

通风速率对土壤中四氯化碳污染物去除效率的影响研究

卢中华^{1,2}, 裴宗平^{1,2*}, 鹿守敢³, 王 岩², 胡佳佳^{1,2}

(1. 中国矿业大学江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116; 3. 徐州市环境保护科学研究所, 江苏 徐州 221116)

摘 要:某重要岩溶地下水源地受到四氯化碳的严重污染,为此采用土柱通风试验模拟土壤气相抽提(SVE)净化四氯化碳污染物的过程,对通风速率为 40 mL·min⁻¹ 和 70 mL·min⁻¹ 两种条件下土壤四氯化碳的去除过程进行了试验模拟研究。结果表明,土柱通风能有效去除土壤中的四氯化碳污染物,通风条件下土壤中四氯化碳的去除过程符合一级反应动力学,土壤中四氯化碳浓度 C 的对数值 $\ln[C/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})]$ 与时间 t 呈良好的线性关系,相关系数均在 0.95 以上。通风速率为 40 mL·min⁻¹ 的土柱 A 各取样口四氯化碳去除反应速率常数 k 值在 0.013 2~0.015 5 h⁻¹ 之间,通风速率为 70 mL·min⁻¹ 的土柱 B 各取样口 k 值在 0.017 8~0.022 2 h⁻¹ 之间,说明增大通风速率能提高土壤中四氯化碳污染物的去除效率。

关键词:通风速率; 四氯化碳; 动力学; 反应速率常数

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)01-0055-05

Effects of Airflow Velocity on the Removal Efficiency of Carbon Tetrachloride from Polluted Soil

LU Zhong-hua^{1,2}, PEI Zong-ping^{1,2*}, LU Shou-gan³, WANG Yan², HU Jia-jia^{1,2}

(1.China University of Mining and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221116, China; 2.School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3.Xu zhou Research Institute of Environmental Protection, Xuzhou 221116, China)

Abstract: A main Karst groundwater supply source in North China was polluted by carbon tetrachloride. Researches at home and abroad proved that soil vapor extraction(SVE) was an effective in-situ remediation technology for groundwater pollution. In this paper, two soil columns of pilot scale were designed to simulate the SVE process and study the removal of carbon tetrachloride from soil. The airflow velocities of two soil columns were 70 mL per minute and 40 mL per minute respectively. The experimental results showed that the carbon tetrachloride could be effectively removed by ventilation. The removal of carbon tetrachloride in soil followed the first order reaction kinetics. There was a good linear relationship between the logarithm of the concentration of carbon tetrachloride and time, and the correlation coefficients were all above 0.95. The reaction rate constant k of column A with venting velocity of 40 mL per minute was between 0.013 2 h⁻¹ to 0.015 5 h⁻¹, and the reaction rate constant k of column B with venting velocity of 70 mL per minute was between 0.017 8 h⁻¹ to 0.022 2 h⁻¹. The reaction rate constant of column B was greater than column A, that demonstrates the raising of the venting velocity can improve the removal efficiency of carbon tetrachloride pollutant in soil.

Keywords: airflow velocity; carbon tetrachloride; kinetics; reaction rate constant

某岩溶地下水源地是当地的重要农灌、饮用水水

源地,近年来受上游补给区农药厂排放含四氯化碳污水的影响,该地区的土壤及地下水均受到四氯化碳的严重污染。四氯化碳是典型的肝脏毒物,它能破坏大气中的臭氧层和对人体中枢神经系统、肝脏和肾脏造成毒性损害^[1-2]。

在排污区,四氯化碳通过土壤下渗补给污染地下

收稿日期:2010-07-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40373044)

作者简介:卢中华(1984—),女,山西朔州人,硕士研究生,从事生态修复研究。E-mail:zhlu27@126.com

* 通讯作者:裴宗平 E-mail:peizp689@163.com

水,而在地下水污染的其他区域地下水中四氯化碳的向上挥发可导致上覆土壤受到污染。因此,在排污区及地下水污染区的上覆土壤均受到不同程度的四氯化碳污染。土壤气相抽提(soil vapor extraction,SVE)技术是土壤有机污染修复的有效方法,其适用范围较为广泛。DeVita 等^[3]认为,对于 20 ℃时饱和蒸汽压大于 1 mmHg、亨利常数大于 0.01 的挥发性有机污染物均可用 SVE 有效地去除。四氯化碳 20 ℃的饱和蒸汽压为 91.3 mmHg,亨利常数为 0.78^[4-5],因此可考虑用 SVE 技术进行修复。本文采用土柱通风试验模拟 SVE,分析通风速率对通风条件下四氯化碳在土壤中的去除过程及动力学特性的影响。

1 材料与方法

1.1 土柱通风装置

试验装置如图 1 所示。采用直径 80 mm、高 1 250 mm 的有机玻璃柱,土柱外套黑色挡光层以防光解,底座上方设孔径为 3 mm 的隔板(上方铺设不锈钢网),底部按一定流量通入空气,柱体分为 5 段(每段中间设 6 个取样口,为描述简便,每段中间的 6 个取

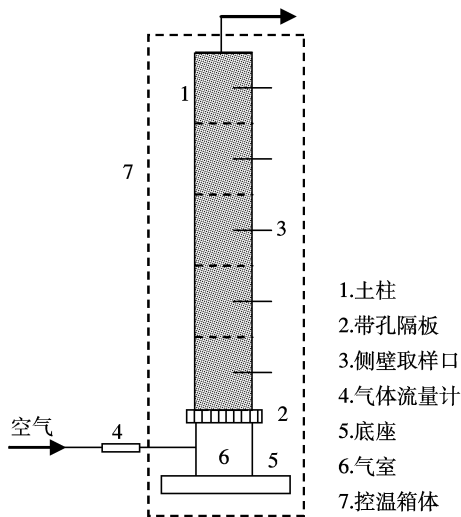


图 1 土柱通风试验装置图

Figure 1 Experimental installation of soil vapor extraction

样口合称为一个取样口),从下至上依次为 1# 至 5# 取样口,整个土柱置于可控温箱体中。

1.2 试验材料及仪器

土壤:土壤样品从污染区现场采集,土壤基本性质见表 1。对土壤进行风干、压碎、过筛等一系列的处理。然后称量每份 4 kg,放在塑料袋中保存。土壤填柱前分别经过紫外线灭菌处理和恒温(105 ℃)干燥 24 h。本试验设置土壤含水率为 10%,土柱装填时使用 30 步填充法,在土柱内部完成水分和土壤的混合。

四氯化碳:分析纯。

仪器:带 G1888 自动顶空进样器的 6890N (Agilent)气相色谱仪、精密气体采样器、恒温装置。

1.3 试验过程

(1)测试项目

通过每个孔段的土壤气相取样孔定期取样,用气相色谱仪测定土柱气相中四氯化碳的浓度。

(2)气相色谱分析条件

载气高纯氮 99.999%,流量约 60 mL·min⁻¹;色谱柱 HP-5,30.0 m×320 μm×0.25 μm;检测器 ECD,250 ℃,N₂ 尾吹流量 60 mL·min⁻¹;进样口 150 ℃,压力 13.44 PSi,流量 8.0 mL·min⁻¹;炉温 90 ℃;保留时间 6 min;顶空部分瓶区(40 ℃);定量管 85 ℃;传输线 105 ℃;样品平衡时间 40 min;注射时间 1 min;振摇时间 5 min。

(3)土柱通风试验

试验开始前使土柱下部气室与装有浓度为 174.5 μg·L⁻¹ 四氯化碳溶液的储液瓶连通,储液瓶中四氯化碳挥发进入气室,气室中四氯化碳进入土壤继续向上扩散,直至土柱最下端 1# 取样口和最上端 5# 取样口四氯化碳检出浓度基本相同时停止通入四氯化碳并开始通风。为考虑通风速率对四氯化碳去除速率的影响,设置 A、B 两个土柱,装填同样类型的土壤,试验温度均为 20 ℃,通风流量分别设置为 A 土柱 40 mL·min⁻¹,B 土柱 70 mL·min⁻¹。通风开始后,对柱侧 5 个取样口间隔 12 h 采样 1 次(采样量 1 mL),每次取 2~3 个平行样进行色谱分析。

表 1 土壤样品基本性质

Table 1 Basic properties of test soils

土壤质地	土壤颗粒大小分布(mm)/%			有机质/%	干密度/g·cm ⁻³	饱和含水率/%
	砂粒(0.02~2)	粉砂粒(0.002~0.02)	黏粒(<0.002)			
黏壤土	33.07	41.2	25.73	3.02	1.61	33.1

注:土壤粒度分析采用筛分法和密度计法。土壤质地分类按照国际制土壤质地分类标准进行分类。

2 结果与讨论

2.1 土壤中四氯化碳的去除过程

通风试验开始时测得各土柱 1# 至 5# 取样口四氯化碳浓度相当,说明此时四氯化碳已扩散均匀。对土柱 A 各取样口四氯化碳浓度取平均值即土柱 A 初始浓度为 $104.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,土柱 B 初始浓度为 $136.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通风试验开始后,检测各土柱由下至上的 1# 至 5# 取样口不同通风时间土壤气相中四氯化碳浓度直至检出浓度为 0。根据所测数据分别绘制土柱 A 和土柱 B 各取样口四氯化碳浓度变化的历时曲线,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,随着通风时间的增加,土壤气相中四氯化碳浓度逐渐降低,初期四氯化碳浓度降低较快,后期降低速度减缓。通风速率为 $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的土柱 B 在 156 h 后,各取样口四氯化碳就已基本去除,四氯化碳浓度接近为 0,而通风速率为 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的土柱 A 在 192 h 以后各取样口四氯化碳浓度才趋近于 0。由此可见,通风速率增大能加快土壤中四氯化碳的去除速率。两柱各取样口四氯化碳浓度变化均呈现出由下至上四氯化碳去除率逐渐降低的规律,即 $1\#>2\#>3\#>4\#>5\#$,靠近下部进气口的取样口四氯化碳去除速率高于远离进气口的取样口。

min⁻¹ 的土柱 A 在 192 h 以后各取样口四氯化碳浓度才趋近于 0。由此可见,通风速率增大能加快土壤中四氯化碳的去除速率。两柱各取样口四氯化碳浓度变化均呈现出由下至上四氯化碳去除率逐渐降低的规律,即 $1\#>2\#>3\#>4\#>5\#$,靠近下部进气口的取样口四氯化碳去除速率高于远离进气口的取样口。

2.2 四氯化碳去除的动力学特征

为进一步了解土柱通风条件下四氯化碳的去除过程,利用一级反应动力学方程对通风条件下四氯化碳在土壤中的去除进行实测值拟合,拟合公式如下^[9]:

$$\ln[C/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})]=-kt+a$$

利用上式对实验数据进行分析,即以四氯化碳不同反应时间后的浓度的对数值($\ln[C/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})]$)对时间 t 标绘,回归曲线如图 3 所示。

通过实测值拟合发现各取样口 $\ln C$ 与时间 t 呈良好的线性关系,相关系数均在 0.95 以上,说明土柱通风条件下四氯化碳的去除符合一级反应动力学规

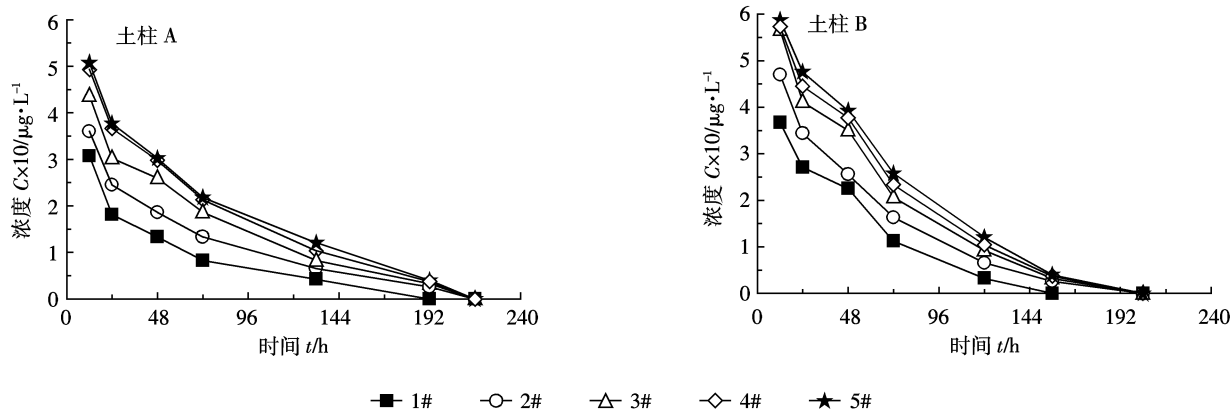


图2 土柱通风条件下土壤气相中四氯化碳浓度历时曲线

Figure 2 Concentration of carbon tetrachloride vs. time in soil vapor phase

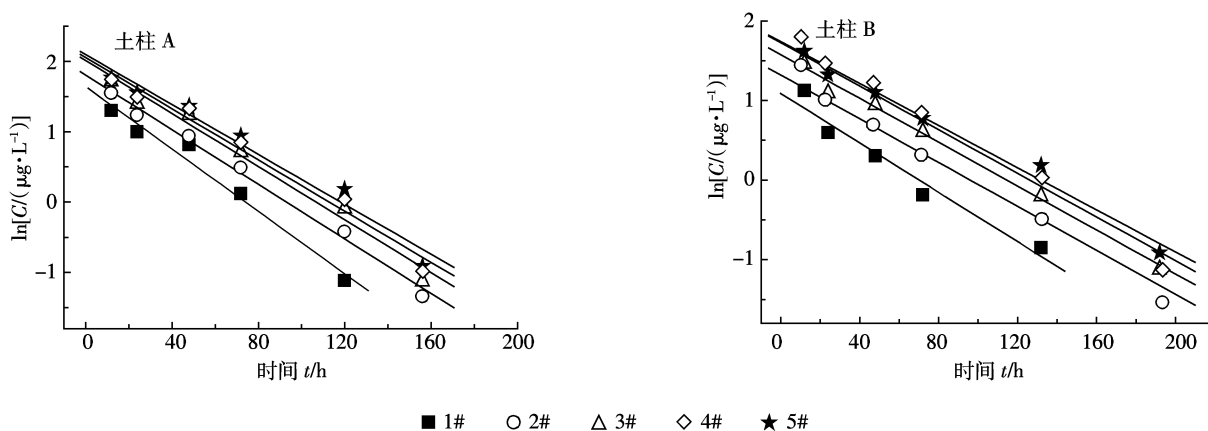


图3 各土柱取样口四氯化碳 $\ln C-t$ 回归曲线

Figure 3 $\ln C-t$ regression curve of carbon tetrachloride in soil columns

律,半衰期的计算公式如下^[7]:

$$t_{1/2}=\frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{1/2C_0}=\frac{\ln2}{k}=\frac{0.693}{k}$$

据上式求得各取样口四氯化碳去除的半衰期。所得动力学方程、相关系数 R^2 、标准误差 Se 、反应速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 见表 2。

2.3 通风速率对 k 值的影响

对通风速率分别为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的土柱 A 和土柱 B 进行比较,作出各取样口四氯化碳挥发速率常数 k 值对比图,结果如图 4 所示。

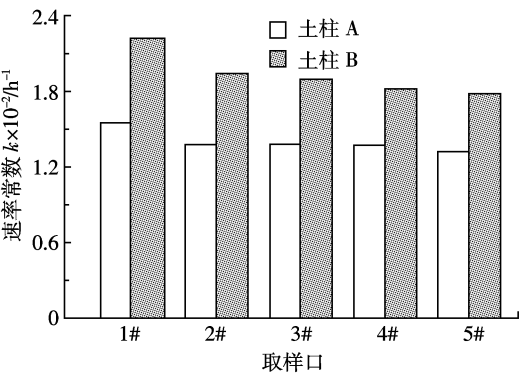


图 4 土柱 A、B 各取样口四氯化碳去除的 k 值比较
Figure 4 Comparison of k values of column A and column B

通过对两柱 k 值进行对比,发现土柱 B 各取样口四氯化碳去除的反应速率常数 k 值均比土柱 A 各取样口 k 值大,半衰期也均短于 A 柱,进一步说明增大通风速率能加快土壤中四氯化碳的去除,这与 Thornton 等^[8]、何炜等^[9]研究结果相符。Thornton 等研究了土壤通风速率与汽油去除量之间的关系,认为通风速率愈高,去除汽油污染所需时间愈短。也有研究指出通风速率存在最佳值,其值太大对去除时间无明显影响^[10]。

同时,A、B 两柱反应速率常数 k 值均随着土柱高度的升高而降低,但 B 柱 k 值降低趋势较为明显,A 柱 k 值降低趋势缓慢。这是由于随着高度增加因土壤的阻滞风速逐渐变小,去除速率也逐渐降低,而 A 柱由于初始风速较低,因此受到土壤对风速的阻滞作用也更强。此外,1# 取样口土柱 B 比土柱 A 的 k 值高 0.0067 h^{-1} ,5# 取样口土柱 B 比土柱 A 的 k 值高 0.0046 h^{-1} ,对应取样口 k 值的差值随土柱高度增加而呈逐渐减小的趋势,这说明通风速率增大使得进气口附近土壤四氯化碳去除速率增大更为明显。

3 结论

土柱通风试验模拟 SVE 结果表明,土柱通风能有效去除土壤中的四氯化碳污染物,土壤中四氯化碳在通风条件下的去除过程符合一级反应动力学。当供试土壤类型相同,试验温度均为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,通风速率为 $70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的土柱 B 四氯化碳去除效率大于通风速率为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的土柱 A,土柱 B 各取样口四氯化碳去除的 k 值在 $0.0178\sim0.0222\text{ h}^{-1}$ 之间,而土柱 A 各取样口四氯化碳去除反应速率常数 k 值在 $0.0132\sim0.0155\text{ h}^{-1}$ 之间,说明提高通风速率能加快土壤中四氯化碳的去除速率。由于风速在下部进气口处较大,在上部因土壤阻滞而减小,各土柱 k 值变化呈现由下部 1# 取样口向上部 5# 取样口逐渐递减的趋势,1# 取样口 k 值相差 0.0067 h^{-1} ,5# 取样口 k 值相差 0.0046 h^{-1} ,且通风速率较大的土柱 B k 值降低趋势更为明显。

参考文献:

[1] José D M, Roberto D H H, Víctor A C. Spermine increases arginase activity in the liver after carbon tetrachloride-induced hepatic injury in

表 2 各土柱取样口四氯化碳去除动力学方程及参数
Table 2 Kinetic equation and parameters of carbon tetrachloride removal in soil columns

土柱	取样口	一级反应动力学方程	相关系数 R^2	标准误差 Se	反应速率常数 k/h^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/h$
A	1#	$y = -0.015\ 5x + 1.088\ 6$	0.954\ 9	0.184\ 8	0.015\ 5	44.71
	2#	$y = -0.013\ 8x + 1.322\ 0$	0.992\ 7	0.091\ 4	0.013\ 8	50.22
	3#	$y = -0.013\ 8x + 1.579\ 0$	0.993\ 3	0.087\ 5	0.013\ 8	50.22
	4#	$y = -0.013\ 7x + 1.728\ 9$	0.993\ 1	0.088\ 6	0.013\ 7	50.58
	5#	$y = -0.013\ 2x + 1.744\ 0$	0.985\ 9	0.122\ 9	0.013\ 2	52.50
B	1#	$y = -0.022\ 2x + 1.647\ 3$	0.976\ 1	0.172\ 1	0.022\ 2	31.22
	2#	$y = -0.019\ 4x + 1.807\ 1$	0.992\ 2	0.108\ 4	0.019\ 4	35.72
	3#	$y = -0.018\ 9x + 2.015\ 9$	0.980\ 4	0.168\ 0	0.018\ 9	36.67
	4#	$y = -0.018\ 2x + 2.058\ 4$	0.977\ 5	0.174\ 0	0.018\ 2	38.08
	5#	$y = -0.017\ 8x + 2.099\ 9$	0.968\ 7	0.201\ 0	0.017\ 8	38.93

- Long-Evans rats[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2006, 60:82-85.
- [2] Smyth R, Turton J A, Clarke C J, et al. Identification of superoxide dismutase as a potential urinary maker of carbon tetrachloride-induced hepatic toxicity[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46:2972-2983.
- [3] DeVita J L, Annable M D, Wise W R. Soil-vapor extraction, Section 12.4//Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal[M]. 2nd ed. McGraw-Hill, 1997.
- [4] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1997.
DAI Shu-gui. Environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1997.
- [5] J de Fouw, Bilthoven. Environmental health criteria 208: Carbon tetrachloride. World Health Organization, Geneva. 1999.
- [6] HU Jun, WANG Jian-long, CHENG Rong. Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution by γ -radiation and ozone oxidation[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2006, 49(2):186-192.
- [7] 孙世刚. 物理化学[M]. 厦门:厦门大学出版社, 2008.
SUN Shi-gang. Physical chemistry[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2008.
- [8] Thornton J Scott, Wilford L Wootan Jr. Venting for the removal of hydrocarbon vapors from gasoline contaminated soil[J]. *Journal of Environment Science and Health, Part A Environmental Science*, 1982, 17(1):31-44.
- [9] 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.
HE Wei, CHEN Hong-han, LIU Fei, et al. Effects of airflow velocity on the efficiency of gasoline polluted soil and the estimation of remediation time[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(6):2062-2066.
- [10] David J Wilson, JoséM Rodrí Guez-Maroto, César Goamez-Lahoz. Soil cleanup by in-situ aeration. XIX Effects of spill age on soil vapor extraction remediation rates[J]. *Separation Science and Technology*, 1994, 29(13):1645-1671.