

表面活性剂强化空气扰动技术修复机理

秦传玉¹, 赵勇胜², 郑 苇²

(1. 长春理工大学 化学与环境工程学院, 长春 130022; 2. 吉林大学 环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:运用中砂(0.25~0.5 mm)和砾石(5~10 mm)通过一维砂柱实验分别研究了在 2 种不同气流运行方式下,表面活性剂强化空气扰动技术过程中空气饱和度的变化机理。结果表明:当气流以孔道运行方式为主时,随表面张力降低,地下水中空气饱和度提高,但当表面张力降至 49.5 mN/m 后,空气饱和度反而有降低的趋势,表面张力降低所引起的毛细压力下降是空气饱和度提高的主要原因;当气流以鼓泡运行方式为主时,当 SDBS 浓度<1 000 mg/L,空气饱和度随着表面张力降低而持续增加,气泡稳定性增强是空气饱和度提高的主要原因。

关键词:表面活性剂;强化;空气扰动;饱和度;孔道;鼓泡

中图分类号:X523 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2012)02-0138-05

Mechanisms of Surfactant-Enhanced Air Sparging

QIN Chuan-yu¹, ZHAO Yong-sheng², ZHENG Wei²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, P. R. China;
2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, P. R. China)

Abstract: The changing mechanisms of air saturation in groundwater in different air travelling modes during surfactant-enhanced air sparging were investigated using a series of one-dimensional column experiments with the media of medium sand (0.25~0.50 mm) and gravel (5~10 mm) respectively. The results demonstrate that when air travels in the form of discrete channels, air saturation increases gradually with surface tension decreasing. When the surface tension is 49.5 mN/m, air saturation would not increase but slightly decreases instead. The decrease of capillary pressure caused by surface tension reduction is the main cause of increase of air saturation. When air travels in the form of bubbles, the air saturation improves gradually as the surfactant concentration decreases when the SDBS concentration is lower than 1 000 mg/L, and air saturation in porous media is directly affected by foam stability.

Key words: surfactant; enhanced; air sparging; saturation; channel; bubble

原位空气扰动技术(Air Sparging, AS)被认为是去除饱和土壤和地下水中挥发性有机物的有效方法,该技术将新鲜空气注入地下水中,污染物通过挥发作用进入气相,而后通过浮力作用,空气携带污染物上升,并通过包气带中的抽提装置得以收集,从而达到去除化学物质的目的^[1]。同时注入的空气还促

进了污染物的生物降解^[2]。该技术以其成本低、易操作、效率高等特点已被广泛的研究和应用^[3-7]。但同时也发现,传统的 AS 技术仍存在一些弊端:在非均质环境下,对低渗透性介质污染修复效果较差;在细颗粒介质中,气流只局限在曝气井附近几条狭窄的孔道内,大部分污染物只能首先通过扩散进入孔

收稿日期:2011-08-30

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A410);吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室 2011 年开放基金

作者简介:秦传玉(1981-),男,博士,主要从事水土环境污染控制与治理研究,(E-mail)wonderful0817@yahoo.com.cn。

道后才得以去除,因此扩散作用大大限制了污染物的去除效率^[8]。表面活性剂强化空气扰动技术(Surfactant-Enhanced Air Sparging, SEAS)有望解决上述弊端,目前已成为地下水修复的重要研究内容。

目前,国外学者对 SEAS 技术进行了一定研究。Kim 等^[9]以砂为介质研究了地下水表面张力和空气饱和度的关系;Kim 等^[10-11]还通过二维砂槽实验研究了 SEAS 对甲苯、四氯乙烯的去除效果。以上研究主要集中在传统 AS 和 SEAS 的效果对比上,而对于不同表面活性剂浓度下空气饱和度的变化机理研究还不够深入,特别是在不同的气流运行方式下空气饱和度的变化情况及相关机理研究还鲜有报道。空气饱和度是衡量 AS 处理效果的重要指标,地下水中空气饱和度越高,意味着空气和污染物接触的机会越多,面积越大,污染物就越容易通过挥发而被去除。因此实验以中砂和砾石为介质分别模拟 2 种不同的气流运行方式,来研究表面活性剂浓度对空气饱和度的影响,为 SEAS 技术的场地应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验所用装置见图 1,为一维有机玻璃柱,高 100 cm,内径 7.3 cm,侧面开有从下至上 1-7 号取样孔。4 500 g 中砂或 4 000 g 砾石从柱顶均匀装入柱中。将配置好的不同浓度的表面活性剂溶液分别从各柱底缓慢注入介质中,并由 7 号取样孔流出,直至砂柱吸附饱和,柱内表面活性剂浓度分布均匀。而后将柱中液体放至与砂面相平,并开始曝气,记录不同表面活性剂浓度以及曝气量下自由水面的上升高度,以计算空气饱和度。

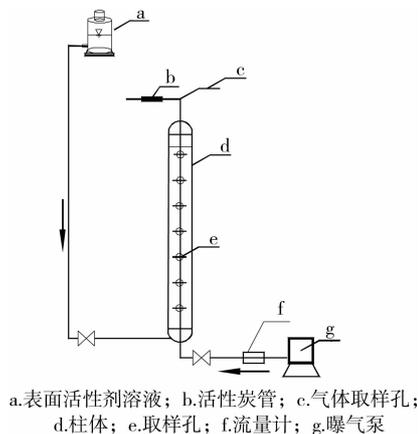


图 1 实验装置图

1.2 实验材料与测试方法

Ji 等^[8]指出,AS 过程中气流的运动形式主要有孔道和鼓泡 2 种方式,当介质粒径 > 4 mm,空气是以鼓泡的方式上升的,当介质粒径 < 0.75 mm,空气是以孔道的方式上升的,当介质粒径在 2 mm 左右时,空气的上升包括这 2 种方式。因此,实验选取了中砂和砾石来模拟地下水介质,其相关理化性质见表 1。

表 1 实验用介质理化性质

粒径/ mm	pH	TOC/ %	渗透系数/ ($m \cdot s^{-1}$)	孔隙 度	堆积密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)
中砂 0.25~0.50	6.96	0.1	4.8×10^{-4}	0.38	1.58
砾石 5~10	7.4	0.08	1.1×10^{-1}	0.46	1.53

选用了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和吐温 80(Tween80)作为强化表面活性剂进行强化修复实验,2 试剂均为化学纯。

pH 的测量使用便携式 pH 计,TOC 的测量参照文献^[12],表面张力的测量使用上海方瑞仪器有限公司的 QBZY-1 型全自动表面张力仪,气泡稳定性的测定参照文献^[13]。

1.3 实验方案

毛细压力与饱和度关系实验使用的装置参照 Sharma 等^[14]相关实验所用装置。所用介质以及装填方式均与柱实验相同。研究了 3 种表面张力下毛细压力与饱和度的关系。

在强化修复实验中,进行了一系列柱实验,各柱所用表面活性剂浓度及曝气量详见表 2。

表 2 强化修复实验方案

表面活性剂	介质	浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	表面张力/ ($mN \cdot m^{-1}$)	曝气量/ ($cm^3 \cdot min^{-1}$)
SDBS	中砂	0	72.2	6,16,40,100, 160,400,833, 1667,2500,3333
		100	59.0	
		250	54.6	
		350	49.5	
		500	45.2	
	砾石	1 000	39.6	
	砾石	0	72.2	
		100	59.2	
		250	50.3	
		500	42.4	
1 000		38.4		
Tween80	中砂	32	51	
	砾石	36	50.3	

2 实验结果与分析

2.1 毛细压力-饱和度的关系

土壤中毛细压力 p_c 和表面张力 σ 之间的关系可以表示为^[15]:

$$p_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad (1)$$

其中: θ 为接触角; r 是等效毛细水力半径。

式(1)表明表面张力的下降将导致毛细压力的下降。在多孔介质中,水的饱和度 S_w 与毛细压力水头 h_c 之间的关系可表示为^[15]:

$$\begin{cases} S_w = (1 - S_m) \left(\frac{h_d}{h_c}\right)^\lambda, h_c > h_d > 0 \\ S_w = 1, h_c \leq h_d \end{cases} \quad (2)$$

其中: S_m 为湿润相的束缚饱和度; h_d 为气流驱替水分所要求的最小压力——阈压力。由(2)式可知,表面活性剂的加入会引起两相系统毛细压力-饱和度基本参数关系的变化。

图 2、3 为不同表面张力下中砂和砾石中水气两相 S_w-h_c 的关系趋势图。由图 2 可知,在中砂中,随着表面张力的降低,曲线下移,即同一湿润相饱和度时,表面张力越低,其对应的毛细压力水头值越小,即空气驱替介质中的水越容易,因此可知,表面张力降低所引起的毛细压力下降将导致中砂中空气饱和度提高。在砾石中,当水饱和度 > 0.2 时,3 条曲线基本重合,也就是说溶液表面张力降低所引起的毛细压力下降并没有明显提高砾石中的空气饱和度。

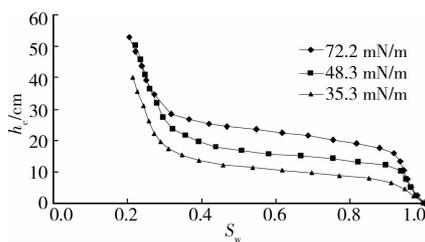


图 2 中砂中水气两相 S_w-h_c 关系

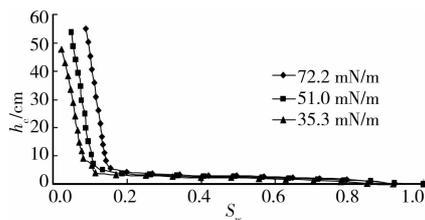


图 3 砾石中水气两相 S_w-h_c 关系

2.2 强化修复过程中空气饱和度的变化

图 4 为中砂柱中不同曝气量和 SDBS 浓度下,

空气饱和度的变化情况。由此可知,各曝气量下,在表面张力大于 50 mN/m 时,空气饱和度都随着表面张力的降低而有大幅增加。当曝气量为 100 mL/min,地下水的表面张力由 72.2 mN/m 降至 49.5 mN/m 时,地下水空气饱和度由 13.2% 提高至 50.1%,而后,随着表面张力的进一步降低,空气饱和度不再提高,反而有小幅下降。

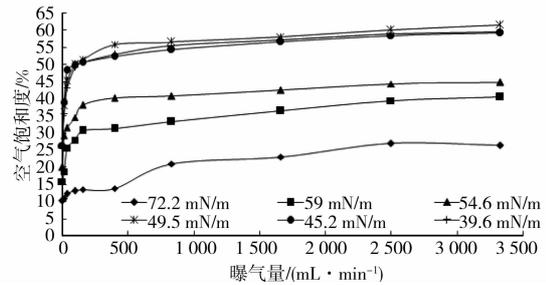


图 4 中砂柱中空气饱和度的变化

这主要是由于气流在粒径为 0.25~0.50 mm 的介质中是以孔道的形式运动的,图 5 为不同表面张力下,孔道分布的示意图。表面张力由 72.2 mN/m 降至 49.5 mN/m 使介质中气流孔道的数量大幅增加(图 5(a)、(b)),因此空气饱和度大幅提高,随着表面张力的继续降低,孔道的数量继续增加,以至使许多孔道产生了交叉(图 5(c)),这样就形成了优先流,气流不按原有的孔道流动,反而从最短的孔道路径流出介质。因此,空气饱和度不再提高,反而有小幅下降。

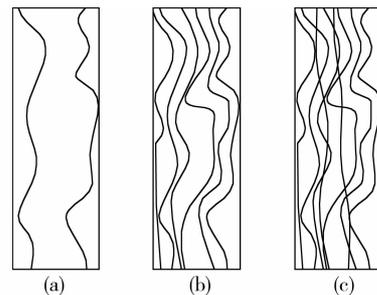


图 5 不同表面张力下中砂中孔道分布示意图

图 6 为砾石柱中不同曝气量和 SDBS 浓度下,空气饱和度的变化情况。

由图可知,各曝气量下,空气饱和度随着表面张力的降低持续升高。但图 3 已指出,在砾石柱中,表面张力降低所引起的毛细压力下降并没有明显提高砾石中的空气饱和度。由于气流在砾石中是以鼓泡的方式上升的,因此推测空气饱和度的增加可能是由于表面活性剂的加入增强了气泡稳定性的结果。

为了对比和验证在不同的气流运行方式下空气

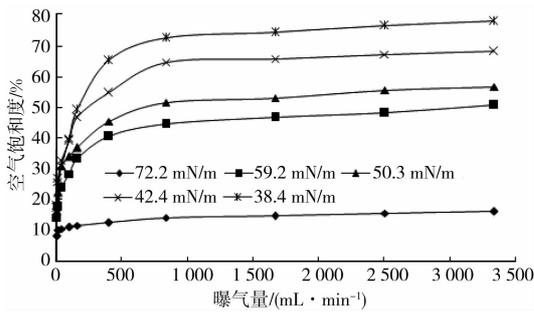


图6 砾石柱中空气饱和度的变化

饱和度的变化机理,实验分别配置了表面张力相同(即毛细压力相同)、气泡稳定性相同的 SDBS 和 Tween80 溶液,来分别研究毛细压力和气泡稳定性对空气饱和度的影响。通过实验得到,表面张力为 59 mN/m 的 SDBS 溶液和 50 mN/m 的 Tween80 溶液气泡稳定性基本相同。

图7为中砂柱中毛细压力和气泡稳定性对空气饱和度的影响。

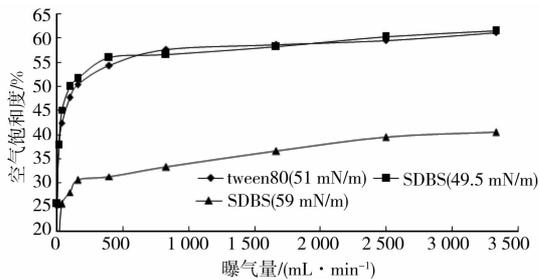


图7 中砂柱中毛细压力和气泡稳定性对空气饱和度的影响

由图可知,Tween80 和 SDBS 溶液表面张力相同时(即毛细压力相同时),2 条空气饱和度曲线基本重合,而对于 Tween80 (51 mN/m) 和 SDBS (59 mN/m) 溶液气泡稳定性相同时,2 条空气饱和度曲线却相差较大。因此得到结论,在中砂中,气流以孔道的运行方式为主,表面张力下降所引起的毛细压力降低,是水中气体饱和度提高的主要原因。

图8为砾石柱中毛细压力和气泡稳定性对空气饱和度的影响。

由图可知,Tween80 和 SDBS 溶液表面张力相同时(即毛细压力相同时),2 条空气饱和度曲线有较大差别。而对于 Tween80 (50.3 mN/m) 和 SDBS (59.2 mN/m) 溶液气泡稳定性相同时,2 条空气饱和度曲线却较为相近。因此得到结论,在砾石中,气流以鼓泡的运动形式为主,气泡稳定性是决定水中空气饱和度大小的主要因素。这主要是由于,随着表面张力降低,气泡的稳定性增强,也就是越难发生

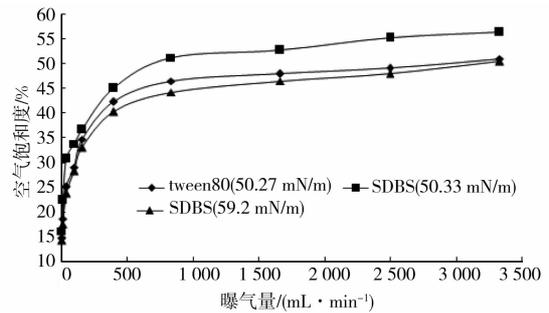


图8 砾石柱中毛细压力和气泡稳定性对空气饱和度的影响

形变。当气泡穿越介质孔隙时,会受到介质的阻挡,稳定性强的气泡不容易发生形变,导致其难以穿过介质而上升并从水中溢出,这将导致气泡在水中的停留时间延长,因此,气体在水中的饱和度就相应提高。

3 结论

1)当气流以孔道运行方式为主时,随着地下水表面张力降低,空气饱和度逐渐提高,但当表面张力降到 49.5 mN/m 时,会导致优先流的形成,空气饱和度不再升高,反而有降低的趋势。

2)当气流以孔道运行方式为主时,表面张力降低所引起的毛细压力下降是地下水中空气饱和度提高的主要原因。

3)当气流以鼓泡运行方式为主时,空气饱和度随着表面张力的降低而持续增加。

4)当气流以鼓泡运行方式为主时,气泡稳定性增强是空气饱和度提高的主要原因。

参考文献:

- [1] TSAI Y J. 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.
- [2] KAO C M, CHEN C Y, CHEN S C, et al. Application of in situ bioparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation [J]. Chemosphere, 2008, 70: 1492-1499.
- [3] 秦传玉, 赵勇胜, 李雨松, 等. 空气扰动技术修复氯苯污染地下水的因素研究 [J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(6): 99-103.
QIN CHUAN-YU, ZHAO YONG-SHENG, LI YU-SONG, et al. Study on influencing factors of air sparging remediation to chlorobenzene in groundwater [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2009, 36(6): 99-103.

- [4] 秦传玉, 赵勇胜, 郑苇, 等. 空气扰动技术对地下水中氯苯污染晕的控制及去除效果 [J]. 吉林大学学报: 地学版, 2010, 40(1): 164-168.
QIN CHUAN-YU, ZHAO YONG-SHENG, ZHENG WEI, et al. Study on pollution plume control and removal efficiency of chlorobenzene in groundwater by air sparging [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2010, 40(1): 164-168.
- [5] TSAI Y H. 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.
- [6] QIN X S, HUANG G H, HE L. Simulation and optimization technologies for petroleum waste management and remediation process control [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(1): 54-76.
- [7] 侯冬利, 韩振为, 郑艳梅, 等. AS 和 BS 去除地下水甲基叔丁基醚污染的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 364-367.
HOU DONG-LI, HAN ZHEN-WEI, ZHENG YAN-MEI, et al. Removal of MTBE in saturated soil and groundwater using airsparging and biosparging [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(2): 364-367.
- [8] JI W, DAHMANI A, AHLFELD D P, et al. Laboratory study of air sparging: air flow visualization [J]. Ground Water Monit R, 1993, 13(4): 115-126.
- [9] KIM H, CHOI K, MOON J, et al. Changes in air saturation and air-water interfacial area during surfactant-enhanced air sparging in saturated sand [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2006, 88(1/2): 23-35.
- [10] KIM H, ANNABLE M D. Effect of surface tension reduction on VOC removal during surfactant-enhanced air sparging [J]. J Environ Sci Health, 2006, 41(12): 2799-2811.
- [11] KIM H, ANNABLE M D, RAO PSC, et al. Laboratory evaluation of surfactant-enhanced air sparging for perchloroethene source mass depletion from sand [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A-toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2009, 44(4): 406-413.
- [12] 钱淑萍, 武文津. 土壤有机质测定方法讨论 [J]. 新疆农业科技, 1997, 6: 19-20.
QIAN SHU-PING, WU WEN-JIN. Discussion on determination method of TOC in soils [J]. Xinjiang Agricultural Science and Technology, 1997, 6: 19-20.
- [13] 徐振洪, 朱建华, 张荣曾. 浮选起泡剂泡沫稳定性的评价方法研究 [J]. 化工学报, 1999, 50(3): 399-403.
XU ZHEN-HONG, ZHU JIAN-HUA, ZHANG RONG-ZENG. Study on evaluation method of flotation frother's froth stability [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1999, 50(3): 399-403.
- [14] SHARMA R S, MOHAMED H A. An experimental investigation of LNAPL migration in an unsaturated/saturated sand [J]. Engineering Geology, 2003, 70: 305-313.
- [15] 支银芳, 陈家军, 杨周喜, 等. 多孔介质两相系统毛细压力与饱和度关系试验研究 [J]. 水科学进展, 2007, 18(2): 151-157.
ZHI YIN-FANG, CHEN JIA-JUN, YANG ZHOU-XI, et al. Experimental study of relationship between capillary pressure and saturation in two-phase system in porous media [J]. Advances in Water Scienc, 2007, 18(2): 151-157.

(编辑 王秀玲)