈鸿汉, 刘菲, 等. 依据 VOC 浓度变化优化场地 SVE 通风流量的研究[J]. 环境工程(增刊), 2008, 26:192-195

[13] 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

[14] Fall E W, Pickens W E. *In situ* hydrocarbon extraction [J]. Environmental Consultants Environmental Science and Technology, 1988, 22(3):349-353

[15] Crow W L, Anderson E P, Minugh E M. Subsurface venting of vapors emanating from hydrocarbon product on groundwater [J]. Groundwater Monitoring Review, 1986, 7(1):51-56

- [16] 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
- [17] 廖志强,朱杰,罗启仕,等. 污染土壤中苯系物的热解吸[J]. 环境化学, 2013,32(4): 646-650
- [18] 朱杰,罗启仕,李心倩,等. 热传导强化气相抽提处理苯系物污染土壤试验[J]. 环境化学,2013,32(8): 1546-1553

Remediation of BTEX-contaminated soil using soil vapor extraction

ZHU Jie *

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

ABSTRACT

In this contribution the remediation of BTEX-contaminated soil using soil vapor extraction was investigated. Essential processing elements such as extraction rates, physical properties of the contaminants and soil types were studied. Using three different extraction rates the results reveal that the removal rates for all BTEX contaminants were between 60%—80%. More importantly, the most recalcitrant contaminant of the BTEX was the p-xylene, which contains the highest molecular weight. The concentrations for all contaminants in different soil types show soils that located around the subsurface or closer to the valves appeared to be well treated. This is mainly attributed to the ‘priority gate’: air coming from the valves got through the side, then reached to the soil subsurface, followed by the central position and finally to the extraction tube. The results in this contribution confirm that the BTEX\contaminated soil can be treated by using soil vapor extraction.

Keywords:BTEX, soil vapor extraction, soil.