

AS 技术修复 MTBE 污染地下水的传质研究

郑艳梅^{1,2}, 李鑫钢², 王战强^{1,2}, 姜斌², 黄国强²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 国家精馏技术工程研究中心, 天津 300072)

摘要:建立一维土柱模拟装置, 研究 AS 技术去除甲基叔丁基醚(MTBE)的传质。考虑了介质渗透率及曝气机制的影响, 结果显示: 不同粒径的土壤导致多孔介质的渗透率不同, 多孔介质的渗透率越大, 形成的空气孔道越密, MTBE 的去除效率越高, 在渗透率低的土壤中有严重的拖尾现象。对于粗砂而言, 脉冲曝气和连续曝气相比, 其曝气效果并没有明显改善, 二者的去除效果基本一致, 但是在细砂中, 脉冲曝气比连续曝气效果要好, 通过改变曝气机制可以改善拖尾现象。

关键词:地下水曝气; MTBE; 地下水; 修复

中图分类号:X523 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 - 2043(2005)03 - 0503 - 03

Mass Transfer in Air Sparging Remediation of MTBE

ZHENG Yan-mei^{1,2}, LI Xin-gang², WANG Zhan-qiang^{1,2}, JIANG Bin², HUANG Guo-qiang²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: A one - dimensional column was designed and installed to study the mass transfer of air sparging for MTBE removal in saturated soil and groundwater on condition of different soil penetrability and pulse injection. It was shown that fine sand allowed the injected air to travel in bubble form, while coarse sand and medium sand allowed for the injected air travel in form of discrete channels; the greater size, the more extensive the channel net work formed, which, in turn, led to faster removal times. Pulsed air injection greatly increased the ability of air sparging to remove residual contamination, as well as add the removal of higher concentration in the fine sand.

Keywords: air sparging (AS); MTBE; groundwater; remediation

AS(air sparging) 是一种新兴的去除饱和区有机污染物的土壤原位修复方法^[1]。AS 是将空气注进污染区域以下, 将挥发性有机污染物从饱和土壤和地下水中解吸至空气流并引至地面上处理的原位修复技术, 该技术被认为是去除饱和区土壤和地下水中挥发性有机化合物的最有效方法^[2]。在曝气过程中, 污染物的主要物理去除机理是挥发和解吸, 其传质过程包括对流、弥散(机械扩散)、扩散(分子扩散)等^[2]。

添加在汽油中的含氧物质种类繁多, 其目的为代替铅以提高辛烷值, 避免空气污染。甲基叔丁基醚(MTBE, methyltert - butyl ether) 是目前含氧添加剂中应用最为广泛的一种化合物。早在 1990 年就不断

有报道表明低浓度的 MTBE 在土壤及地下水中的增加会影响生态及人类健康, 2000 年美国环境保护协会(EPA)将 MTBE 列为危险化学品^[3]。由于 MTBE 具备低分配系数、生物难分解性和高水溶性等特性。因此, 常成为地下储油槽泄漏时, 土壤及地下水污染治理困难之原因。目前寻求可去除地下水中的 MTBE 技术成为普遍关注的焦点^[4-6]。本文通过建立 AS 一维模拟装置研究土壤渗透率及曝气机制对 MTBE 传质影响。

1 实验方法

1.1 实验装置

AS 实验装置简图如图 1, 一维的有机玻璃土柱侧面开有 9 个取样口, 分别以硅胶垫密封。高压灭菌后的石英砂装入土柱中, 填装高度为 70 cm。用灭菌去离子水配制 500 mg · L⁻¹ MTBE, 由恒温磁力搅拌器剧烈搅拌使之均匀, 用蠕动泵以 72 mL · min⁻¹ 的速度由土

收稿日期: 2004 - 07 - 18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20276048)

作者简介: 郑艳梅(1978—), 女, 天津大学在读博士, 主要从事土壤及地下水修复研究。E - mail: zhengyanmei@eyou.com

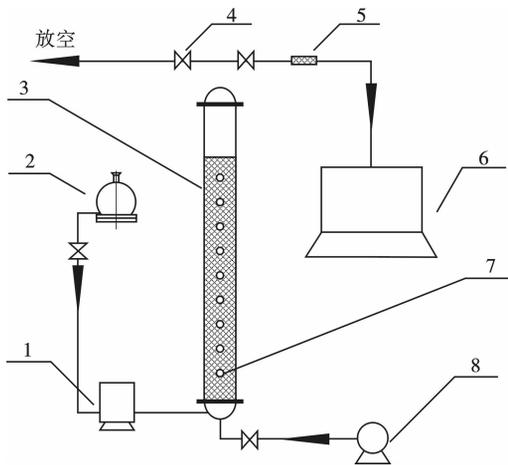


图 1 实验装置简图

Figure 1 Experimental apparatus of air sparging

1 蠕动泵 2 磁力搅拌器 3 柱体 4 调节阀门 5 干燥器
6 气相色谱 7 取样口(1#—9#) 8 曝气泵

柱底部加入到介质中,直至饱和。将土柱密封,静置平衡 2d 后,由底部按一定流量吹入空气。

1.2 实验材料及测试方法

实验采用高温灭菌石英砂来模拟地下饱和土壤,

表 1 实验所用砂土的物性参数

Table 1 Properties of sands used in the experiment

| 砂土种类 | 细砂掺混质量比 | 水力传导系数 | 渗透率 | 表观密度 | 堆积孔隙率 |
|------------|---------|---------------------|------------------------|-------------------------|--------------|
| | w | $K, m \cdot s^{-1}$ | k, m^2 | $\rho, kg \cdot m^{-3}$ | $\varphi, -$ |
| 20~40 目粗砂 | 0 | 0.001 6 | 1.95×10^{-10} | 1.605 | 0.336 |
| 掺混砂* | 50% | 0.000 25 | 3.04×10^{-11} | 1.636 | 0.403 |
| 80~100 目细砂 | 100% | 0.000 1 | 1.53×10^{-11} | 1.528 | 0.386 |

注:*为 50% 细砂 + 50% 粗砂(重量比)。

这种现象主要是由于空气在不同渗透率的多孔介质中的流动方式不同造成的^[8]。在粗砂和掺混砂中空气是以鼓泡的方式流动,这种流动方式可以获得较高的空气饱和度,整个曝气过程中形成一个广阔的空气孔道网,与细砂相比,污染物扩散路线的长度明显

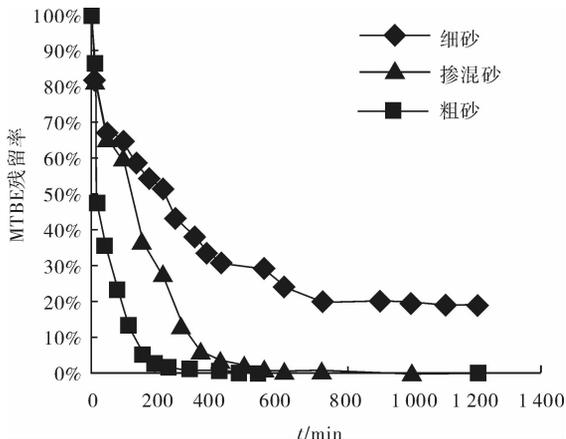


图 2 不同渗透率下 MTBE 去除效果

Figure 2 Effects of soil penetrability on MTBE removal

消除生物降解的影响。由土壤渗透仪测得砂土的物性参数如表 1 所示。

本实验主要对土壤水相中的 MTBE 进行浓度监测,用 $1 \mu L$ 气密性无死体积微量进样器由侧取样口取样,送到气相色谱仪分析。气相色谱仪为美国 PE 公司的 AutoSystem XL 型, FID 检测器和 PE-FFAP 型标准毛细柱。实验色谱条件为:汽化室 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱温 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒定,检测器温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 空气流量 $460 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, H_2 流量 $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气 (N_2) 流量 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比为 10:1。

2 结果与讨论

2.1 介质渗透率的影响

在文献 [7] 研究过的最佳曝气流量 $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 下,选用 3 种不同粒径的石英砂来研究渗透率对 AS 去除 MTBE 效果的影响。图 2 所示为不同渗透率下 MTBE 的去除效率与时间的关系。在粗砂中,经过 520 min MTBE 被完全去除,但是在细砂中,曝气 800 min 以后,还有大约 20% 的 MTBE 残留。

缩短,从而使 MTBE 更容易挥发。而在细砂中空气则以微通道的方式流动,使得空气饱和度较低,整个曝气过程中只形成少量的空气通道。大量的 MTBE 与空气不能直接接触,而是通过扩散向空气孔道移动,扩散速度限制了污染物的去除效率。

2.2 不同曝气机制的影响

分别选用 20~40 目的粗砂和 80~100 目的细砂在 $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的曝气量下,研究 3 种曝气机制下 MTBE 的去除效果。3 种曝气机制分别为:连续曝气,100 min 周期(曝气 50 min 停气 50 min)脉冲曝气,300 min 周期(曝气 150 min 停气 150 min)脉冲曝气。

图 3 所示为粗砂中 3 种不同曝气机制下, MTBE 的残留率与去除时间的关系。3 种操作条件下的去除效率基本相同,但是脉冲曝气延长了操作时间。

粗砂中,由于在曝气初始阶段已经形成了广阔的空气孔道网,因此极大地提高了 MTBE 的挥发率,缩短了污染物在介质中的扩散距离,也增强了对流、分

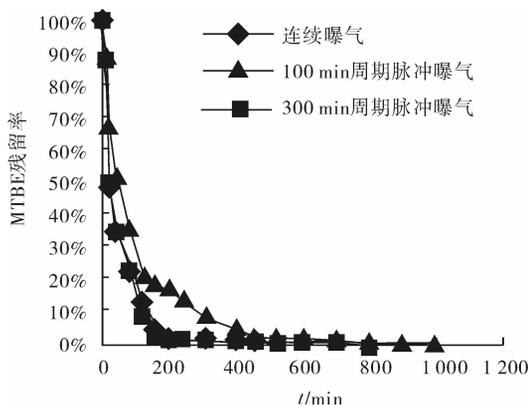


图3 粗砂中不同曝气机制的影响

Figure 3 Effects of pulse air injection in coarse sand on MTBE removal

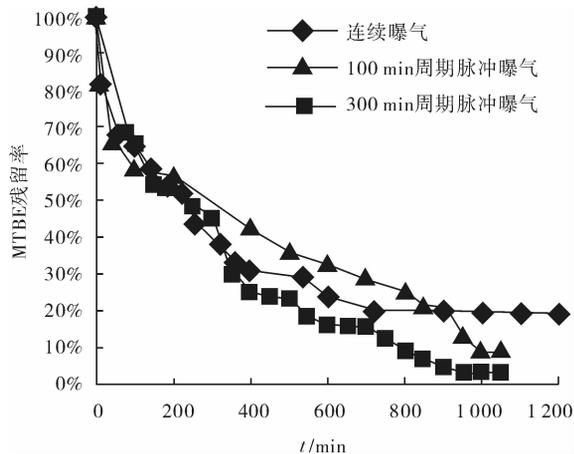


图4 细砂中不同曝气机制的影响

Figure 4 Effect of pulse air injection in fine sand

散和溶解的作用。同时,连续曝气没有停气间歇,其去除时间比脉冲曝气所需要的时间短。所以在粗砂中脉冲曝气是没有必要的。

图4所示为细砂中3种不同曝气机制下,MTBE的残留率与去除时间的关系。在曝气初期,3条曲线是非常接近的,在实验的后半段,脉冲曝气可以明显增加MTBE的去除效率,改善了连续曝气中的拖尾现象,使得MTBE的去除率达到95%。

在细砂中由于介质的渗透率较低,因而需要较高的进气压力,所以在粗砂中高挥发率、短扩散距离以及高强度混和等现象在细砂中很难出现。通过脉冲曝气可以改变微通道在土壤剖面中的位置,使得因为扩散距离比较远而没有去除的MTBE,可能在新生成的空气孔道处挥发,从而提高了MTBE的去除效率。

3 结论

(1) MTBE由水相向空气孔道中气相的挥发是主要的传质机理,但在空气不能达到的地下水区域,污染物的去除是通过多孔介质体系中的扩散和弥散来实现的,因此,介质的渗透率越大,MTBE的去除效率越高,在低渗透率介质中产生严重的“拖尾”现象。

(2) 在高渗透率介质中,脉冲曝气与连续曝气二者的去除效果基本一致,在低渗透率介质中,脉冲曝气可以明显改善连续曝气中存在的“拖尾”现象。

参考文献:

- [1] 张英. 地下水曝气处理有机物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [2] Semer R, Reddy K R. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 57: 209 - 230.
- [3] Cristin L. Bruce. Performance expectations for in situ air sparging systems [submitted for degree of doctor] Arizona state university, 2001.
- [4] US Environmental Protection Agency (EPA) (1997). Drinking water advisory: consumer acceptability advice and health effects analysis on Methyl Tertiary - Butyl Ether (MTBE). December, EPA - 822 - F - 97 - 009, ODW 4304, Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology Office of Water US EPA. Available at: <http://www.epa.gov/oust/mtbe/index.htm>.
- [5] Marcia Morales, Elia Velazquez, Janet Jan, Sergio Revah, Uriel Gonzalez, Elias Razo - Flores. Methyl tert - butyl ether biodegradation by microbial consortia obtained from soil samples of gasoline - polluted sites in Mexico[J]. *Biotechnology Letters*, 2004 26: 269 - 275.
- [6] Squillace P J, Pankow J F, Korte N E and Zogorski J S. Environmental behavior and fate of methyl tertiary - butyl ether[J]. *Water Online Newsletter by Ian Lisk*, 1998, 2(11): 2, Thursday.
- [7] 郑艳梅, 王战强, 等. 地下水曝气法处理饱和土壤和地下水中的甲基叔丁基醚(MTBE)[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6): 1200 - 1202
- [8] Reddy K R, Adams J A. Effect of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2001, March: 234 - 247.