

DOI: 10.11779/CJGE2019S2051

# 热强化有机污染物自土中挥发过程的试验与理论研究

鹿亮亮, 刘志彬\*, 魏启炳, 毛柏杨

(东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 为了研究热强化条件下有机污染物自土中挥发去除规律及挥发过程的影响因素, 设计了室内挥发模型试验, 研究了不同温度、不同初始污染物浓度的挥发去除规律。研究结果表明, 有机污染物自土中的挥发过程曲线可分成三个阶段: 快速挥发期, 稳定增长期和平衡挥发期; 另外, 初始污染物浓度越大, 自由相污染物分子的比例越高, 挥发速率越大; 温度由 40℃ 升高至 80℃ 时, 砂土的平均挥发速率提高了 4.0~4.8 倍; 综合考虑拟合方程的相关性发现, 有机污染物自土中的挥发去除过程符合一级动力学模型。

**关键词:** 有机污染物, 挥发速率, 温度, 挥发模型

中图分类号: TU411, X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2019)S2-0201-04

**作者简介:** 鹿亮亮(—), 博士研究生, 主要从事环境岩土方面的研究工作。E-mail: luliangztl@163.com。

## Experimental and theoretical studies on volatilization process of heat-enhanced organic pollutants from soils

LU Liang-liang, LIU Zhi-bin, WEI Qi-bing, MAO Bai-yang

(Institute of Geotechnical Engineering, Transportation College, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** In order to study the laws of volatilization removal of organic pollutants from soils and the influencing factors of volatilization process under heat-enhanced conditions, the indoor volatilization model experiments are designed. The laws of volatilization removal at different temperatures and initial pollutant concentrations are studied. The results show that the volatilization process curve can be divided into three stages: fast volatilization stage, stable growth stage and balanced volatilization stage. In addition, the higher the initial concentration of pollutants, the higher the proportion of free-phase pollutants, so the rate of volatilization is getting faster. When the temperature increases from 40℃ to 80℃, the average volatilization rate of sand increases by 4.0 to 4.8 times. Considering the correlation of the fitting equation, the volatilization process of organic pollutants from soils conforms to the first-order kinetic model.

**Key words:** organic pollutant; evaporation rate; temperature; volatilization model

## 0 引言

挥发是污染物在土壤/大气界面跨介质迁移的重要过程, 是有机污染物特别是挥发性有机污染物(VOCs)在非饱和区的主要迁移机理<sup>[1]</sup>。污染物从土壤中的挥发过程, 要经过从土壤颗粒表面到挥发面, 再进入大气的一系列复杂过程。挥发过程不仅受到有机污染物自身性质和含量的影响, 还受到污染土壤的结构、含水率、有机质含量和相关环境因素诸如温度、湿度、风速等影响<sup>[2-4]</sup>。挥发作为有机污染物在土体内迁移转化过程中的重要环节之一, 目前已成为土壤和地下水修复领域的研究热点。在研究污染物自土中挥发过程的试验方面, Nishiwaki 等<sup>[5]</sup>研究了有机质含量、温度等汽油污染土的挥发过程的影响; 黄廷林等<sup>[6]</sup>研究发现, 温度和风速是影响石油类污染物挥发迁移的最重要因素, 温度升高, 风速增大都可使挥发迁移

速度提高 4 倍以上。在理论研究方面, Mayer 等<sup>[7]</sup>将扩散定律应用于有机物在土壤中挥发过程, 得出了挥发的一维扩散方程; 叶常明<sup>[8]</sup>利用 Mayer 的模型计算了苯、邻苯二甲基酯类等有机污染物的挥发半衰期和挥发速率; Poulsen 等<sup>[9]</sup>研究了土壤中挥发性有机污染物的吸附模型和污染物在土中的挥发机理。

在已有的有机污染物自土中挥发规律的研究中, 国内外相关的研究成果还比较少, 特别是在热强化作用下污染物挥发去除机制的研究还处于探索阶段, 随着近些年来场地污染土壤治理的深入, 特别是热强化技术在气相抽提中的应用使得加热条件下污染物自土中挥发去除规律的研究显得尤为重要。本次研究主要

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41877240, 41672280)

收稿日期: 2019-04-29

\*通讯作者(E-mail: seulzb@seu.edu.cn)

通过室内模型试验和理论模型的建立,对热强化条件下有机污染物挥发去除机理进行研究,研究结果有望为污染场地现场治理提供有意义的指导。

1 试验研究过程

试验装置主要由恒温水浴、温控装置、通风橱等组成(图1),另包括一台高精度的电子天平(精度为0.001g)。试样盒内径和高度分别为60,110 mm。试验所用砂取自南京本地河漫滩沉积砂,主要矿物成分为二氧化硅,砂过筛制成粗砂和中砂,粉土取自宿迁某高速公路施工现场,属于低液限粉土,风干后过1 mm筛备用,砂土粒径分布如表1所示,同时拟采用庚烷作为本次试验研究的有机污染物。试验方案见表2。

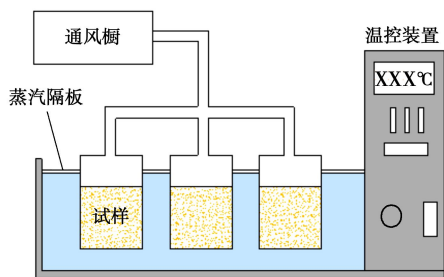


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

表1 砂土粒径分布

Table 1 Grain-size distribution of sand (%)

粒径/mm	<0.075	0.075~0.25	0.25~0.5	0.5~1	>1
粗砂	0.5	3.1	27.9	68.4	0.1
中砂	1.2	15.6	70.2	13.0	0
粉土	75.1	14.3	7.5	3.1	0

表2 庚烷挥发去除试验方案

Table 2 The test scheme for heptane volatilization removal

土样	干密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	孔隙率 /%	温度 /℃	含水率 /%	污染物 浓度/%
粗砂	1.46	44.9	40	4	1, 2, 4
粗砂	1.46	44.9	60	4	1, 2, 4
粗砂	1.46	44.9	80	4	1, 2, 4
中砂	1.45	45.3	40	4	1, 2, 4
中砂	1.45	45.3	60	4	1, 2, 4
中砂	1.45	45.3	80	4	1, 2, 4
粉土	1.24	54.3	40	10	1, 2, 4
粉土	1.24	54.3	60	10	1, 2, 4
粉土	1.24	54.3	80	10	1, 2, 4

试验过程:根据表2的试样配比方案,每次称取干土质量为100 g的土样装入试样盒,用拌和法配制污染物浓度分别为1%,2%,4%的试样,同时保证同类型砂土具有相同含水率和干密度。试验开始时,首先打开恒温水浴进行恒温预热,将配好的试样盒放入恒温水浴中加热,每间隔一段时间称取试样的质量。

每组试样共设置3个平行样,试验持续进行10 h。由于在试验过程中污染物挥发去除过程伴随着砂土中水的挥发,考虑设置具有相同含水率不含污染物的试样作为对照组,试验采用差减法求出试验过程中污染物的累积挥发量。即庚烷的挥发量为总挥发质量减去水的总挥发质量。

2 试验结果及分析

2.1 初始污染物浓度对挥发过程的影响

如图2所示,相同温度下粗砂、中砂和粉土的庚烷累积挥发量随时间的变化趋势基本相同,在初始阶段污染物的挥发速率较快,之后曲线逐渐趋于平缓直至达到挥发的平衡阶段。根据图2所示的庚烷累积挥发量随时间的变化规律,可将污染物的挥发过程大致分成3个阶段:第I阶段为快速挥发期,该阶段累积挥发曲线斜率较大,挥发速率较快;第II阶段为稳定增长期,挥发速率逐渐降低;第III阶段为挥发的平衡期,该阶段累积挥发曲线接近水平。

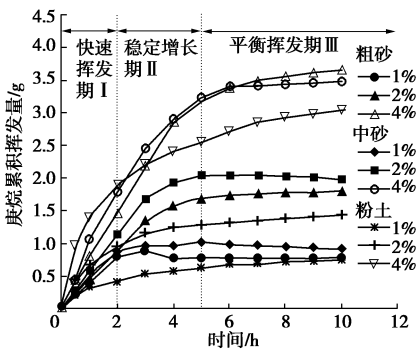


图2 40℃时庚烷挥发过程曲线

Fig. 2 Volatilization curves of heptane with time at 40℃

值得注意的是,在初始污染物浓度较小时,前两个阶段持续时间都相对较短,以粗砂为例,初始污染物浓度为1%和2%时,快速挥发期分别为2,3 h,之后经过短暂的稳定增长期,分别在第3,4小时达到平衡期;而初始污染物浓度为4%时,经过了近4 h的快速挥发期和5 h的稳定增长期,在第9小时挥发速率才达到稳定挥发期,可以得出初始污染物浓度越高,初始挥发速率越快。其主要是由于挥发过程中污染物分子在砂土内主要以吸附态和自由态存在于土壤颗粒表面和孔隙内,初始污染物浓度较高时污染物分子更多的以自由态游离在孔隙内,这部分自由态污染物分子更容易通过挥发过程从砂土中去除;随着挥发过程中污染物浓度的降低,吸附态的污染物分子在砂土中所占的比例提高,挥发速率不断降低,最后达到平衡状态。

2.2 温度对挥发过程的影响

由图2~4的综合分析发现,温度越高,挥发所用

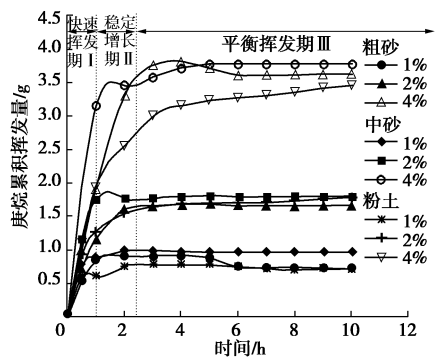


图 3 60℃时庚烷挥发过程曲线

Fig. 3 Volatilization curves of heptane with time at 60℃

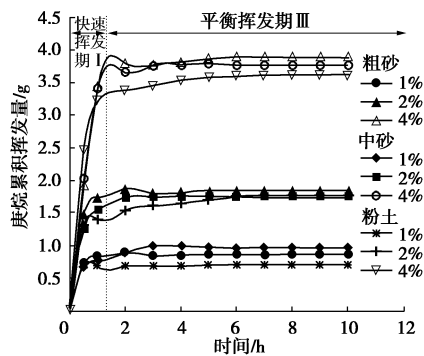


图 4 80℃时庚烷挥发过程曲线

Fig. 4 Volatilization curves of heptane with time at 80℃

的时间越短, 挥发速率越大。与温度在 40℃ 时相比, 温度在 60℃ 和 80℃ 时达到平衡期所用的累积挥发时间分别缩减为原来的 36%, 23%, 同时发现, 在温度达到 80℃, 挥发过程由快速挥发期直接过渡到第 III 阶段的平衡挥发期。黄廷林等<sup>[6]</sup>通过对石油污染土的室内挥发试验发现, 温度由 20℃ 升高到 38℃ 时, 初期挥发量提升近 5 倍, 该挥发规律与本次试验研究的庚烷挥发规律相似。从挥发速率角度考虑, 温度从 40℃ 加热到 80℃ 后, 粗砂挥发速率由 0.3 g/h 提高到 1.45 g/h, 中砂挥发速率由 0.31 g/h 提高到 1.28 g/h, 粉土挥发速

率由 0.26 g/h 提高到 1.04 g/h, 三者的挥发速率分别提高到原来的 4.8 倍、4.1 倍和 4.0 倍。据 Henry 定律<sup>[10]</sup>, 蒸气压对有机物自土中挥发过程起着重要的作用, 而温度的提高通常会增加有机物在土壤孔隙中的蒸汽密度, 进而可以显著提升有机物饱和蒸气压, 促进挥发速率的提高。从分子扩散的理论分析, 有机污染物分子从砂土颗粒表面脱离到挥发面, 再到大气中的挥发过程中需要消耗一定能量, 温度的升高增大了挥发性有机分子的分子动能, 进而增强了有机污染物分子从砂土颗粒表面的解吸能力, 从而提高自由态有机分子含量, 促进了挥发速率的提高。

除了初始污染物浓度和环境温度对污染物挥发过程的影响之外, 李鹏等<sup>[11]</sup>研究发现, 在相同条件下, 由于渗透性较小, 受污染的黏土中有机物的挥发速率要比砂土中污染物挥发效果更差。而本次试验发现, 与粗砂和中砂相比, 相同初始污染物浓度下, 粉土的累积挥发量要相对较少。Koster 等<sup>[12]</sup>, 土壤含水率过高, 挥发性有机污染物的挥发过程中会受到影响, 导致挥发效果降低, 本试验采用的粉土中含水率为 10%, 相对粗砂和中砂中 4% 的含水率较大, 而较高的含水率容易导致土壤孔隙被堵塞, 孔隙通透性变差, 使得粉土中污染物在挥发过程受到更大的阻碍。

3 挥发模型的建立

在以往的研究中, 有机物自土中的挥发过程常用的挥发模型主要有 Elovich 模型、抛物线模型、零级动力学方程等。其中 Fingas<sup>[13]</sup>采用 Elovich 模型和抛物线模型模拟石油类有机污染物的挥发量与时间的关系, 综合考虑拟合方程的相关系数和参数显著性分析等因素, 本次拟采用一级反应动力学模型对庚烷在砂土中挥发去除过程进行建模。其微分方程为

$$\frac{dx}{dt} = -k\chi \quad , \quad (1)$$

表 3 污染物挥发动力学模型

Table 3 Kinetic models for pollutant volatilization

砂土类型	温度 /℃	拟合结果 (初始浓度 1%)	$R^2$	拟合结果 (初始浓度 2%)	$R^2$	拟合结果 (初始浓度 4%)	$R^2$
粗砂	40	$y = 0.80(1 - e^{-0.91t})$	0.941	$y = 1.9(1 - e^{-0.37t})$	0.986	$y = 4.05(1 - e^{-0.27t})$	0.990
	60	$y = 0.82(1 - e^{-2.63t})$	0.895	$y = 1.68(1 - e^{-1.22t})$	0.997	$y = 3.74(1 - e^{-0.85t})$	0.978
	80	$y = 0.87(1 - e^{-3.78t})$	0.998	$y = 1.84(1 - e^{-3.25t})$	0.998	$y = 3.89(1 - e^{-1.66t})$	0.989
中砂	40	$y = 0.98(1 - e^{-0.85t})$	0.971	$y = 2.14(1 - e^{-0.44t})$	0.976	$y = 3.69(1 - e^{-0.37t})$	0.994
	60	$y = 0.89(1 - e^{-2.52t})$	0.969	$y = 1.81(1 - e^{-2.37t})$	0.994	$y = 3.75(1 - e^{-1.58t})$	0.994
	80	$y = 0.97(1 - e^{-3.03t})$	0.998	$y = 1.75(1 - e^{-2.42t})$	0.999	$y = 3.79(1 - e^{-1.79t})$	0.993
粉土	40	$y = 0.72(1 - e^{-0.47t})$	0.983	$y = 1.38(1 - e^{-0.63t})$	0.993	$y = 2.91(1 - e^{-0.55t})$	0.975
	60	$y = 0.74(1 - e^{-2.92t})$	0.966	$y = 1.72(1 - e^{-1.45t})$	0.993	$y = 3.36(1 - e^{-0.78t})$	0.996
	80	$y = 0.70(1 - e^{-3.68t})$	0.998	$y = 1.70(1 - e^{-2.49t})$	0.967	$y = 3.57(1 - e^{-2.32t})$	0.996

式中,  $x$  为有机污染物总含量,  $t$  为挥发时间,  $k$  为反应速率系数。设污染物总含量为  $M$ , 通过解微分方程可得挥发过程一级反应动力学模型的方程式为

$$Y = M(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

式中,  $Y$  为  $t$  时间段污染物的累积挥发量。根据建立的上述一级反应动力学挥发模型, 通过对本次研究的挥发试验数据进行拟合, 同时对该模型进行可靠性分析。如表 3 所示分别对粗砂、中砂和粉土在不同初始污染物浓度下的 27 组数据进行拟合。由拟合结果可以看出, 本次采用的一级动力学挥发模型的相关系数在 0.895~0.998, 试验结果与挥发模型拟合的相关性较好。可以看出, 一级动力学挥发模型能够很好地反应有机污染物在砂土中的挥发规律。

## 4 结 论

(1) 初始有机污染物浓度与挥发速率成正比, 初始污染物浓度越高, 砂土中自由相污染物分子比例越大, 挥发速率越快; 有机污染物在砂土中的挥发过程可以分成 3 个阶段, 快速挥发期, 稳定增长期和平衡挥发期。

(2) 热强化条件下污染物自土中的挥发时间缩短, 挥发速率显著提高, 温度由 40℃ 到 80℃ 的升温过程提高了有机污染物的饱和蒸汽压和自土中的解吸能力, 砂土的平均挥发速率提高了 4.0~4.8 倍。

(3) 结合挥发过程相关理论以及模型试验的拟合分析, 挥发性有机污染物自砂土中的挥发过程符合一级动力学模型。

## 参考文献:

- [1] UNGER A J A, SUDICKY E A, FORSYTH P A. Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense nonaqueous phase liquids[J]. *Water Resources Research*, 1995, **31**(8): 1913 - 1925.
- [2] QI Z, CHEN T, BAI S, et al. Effect of temperature and particle size on the thermal desorption of PCBs from contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(6): 4697 - 4704.
- [3] HAVERKAMP R, DEBIONNE S, ANGULO-JARAMILLO R, et al. Soil properties and moisture movement in the unsaturated zone[M]// *The Handbook of Groundwater Engineering*. 3rd ed. CRC Press, 2016: 167 - 208.
- [4] JUNG H, KAH D, LIM K C, et al. Fate of sulfur mustard on soil: Evaporation, degradation, and vapor emission[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 478 - 486.
- [5] NISHIWAKI J, KAWABE Y, SAKAMOTO Y, et al. Volatilization properties of gasoline components in soils[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, **63**(1): 87 - 95.
- [6] 黄廷林, 史红星. 黄土地区石油类挥发试验与挥发动力学[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2003, **35**(2): 111 - 115. (HUANG Ting-lin, SHI Hong-xing. Volatilization kinetics and simulative experiment on volatilization of oil pollutants in the loess plateau of northwest China[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology*, 2003, **35**(2): 111 - 115. (in Chinese))
- [7] MAYER R, LETEY J, FARMER W J. Models for predicting volatilization of soil-incorporated pesticides 1[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1974, **38**(4): 563 - 568.
- [8] 叶常明. 多介质环境污染研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997. (YE Chang-ming. *Research multimedia environment pollutants*[M]. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese))
- [9] POULSEN T G, MOLDRUP P, YAMAGUCHI T, et al. VOC vapor sorption in soil: soil type dependent model and implications for vapor extraction[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, **124**(2): 146 - 155.
- [10] 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[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(3): 394 - 400. (HUANG Guo-qiang, LI Xin-gang, XU Shi-min. Soil vapor extraction: mechanisms and basic mathematical model[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, **41**(3): 394 - 400. (in Chinese))
- [11] 李 鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3888 - 3895. (LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, et al. Effect of thermal enhanced soil vapor extraction on benzene removal in different soil textures[J]. *Environment Science*, 2014, **35**(10): 3888 - 3895. (in Chinese))
- [12] KOSTER R D, GUO Z, YANG R, et al. On the nature of soil moisture in land surface models[J]. *Journal of Climate*, 2009, **22**(16): 4322 - 4335.
- [13] FINGAS M F. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **107**(1): 27 - 36.

(责编: 孙振远)