

空气曝气法去除地下水中石油类污染物的室内模拟

白 静¹,张凤君¹,王天野¹,周兰影²

(1. 吉林大学 地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130026; 2. 吉林省质量技术监督局, 长春 130021)

摘 要:针对东北某石油污染场地地层分布情况,探讨了复杂介质条件下空气曝气法(air sparging, AS)去除地下水中石油类污染质苯、萘的去除效果和最佳实验条件。结果显示,对于复杂地层有机污染,利用 AS 技术进行修复是有效的;曝气量为 300 mL/min 曝气效果最好,苯、萘的去除率分别为 99.54%和 11.58%;对于异质分层多孔介质,连续曝气的去除效果优于间歇曝气;实验过程中萘的去除效率较低,这除与其自身的结构和性质有关,还与介质的异质性有关,在应用 AS 修复此类污染物时要联合使用其他修复技术。

关键词:空气曝气法;地下水;石油污染;曝气量;曝气方式

中图分类号:X523 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2012)01-0091-05

Laboratory Simulation to Remove Petroleum Pollutant in Groundwater by Using Air Sparging

BAI Jing¹, ZHANG Feng-jun¹, WANG Tian-ye¹, ZHOU Lan-ying²

(1. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130026, P. R. China;

2. Jilin Province Bureau of Quality and Technology Supervision, Changchun 130021, P. R. China)

Abstract:Based on the stratigraphic configuration of the oil-contaminated sites in Northeast China, the efficient and best experimental conditions to remove oil pollutants in a relatively heterogeneous aquifer using air sparging were investigated. The results show that for Complex formation, the remediation of AS technology is efficient. It was shown that when air flow rate was 300ml/min, the removal rate of benzene, naphthalene were 99.54% and 11.58%, respectively. When the medium was layered heterogeneous porous media, the removal rate of continuous air sparging is superior to intermittent air sparging. In the whole experiment, the removal efficiency of naphthalene was very low which may be own to its structure and properties and the heterogeneous of the medium. When the Semi-volatile contaminants exist, considering the use of other combined remediation technique was necessary.

Key words:air sparging; groundwater; oil-contaminated; air flow rate; methods of air sparging

在石油开采、储存、运输等过程中,不同程度的存在含油污水的“跑、冒、滴、漏”等现象,造成相当严重的地下水有机污染。目前去除地下水中石油类有机污染质的方法很多,其中空气曝气法(Air Sparging, AS)被认为是去除饱和区土壤和地下水中挥发、半挥发性有机物最有效的原位处理方法^[1-2]。该技术通过向地下污染含水层注入压缩空气,产生

气提作用去除挥发或半挥发性有机物,具有低成本、高效率 and 原位操作等显著优势^[3]。Benner、Johnston 和 Murray^[4-6]等利用 AS 修复场地有机污染,均取得了良好效果。尽管 AS 技术运用还不到 10 年,但其在 1982—1999 年美国地下水污染“超级基金”治理项目中所占比例已经达到了 51%,远远超过了其他地下水原位修复技术,成为地下水石油

收稿日期:2011-05-27

基金项目:环保公益性行业科研基金重大项目(201009009)

作者简介:白 静(1983-),女,博士,主要从事污染场地控制与修复、水处理技术研究,(E-mail)cleansand@gmail.com。
张凤君(通讯作者),男,博士,教授,(E-mail)zhangfengjun@jlu.edu.cn。

烃污染首选修复技术^[7]。

地下水曝气去除有机污染物是多孔介质中多相流传质过程^[8-12],主要机理是挥发、吸附/解吸、溶解和生物降解作用^[13],该过程与空气在地下环境中的气流分布密切相关,气流分布又受到现场水文地质特征、曝气操作条件(曝气量和曝气方式)等因素的影响^[14-18]。国内外学者已开展了大量研究,但大多是针对单一均匀介质,对于多层复杂介质操作条件下的研究少有报道。如 Ji 等^[19]采用不同粒径玻璃珠模拟土体,研究了 AS 过程中粒径对气体流动方式的影响;Reddy^[20]和 Semer^[21]研究了土壤粒径与有机物特性对去除效率的影响;Baker 和 Benson^[22]利用透明玻璃珠研究了曝气压力、流速和气体注入深度对 AS 的影响;郑艳梅等^[23]研究了在均质石英砂中利用 AS 去除 MTBE 的效果;武强和王战强等^[24]进行了野外现场的 AS 治理工作。针对上述情况,本文就东北某野外现场地层分布情况进行室内模拟,设计了包含多层介质的一维土柱模型,考察不同曝气条件(曝气量和曝气方式)下污染物的去除效率及去除机理。

1 一维土柱模拟实验

1.1 实验材料

实验介质选自某石油污染场地,根据现场地层情况进行筛分,砂土的颗粒级配及物性参数如表 1、表 2 所示。苯和萘为目标污染物,色谱纯。

表 1 砂土的颗粒级配 /%

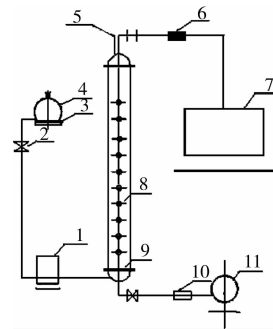
砂土类型	>2 mm	2~0.5 mm	0.5~0.25 mm	0.25~0.1 mm	<0.1 mm
砾砂	67.75	24.98	6.27	0.79	0.20
粗砂	35.26	21.25	32.63	9.26	1.60
中砂	17.08	28.08	24.89	18.57	11.38
粉砂	0.00	0.43	7.47	37.66	54.45

表 2 砂土的物性参数

砂土类型	表观密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	水水利传导系数/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	孔隙度/ %	TOC/ %
砾砂	1.75	0.002 1	42	0.03
粗砂	1.86	0.001 7	30.5	0.26
中砂	1.91	0.000 3	31.5	0.08
粉砂	1.95	0.000 1	33	0.14

1.2 实验装置

实验所用装置如图 1 所示,一维土柱材质为透明有机玻璃,以利于观察曝气过程。土柱尺寸为 $\Phi 80 \text{ mm} \times 1\ 000 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (内径 \times 高度 \times 厚度)。在土柱前方分布着 10 个液相取样口,由下向上编号分别为 1—10,在柱顶有 2 个气相取样口,土柱底部采用 150 目不锈钢丝网衬底。



1. 蠕动泵;2. 控制阀;3. 磁力搅拌器;4. 磁力搅拌瓶;
5. 尾气取样品;6. 气体干燥管;7. 气相色谱;8. 液相取样品
9. 不锈钢网丝;10. 空气流量计;11. 空气曝气泵

图 1 土柱实验装置示意图

1.3 实验方法

砂土由柱顶定量加入并夯实,以避免在土壤中形成大的空隙和断层。针对东北某石油污染场地的水文地质条件,进行室内缩放模拟,首先装入 135 mm 的砾砂,向上依次为 135 mm 粗砂、315 mm 中砂以及 162 mm 细砂,为防止曝气过程中出现土壤分层现象,实验在土柱的最上层填装了 10 cm 的玻璃珠。实验中所用砂土及玻璃珠均经过高温灭菌。

土柱填装完毕后,对柱顶进行密封。污染物溶液从土柱底部进样口由蠕动泵以 75 mL/min 的速度均匀打入,直至土柱饱和。将土柱密封,静置 72 h 后,利用空气压缩泵将空气通过流量计由装置底部曝入,尾气由柱顶放空管排出后以活性炭吸附,集中处理。

1.4 色谱条件

气相色谱仪为美国安捷伦公司的 6890 型,毛细管柱:30 m \times 0.53 mm \times 0.26 μm (膜厚)。氮气做载气。FID 检测器。

实验色谱条件为:柱温 220 $^{\circ}\text{C}$ 恒定,FID 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,空气流量 350 mL/min, H_2 流量 35 mL/min,载气(N_2)流量 30 mL/min,分流比 20:1。实验采用程序升温:100 $^{\circ}\text{C}$ 停留 3 min,30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 180 $^{\circ}\text{C}$,然后 180 $^{\circ}\text{C}$ 停留 6 min。色谱用外标法峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 曝气量对苯、萘去除效率的影响

Ji 等^[19]曾采用不同粒径玻璃珠模拟土体,研究了 AS 过程中粒径对气体流动方式的影响,结果表明,当介质粒径小于 0.75 mm 时,曝入的空气以微通道的方式上升;介质粒径 >4 mm 时,曝入的空气以鼓泡方式上升。本实验填充介质粒径以 <0.5 mm 为主,因此空气上升方式以微通道为主。

利用 AS 技术去除地下水中石油类污染质的过

程中,曝气量是影响污染物去除效率的关键因素,本文就 4 种曝气量进行了曝气实验,图 2、图 3 是曝气量为 100、200、300、400 mL/min 苯和萘的去除效率和时间关系曲线。

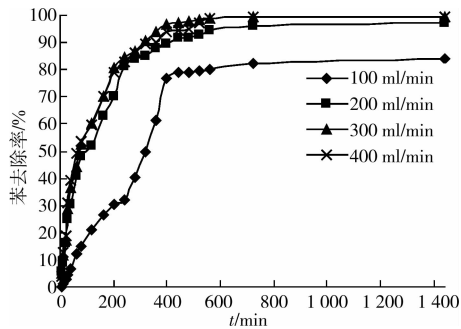


图 2 曝气量对苯去除率的影响

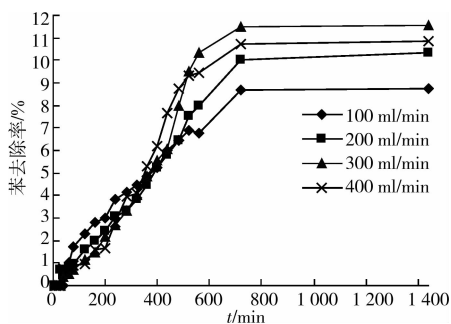


图 3 曝气量对萘去除率的影响

由图 2 可以看出,对于 4 种曝气量,曝气前 400 min 内,苯的去除率随着曝气时间增加迅速增大,曝气时间达到 500 min 时,去除效率最大。曝气量为 100 mL/min 曝气 400 min,大约有 80% 的苯被吹脱去除,继续曝气到 24 h,又有 5% 的苯被去除,污染物的去除变得困难,进入拖尾阶段。曝气量增加到 200 mL/min 时,拖尾现象得到显著改善,这可能是由于曝气量提高,增加了砂土中空气通道数量。曝气量为 300 mL/min 时,苯的去除率达到最大值 99.54%,残留在砂土中的苯又得到了进一步去除,这可能是空气通道数量进一步增加,去除了因低曝气量暂时不能去除的苯。400 mL/min 曝气效果和 300 mL/min 相似,但略有降低,这说明曝气效率已达到极限水平,再增加曝气量新形成的空气孔道会和原有孔道交叉而产生优先流,导致曝入的空气直接逸出,去除效果降低。

图 3 反映了 4 种曝气量 100、200、300、400 mL/min 条件下萘的去除效果。在曝气初期的 400 min 内,4 种曝气量的去除率比较接近,均为 5% 左右,曝气 500 min 后,随着曝气量的增加,萘的去除效率发生较大变化,分别达到了 8.73%、10.35%、11.58% 和 10.82%,其中以 300 mL/min 的曝气效果较好。

实验表明适当提高曝气量可以增加砂土中空气孔道数量,进而提高污染物的去除效果,但达到曝气量极

限值后,再提高曝气量,会产生优先流,限制曝气效率的增加。

研究表明利用 AS 修复异质多孔介质有机污染是有效的。对于挥发性较强的苯,修复效果显著;对于挥发性较弱的萘,去除率偏低,为研究去除效果差的原因,进行了均匀介质曝气实验。实验结果表明,在曝气量为 300 mL/min 连续曝气条件下,均匀介质砾砂、粗砂、中砂和细砂中萘的去除率分别为 15%、12.71%、11.25% 和 9.37%,除细砂稍低于分层介质外,其余各介质的去除效率均略高于分层介质,但差别不大,说明对于萘这类物质,除了自身性质外,介质的分层情况也是影响修复效果的重要因素。

2.2 曝气方式影响研究

曝气方式也是影响 AS 过程的重要因素,本文研究了连续曝气方式和间歇曝气方式($t=100$ min, 50 min 曝气、50 min 停止)对污染物的去除效果影响。图 4、图 5 为曝气量 300 mL/min、连续曝气和间歇曝气($T=100$ min, 50 min 曝气、50 min 停止)苯和萘的去除效率曲线。

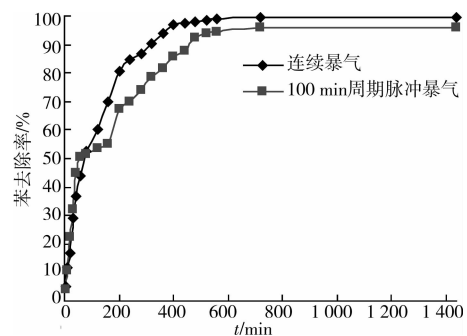


图 4 曝气方式对苯去除率的影响

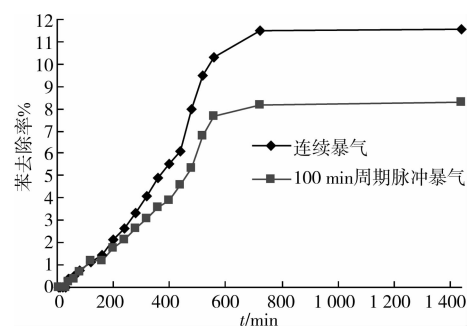


图 5 曝气方式对萘去除率的影响

由图 4 可以看出,苯在曝气 80 min 内,2 种方式的去除效率均达到了 50% 左右,在随后的曝气时间内,连续曝气的去除效率达到了 99% 以上,而间歇脉冲曝气的去除效率为 95% 左右;对于萘而言,曝气 720 min 时,2 种曝气方式的去除效率均达到了极限值,但连续曝气的去除效率 11.58% 高于间歇脉冲曝气的去除效率 8.27%,综合分析得到连续曝气效果优于间歇曝气,分析原因可能是土柱填装的介质由下至上分别为砾砂、

粗砂、中砂和细砂,粒径越来越小,气体上升迁移的过程中经历了2种形式:鼓泡和微通道,并以微通道为主,同时气体饱和度增加^[19]。曝气初期,砾砂和粗砂层下部观察到呈鼓泡形式上升的气体,这说明在粒径较大的砾砂和粗砂层下部首先形成了广阔的空气通道,由于扩散路径短、混合作用强,携带大量污染物的气体向中砂和细砂层迁移。受介质渗透率影响,空气影响区域逐渐变小,连续曝气有利于中砂和细砂层中已形成的空气通道在数量和形状上保持稳定,携带大量污染物的气体向上迁移能顺利通过这些通道将污染物带出,而间歇曝气在静置的过程中会形成一些新的空气通道,这些新形成通道周围的介质可能会吸附/截留一部分污染物,从而使去除效果偏低,这与实验后期土样介质中污染物浓度分析相吻合。另一方面,空气饱和度的增加提高了中砂和细砂层中污染物和气体的接触面积,相对于通过静置形成新空气孔道更利于污染物的去除。

为研究曝气过程中污染物在土柱不同位置处水相中浓度变化,在1、4、7号取样口进行取样分析。图6、图7是曝气过程中水相中污染物的相对浓度变化,其中 C_0 为苯或萘初始浓度, C/C_0 为任意时刻苯或萘相对浓度。

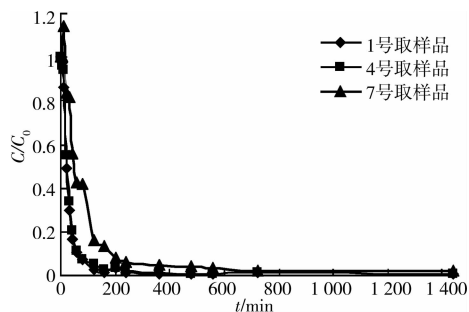


图6 取样口水相中苯的相对浓度变化

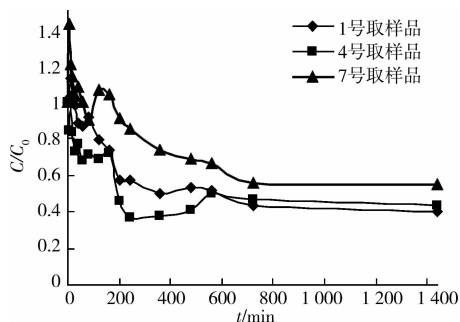


图7 取样口水相中萘的相对浓度变化

图6反映了苯在不同取样口相对浓度的变化,曝气前200 min内,3个取样口处苯的浓度直线下降,去除效果十分明显,曝气刚开始时4号和7号取样口的浓度稍有上升,这是因为水相中的苯分离到气相中,在对流作用下向上移动,致使上部的2个取样口出现了污染物

浓度暂时上升的现象。取砂土样分析,连续曝气未检测出苯;间歇曝气时,在土柱上部的细砂层检测到低含量的苯,这说明对于分层较明显的场地,连续曝气更有利于污染物的去除。

图7是萘在3个取样口处相对浓度变化,可以看出,水相中萘的相对浓度有所降低,与萘去除效率相比,仍有大量的萘存在介质中。取砂土样分析,在砾砂、粗砂中检测到高浓度萘,分别为0.05 mg/g和0.11 mg/g。土柱静置240 h后,1号取样口检测的萘浓度高达20.94 mg/L,4号和7号取样口没有检出,说明残留在介质中的萘,随静置时间的延长,逐渐溶解进入水相,成为了污染地下水的潜在污染源。

苯和萘的去除效果存在很大差异,这可能与两者自身的性质有关。苯的亨利系数为 $4.6 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}(20^\circ\text{C})$ 、蒸汽压为76 mmHg(20°C),而萘仅为 $3.5 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}(20^\circ\text{C})$ 和0.5 mmHg(20°C),在相同条件下,苯的挥发作用要明显大于萘,这直接造成了苯的去除效果明显优于萘。此外,苯水相溶解度为1800 mg/L,远远大于萘的溶解度30 mg/L,在曝气过程中,当水相中的污染物进入气相被吹脱去除时,污染物向水相的溶解就成了修复效果的关键因素,实验中,水相中苯的浓度持续快速降低,而萘则去除缓慢,这也说明了萘向水相溶解的速度要低于苯,间接造成了两者在去除效果上的差异。由于AS技术对萘的修复效果不明显,在进行场地修复时要联合使用其他修复技术如生物曝气法、生物通风等。

3 结论

1)利用AS技术修复异质多孔介质石油污染是可行的。

2)适当增加曝气量可以提高污染物的去除,达到极限曝气效果再增加曝气量,不会明显改善曝气效果,本实验以300 mL/min最优。

3)对于异质分层多孔介质且渗透率由下向上逐渐减小时,连续曝气的去除效率优于间歇曝气。

4)组分的结构和性质对去除效果影响较大,同时介质的异质性也是影响污染物去除效果的主要因素。应用AS修复此类污染场地时,要联合使用其他修复技术。

参考文献:

- [1] RABIDEAU J, BLAYDEN M. Analytical model for contaminant mass removal by air sparging[J]. Journal of Groundwater Monitoring and Remediation, 2003(8): 120-130.
- [2] LESSON H, HEADING R E. Air channel distribution during air sparging: a field experiment[M]. Columbus:

- Battle Press, 2005; 215-222.
- [3] 姜斌,张英,黄国强,等. 曝气处理甲苯的传质机理[J]. 天津大学学报, 2005, 38(2): 163-166.
- JIANG BING, ZHANG YING, HUANG GUO-QIANG, et al. Mass transfer in air sparging remediation of toluene[J]. Journal of Tianjin University, 2005, 38(2): 163-166.
- [4] BENNER M L, STANFORD S M, LEE L S, et al. Field and numerical analysis of in-situ air sparging: A case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72 (2/3): 217-236.
- [5] JOHNSTON C D, RAYNER J L, PATTERSON B M, et al. Volatilization and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater [J]. Journal of Contaminated Hydrology, 1998, 33(3/4): 377-404.
- [6] MURRAY W A, LUNARDINI JR R C, ULLO JR F J, et al. Site 5 air sparging pilot test, Naval Air Station Cecil Field, Jacksonville, Florida [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 72(2/3): 121-145.
- [7] MCCRAY J E. Mathematical modeling of air sparging for subsurface remediation: state of art[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72(2/3): 237-263.
- [8] WONYONG JANG, MUSTAFA M. Aral, multiphase flow fields in in-situ air sparging and its effect on remediation[J]. Transp Porous Med, 2009, 76: 99-119.
- [9] LAZIK D, KRAUSS G, GEISTLINGER H, et al. Multi-scale optical analyses of dynamic gas saturation during air sparging into glass beads[J]. Transp Porous Med, 2008, 74: 87-104.
- [10] WASHINGTON J BRAIDA, SAY KEE ONG. Air sparging effectiveness: laboratory characterization of air-channel mass transfer zone for VOC volatilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, B87: 241-258.
- [11] CHAO KEH-PING, SAY KEE ONG, HUANG MEI-CHUAN. Mass transfer of VOCs in laboratory-scale air sparging tank [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152: 1098-1107.
- [12] MCCRAY, FALTA J E. Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination [J]. Journal of Groundwater, 2003, 35: 99-110.
- [13] BRUCE C L. Performance expectation for in-situ air sparging systems [D]. Arizona: Arizona State University, 2001: 191-220.
- [14] THOMSON N R, JOHNSON R L. Air distribution during in situ air sparging: an overview of mathematical modeling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72: 265-282.
- [15] DANIEL M BAKER, CRAIG H BENSON. Effect of system variables and particle size on physical characteristics of air sparging plumes [J]. Geotech Geol Eng, 2007, 25: 543-558.
- [16] WASHINGTON BRAIDA, SAY KEE ONG. Influence of porous media and airflow rate on the fate of NAPLs under air sparging [J]. Transport in Porous Media, 2000, 38: 29-42.
- [17] TSAI YIH-JIN. Air flow paths and porosity/permeability change in a saturated zone during in situ air sparging [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142: 315-323.
- [18] KRISHNA R REDDY, JEFFREY A ADAMS. Effect of groundwater flow on remediation of dissolved-phase VOC contamination using air sparging [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 72: 147-165.
- [19] JI W, DAHMANI A, AHLFIELD D P, et al. Laboratory study of air sparging: air flow visualization [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 1993, 13: 115-126.
- [20] REDDY K R, ADAMS J A. System effects on benzene removal from saturated soils and groundwater using air sparging [J]. Journal of Environmental Engineering, ASCE, 1998, 124(3): 288-299.
- [21] SEMER R, ADAMS J A, REDDY K R. An experimental investigation of air flow patterns in saturated soils during air sparging [J]. Geotechnical and Geological Engineering, 1998, 16(1): 59-76.
- [22] DANIEL M BAKER, CRAIG H BENSON. Effect of system variables and particle size on physical characteristics of air sparging plumes [J]. Geotech Geol Eng, 2007, 25: 543-558.
- [23] 郑艳梅, 王战强, 黄国强, 等. 地下水曝气法处理土壤及地下水中甲基叔丁基醚 (MTBE) [J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1200-1202.
- ZHENG YAN-MEI, WANG ZHAN-QIANG, HUANG GUO-QIANG, et al. Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) in soil and groundwater using air sparging technique [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, 23(6): 1200-1202.
- [24] 武强, 王志强, 杨淑君, 等. 地下水曝气工程技术研究—以德州胜利油田地下水石油污染治理为例 [J]. 地学前沿, 2007, 14(6): 214-221.
- WU QIANG, WANG ZHI-QIANG, YANG SHU-JUN, et al. Study on the groundwater air sparging in engineering technique [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(6): 214-221.