

2D-Box Study on Effects of Media Heterogeneity on Remediation of TCE by Steam Enhanced Extraction*

Ning Wang, Sheng Peng, Jiajun Chen[#]

Key Laboratory for Water and Sediment Sciences of Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing
Email: [#]jeffchen@bnu.edu.cn

Received: Mar. 4th, 2013; revised: Mar. 30th, 2013; accepted: Apr. 9th, 2013

Copyright © 2013 Ning Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Steam Enhanced Extraction is a newly developed and promising soil remediation technique for non-aqueous phase liquids (NAPLs) in vadose zone. Mixture of steam and air is injected into the contaminated soil to promote the volatilization of the pollutants. The remediation is a process of NAPLs transformation in unsaturated porous media under artificial engineering condition. Removal process and efficiency may be greatly impacted by medium heterogeneity. In this study, trichloroethylene (TCE) removal using Steam Enhanced Extraction was carried out in a 2-dimensional sandbox with three different layered sand structures under unsaturated conditions. Three kinds of sands (coarse, fine and silt) were used to simulate heterogeneous media. The results show that SEE perfectly improves “tailing” effect compared to soil vapor extraction (SVE). And the removal ratios from the three experiments in 100 minutes are 89.5%, 88.2% and 85.2%. Meanwhile, there were by-passing flows when gas through the coarse sand and fine sand area, which affected the total removal ratio and process. The layered structure with finer sand, in which the steam and air convection was faster, resulted in faster removal rate and larger removal ratio compared to that with clay sand. In the experiments packed with finer or clay sand, a small amount of NAPL phase TCE was cumulated, which also reduced the total remove ratio.

Keywords: Steam Enhanced Extraction; TCE; Soil Heterogeneity; 2-D Sand Box

介质非均质性对蒸汽强化 SVE 法修复 TCE 污染影响的二维土箱模拟研究*

王 宁, 彭 胜, 陈家军[#]

北京师范大学环境学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京
Email: [#]jeffchen@bnu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 3 月 4 日; 修回日期: 2013 年 3 月 30 日; 录用日期: 2013 年 4 月 9 日

摘 要: 蒸汽强化 SVE 法(Steam Enhanced Extraction)是一个新近发展起来的并具有较好应用前景的土壤包气带非水相液体(NAPLs)污染修复方法,是把蒸汽和空气的混合气体注入污染土壤促进污染物的挥发,利用气流将土壤中污染物带出的技术。其实质是在人为施加的工程条件下非饱和多孔介质中 NAPLs 的运移转化过程。介质非均匀性影响着 NAPLs 去除过程,对 NAPLs 去除效率存在一定的影响。本研究选取三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)为典型污染物,采用不同质地的石英砂(粗砂、细砂和粉砂)模拟介质非均匀性,通过二维土箱气体模拟实验,分析介质非均质性对蒸汽强化气体抽提修复中 TCE 去除效率和去除过程的影响。结果表明:蒸汽强化 SVE 法较好的改进了 SVE 法去除过程中的“拖尾”现象。粗砂实验、细砂实验、粉砂实验的去除率分别为 89.5%、

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40902072)。

[#]通信作者。

88.2%、85.2%，受介质非均质的影响，细砂、粉砂区域的气体通透性降低，气体流经该区域出现“绕流”现象，从而减少了 TCE 随空气的去除量。同时介质非均质性影响实验进程中热量的传递，使热在非均质砂土中前进不均匀，进而影响 TCE 的去除过程，降低其去除效率。在细砂实验和粉砂实验里，均出现污染羽积累与下渗的现象，进一步降低了 TCE 去除效率。

关键词：蒸汽强化 SVE 法；三氯乙烯；土壤非均质性；二维土箱模拟

1. 引言

化工液体产品，好多为有机化学物质，为非水相液体(NAPLs, Non-Aqueous Phase Liquids)，其储存、运输等泄漏事故将导致土壤和地下水中的污染对生态及人体健康产生危害，这类污染问题日益受到广泛关注，对 NAPLs 的去除研究也受到越来越多的重视。

土壤气体抽提(Soil Vapor Extraction, SVE)是始于 20 世纪 80 年代中后期的一种土壤原位修复技术，最早于 1984 年由美国 Terravac 公司研究成功并获得专利权，是去除土壤中挥发性有机污染物(VOCs)和半挥发性有机物(SVOCs)的经济、有效方法^[1]。SVE 法去除 NAPLs 的实质是人为施加的工程条件下 NAPLs 在非饱和和多孔介质中的运移转化过程，这个过程机理及其影响因素决定了最终去除效率。在非饱和带中，NAPLs 通常分布在四个相中，即吸附在土壤固体颗粒表面、溶解于水相中、以挥发态存在于气相中、以及单独的 NAPL 相，在这些相之间存在相间传质过程。因此相间传质过程也包含四个：吸附解吸(固相 - 水相)、蒸发或冷凝(气相 - 水相)、溶解(水相 - NAPL 相)、挥发(气相 - NAPL 相)^[2]。在 SVE 去除 NAPLs 的实验或实践中，通常会看到污染物去除率开始较高但随后却有一个较长的低去除率过程，即“拖尾”现象，这是由于 NAPLs 特性、形态与分布的复杂性及土壤非均质性引起的速率限制性相间传质过程^[3]。

蒸汽注射法(Steam Injection)是一个新近发展起来的并具有较好应用前景的土壤包气带 NAPLs 污染修复方法，已有一定的实验和模型研究基础。如 Udell 开展的一维实验研究，其结果表明，相对于 SVE 法，通常蒸汽注射法对多种污染物都可以达到较高的去除效率，具有更好的污染修复效果^[4]，这其中的原因在于以下几点：1) 蒸汽加热使 NAPLs 的挥发性增加从而提高了污染物向气相转化的速度；2) NAPLs 粘度减小从而使得其渗透率增大，在不能和气相直接接触

的区域运移速度加快；3) 在温度增高的条件下，可能的水解反应也能加速 NAPLs 的去除^[5,6]。

蒸汽注射法运用热蒸汽提高了介质的温度，提高了挥发性污染物的挥发性，从而提高了介质中对污染物的去除效率，但蒸汽注射法也有其自身的缺点，即在某些情况下会发生 DNAPLs 的垂向向下流动，会造成污染物在垂向上的扩散，从而进一步污染地下水，因而这种运动对污染治理是不利的^[7]。

蒸汽强化 SVE 法(Steam Enhanced Extraction)是一个新近发展起来的并具有较好应用前景的土壤包气带非水相液体(NAPLs)污染修复方法，是把蒸汽和空气的混合气体注入污染土壤促进污染物的挥发，利用气流将土壤中污染物带出的技术。由于 SVE 方法在非饱和带 NAPLs 去除应用的普遍性和蒸汽注射法对其局限性的改善。蒸汽强化 SVE 法不仅具备 SVE 法的效率高、成本低、易操作等优点，而且混合注射可以减弱污染物向下渗的趋势^[8]。Schmidt 分析其原因有二：1) 在热峰前的区域，污染物会蒸发与空气达到平衡而去除，减少了热峰前污染物质积累量；2) 相对于蒸汽注射法，蒸汽强化 SVE 法中温度的变化梯度较缓，使污染物的冷凝区域变大，从而减少了热峰前冷凝的污染物量^[9]。

土壤类型是 SVE 工程设计中的一个重要参数，不同土壤有不同的物理化学性质，包括土壤通透性、有机质含量、土壤粒径、酸碱度、阳离子交换量等，而这些参数对污染物的去除时间和工程的运行费用有直接影响^[10]。当污染源泄漏 NAPLs 到土壤表层以后，受重力作用下渗污染土壤，而土壤的非均质性会影响其通透性、吸附性等参数，从而影响到介质中气体的流动通道，并使各相间的传质效率发生改变，如 NAPLs 和气相间的传质、NAPLs 和水相间的溶解过程、NAPLs 在水相中的扩散过程等都会因此不同，介质质地越均匀，限制性因素的影响就越小。在非均质

的介质中, 由于孔隙度大较易形成连续的通道, 因此气体会优先从孔隙度大的土层通过, 这会造成空气通道和热量传导通道的变化, 从而影响到相间转化速率、热量的传导和扩散速率, 而这些变化都会影响到最终的污染物去除效率。

为了研究介质非均质性对蒸汽强化 SVE 法去除效率的影响, 本研究将采用粗砂、细砂、粉砂的不同组合, 设置二维土箱气提模拟实验, 研究包气带介质非均质性对蒸汽强化 SVE 修复去除污染物的影响, 通过三次实验中污染砂土 TCE 的去除效率、去除过程的对比, 阐明介质非均匀性对蒸汽强化 SVE 法污染物去除过程和去除效率的影响。进一步理解蒸汽强化 SVE 法去除 NAPLs 的限制性因素及各种机理, 从而为提高实际工程运用的污染物去除效率提供理论依据。

2. 实验材料和方法

2.1. 实验材料与仪器

2.1.1. 土壤样品与试剂

由于实际土壤包气带中的微生物会降解 TCE。为减少干扰, 本研究采用石英砂来模拟包气带松散介质。实验中采用 3 种不同粒径的石英砂来模拟分片非均匀性松散介质, 石英砂物理性质见表 1。实验所用

Table 1. Basic physiochemical properties of the porous media
表 1. 实验所用石英砂的物理性质

数量质量	粗砂	细砂	粉砂
目数	10~20	20~40	>100
粒径(mm)	0.83~1.7	0.38~0.83	<0.15
颗粒密度 (g/cm ³)	2.56	2.61	2.44
饱和导水率 (cm/s)	0.22	0.14	0.05

Table 2. Basic physiochemical properties of NAPL used in the experiments
表 2. 实验所用 NAPL 的理化性质

化学式	C ₂ HCl ₃
分子量	131.4
密度(20℃)(g/cm ³)	1.46
饱和蒸汽压(20℃)(kPa)	7.16
沸点(℃)	86.7
水溶解度 20℃(mol/mol)	2.34E-06

分析纯三氯乙烯由北京国药化工厂生产, 物理化学性质见表 2。

2.1.2. 主要仪器

气相色谱仪(安捷伦 7890A), 转子流量计(苏州化工仪表厂, HQK200), 蒸汽发生器(上海华征热能设备有限公司), 巡检温度记录仪(北京世平东创仪器厂)。

2.2. 实验装置

实验装置流程图如图 1 所示, 由气体发生区、土箱反应区、收集处理区组成。用二维土箱模拟污染土壤的气提处理。在进口端, 空气由压缩空气罐连接压力控制阀提供, 蒸汽由蒸汽发生器提供, 通过转子流量计来控制 and 监测流量。土箱尺寸, 长 × 宽 × 高为 50 × 40 × 5 cm, 在土箱内部插入 Pt-100 热电偶阵列以记录土箱里温度的变化过程。在出口端设有温度和气相浓度采样口。然后连接到冷凝器用以分离 NAPL、水蒸汽和冷凝水, 剩余气体通过活性炭后排出。

2.3. 实验方法

在土箱的中部填入不同类型的石英砂, 部分石英砂受到 TCE 污染, 如图 2 所示。将三种石英砂按图 2 的填充方式加入土箱, 红色框内为受 TCE 污染的砂土, 其中实验一的污染区域为均一的粗砂, 实验二的污染区域为细砂, 实验三的污染区域为粉砂。污染区域的外部填充粗砂。三次实验中二维土箱中具有相同的污染物浓度, 污染区域加入 TCE 量为 43,860 mg。均匀填入砂土, 确保相同区域砂土的基本理化性质相同, 填充后土箱各区域的砂土基本物理性质见表 3。

控制三次实验的蒸汽、空气流量, 蒸汽流量均为 0.25 kg/h, 空气流量为 60 L/h, 对二维土箱通气, 进行蒸汽空气混合气体抽提模拟修复实验。实验过程中, 每隔 5 min 在土箱末端采样监测气体中 TCE 的浓度, 用温度记录仪记录土箱内 20 个监测点以及土箱入口端、出口端的温度实时数据。实验完成后, 拆开土箱, 采用正己烷萃取 - 气相色谱法^[1], 布点采样测定其土箱内各处砂土的剩余 TCE 浓度, 进行质量平衡分析, 经监测统计, 实验一、实验二、实验三 TCE 回收率分别为 87.4%、89.8%、91.3%。

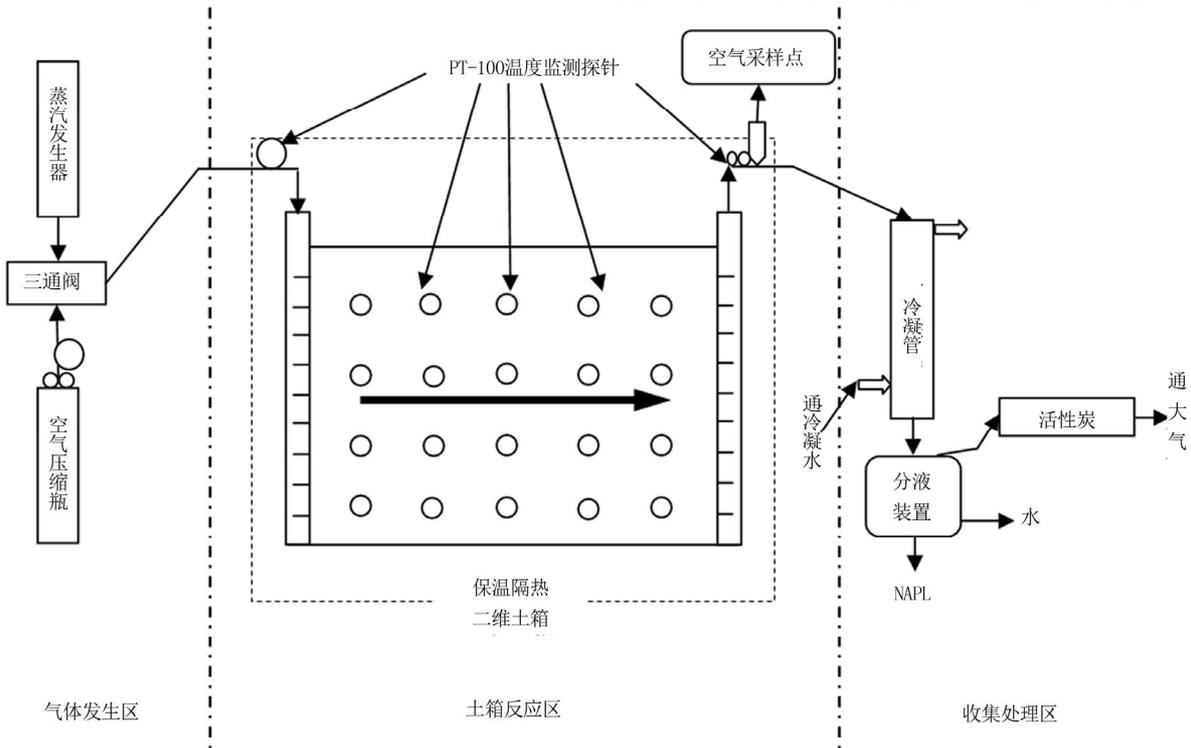


Figure 1. Schematic of 2D sandbox and experimental setup
图 1. 二维土箱及模拟实验流程图

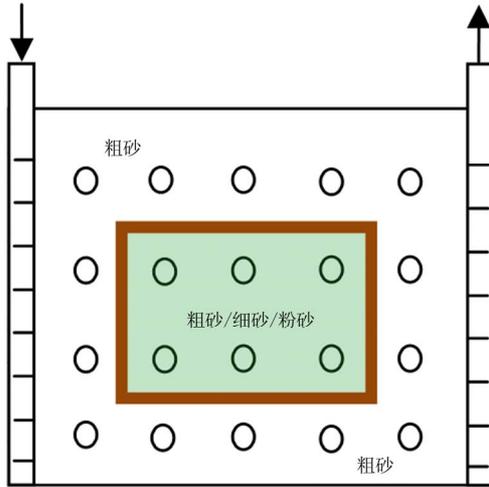


Figure 2. Schematic of layered sand structure and contaminated areas (marked in brown) in the three experiments
图 2. 三次实验二维土箱填充方式(棕色框内灰色填充区为污染区)

Table 3. Basic physical properties of different areas in experiment 1, 2 and 3
表 3. 三次实验土箱各区域的砂土基本物理性质

数量质量	粗砂区域	细砂区域	粉砂区域
干容重(g/cm ³)	1.6	1.8	1.8
孔隙率	0.38	0.31	0.26
含水率(cm ³ /cm ³)	0.02	0.04	0.04

2.4. 测试方法

实验进行过程中，在土箱末端，每隔 5 min，用气密性注射器取 0.2 mL 气体，迅速注到 GC 中用 FID 测定浓度。本实验所用测试条件为：色谱柱为 DB-5 毛细柱(内径 0.25 mm，长度 30 m，膜厚 0.25 μm)，进样口温度是 180℃，分流比为 1:20；柱温设定为 90℃ 恒温；载气使用高纯氮气，流量为 3 mL/min；FID 温度设定为 200℃。TCE 的保留时间是 0.9 min。

3. 结果与分析

3.1. 实验整体去除效率

三次实验 TCE 的总去除量和去除效率见表 4。实验一的 TCE 总去除率大于实验二和实验三，且实验一的 TCE 去除速率大于实验二、实验三。具体是：当三次实验均运行到 100 min 时，其中实验一 TCE 总去除率为 89.5%，实验二 TCE 总去除率为 88.2%，实验三 TCE 总去除率为 85.2%。当三次实验中 TCE 去除率达到 85.2%时，实验一需运行 86.3 min，实验二需运行 90.6 min，实验三需运行 100 min。

首先，由于细砂和粉砂的渗透率较粗砂低，当气

Table 4. Overall removal ratio in the three experiments
表 4. 三次实验总体去除效率

污染物去除参数	实验一	实验二	实验三
TCE 初始量(mg)	43,860	43,860	43,860
TCE 去除总量(mg)	39,239	38,679	37,388
实验进行 100 min, TCE 去除率	89.5%	88.2%	85.2%
去除率达到 85.2%所用时间(min)	86.3	90.6	100

体由渗透率较大的粗砂流经渗透率较低的细砂和粉砂时，气体会产生绕流现象。由于粉砂渗透率更低，实验过程中气体在通过粉砂区域时，产生的绕流现象更为明显，使得 TCE 在系统中的传质过程受到一定程度的限制，降低了由 NAPL 态转为气态的总量，从而降低了 TCE 的去除效率。

其次，由于颗粒越小，其比表面积越大，因此粉砂对于液态 TCE 的吸附作用更强，细砂颗粒对 TCE 有更强的吸附能力，从而降低了土箱中自由态的 TCE 含量，进而降低了由自由态转为挥发态的 TCE 总量，使得 TCE 的修复效率降低。

3.2. 末端气体中 TCE 浓度

土箱模拟实验中每隔 5 分钟测定二维土箱出口端气体中 TCE 的浓度，三次实验在 100 分钟内出口端气体中 TCE 浓度变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出，蒸汽强化 SVE 法修复过程可分为三个阶段，污染物去除率总体趋势为先减小后增加，最后随着 TCE 的去除，出口端的浓度逐渐降低，具体是：

SVE 阶段：在实验进行 0~15 min 内，三次实验去除的 TCE 浓度呈现下降的趋势，由于 15 min 内，蒸汽尚未到达污染区域，在此段时间内通气相当于 SVE 法，随着时间增加，由于空气流量较大，在开始阶段污染物去除效率(或速率)较高，随后出现下降趋势，可见介质非均质性限制了相间传质过程，实验二、实验三中 TCE 浓度下降更为明显，出现了明显的拖尾现象。

蒸汽强化阶段：在实验进行 15~50 min 内，三次实验去除的 TCE 浓度稳定在 350~450 mg·L⁻¹，土箱出口端温度为室温 20.2℃，TCE 浓度均接近该温度下空气饱和浓度，这说明随着蒸汽到达污染区域，蒸汽带来的热量使体系的温度升高，从而提高了相间转换速率，增加了相间转换总量，提高了 TCE 去除效率，表

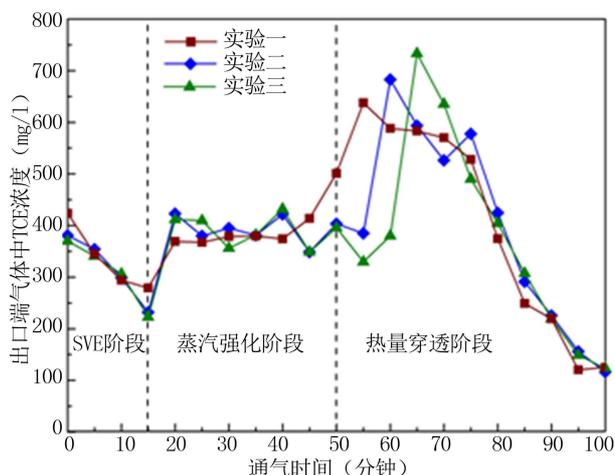


Figure 3. Measured TCE concentration of the gas sample collected at the outlet of 3 experiments
图 3. 三次实验土箱末端 TCE 气相中的浓度对比

明蒸汽强化有效改善了 SVE 法后期出现的“拖尾”现象。

热量穿透阶段：由于介质非均质性使热量传递的速度不一样，三次实验热量穿透土箱所用的时间不一样。在实验一进行 50 min，实验二 55 min，实验三 60 min，三次实验土箱末端气体中气态 TCE 浓度均开始逐渐升高，这是由于随着热传导穿透土箱，土箱末端空气温度的升高导致空气 TCE 最大容量升高，气相中 TCE 升高，但随着实验的进行，剩余污染物减少，末端空气中 TCE 浓度逐渐降低。

土箱末端气相中收集到的 TCE 总量随通气时间的变化如图 4 所示。由图 4 看出，三次实验对 TCE 去除率均保持一定的水平。在 0~50 min，三次实验去除 TCE 的平均速率差别较小，其中实验一为 373 mg/min，实验二为 364 mg/min，实验三为 360 mg/min。在通气 50 min 内，去除速率保持稳定；50~100 min，由于末端空气温度升高，TCE 去除速率升高，后随着污染物量减少而降低。这说明，三次实验过程中均保持稳定的去除速率，蒸汽的强化作用较好的改善了 SVE 法“拖尾”现象。

3.3. TCE 的去除过程

图 5 是三次实验在进行 15 min、30 min、50 min 时的温度等值线图，可以看出，实验一中热量的传输是竖直均匀的向前推移的，而实验二、实验三，在污染区域热的传输前进较慢，周围粗砂区域前进较快。

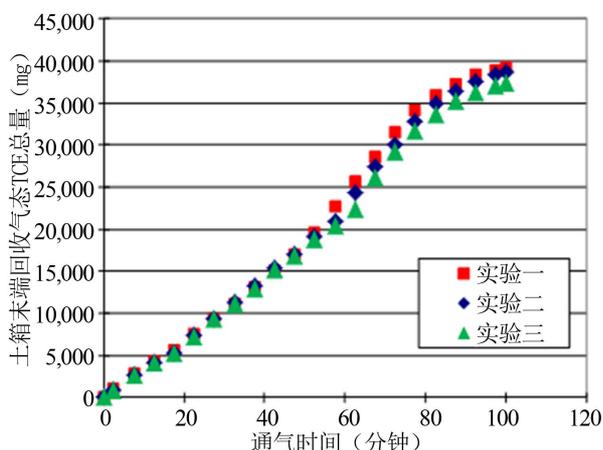


Figure 4. Total removed TCE in vapor phase of 3 experiments
图 4. 三次实验土箱末端回收 TCE 总量

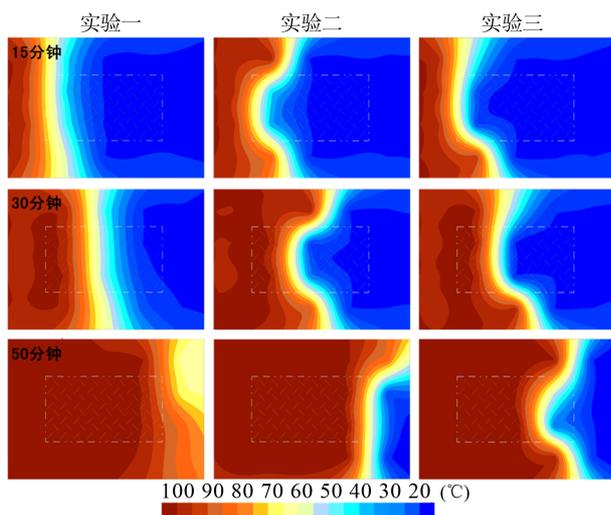


Figure 5. Temperature contour maps at the selected times (15, 30 and 50 min) for 3 experiments.
图 5. 实验进行 15、30、50 分钟时三次实验土箱温度等值线(图中虚线框内为污染区域)

当空气和蒸汽的混合气体通入二维土箱之后，热量的传递首先以气体对流交换为主，即由空气、蒸汽的混合气体与土箱内的空气对流传热，达到局部平衡之后，热传导再以扩散方式加热砂土。

三种砂土的饱和导水率之比，粗砂:细砂:粉砂 = 4.4:2.8:1，气体在三种砂土中通透性粗砂 > 细砂 > 粉砂，当气体流经粗砂和细砂时，气体在粗砂区域和细砂区域的流量分配不一样，粗砂区域的气体流量较大，而细砂区域气体流量较少。同时在粗砂区域内孔隙较易形成连续的通道，气体会优先从粗砂通过，在细砂或粉砂区域，由于孔隙较小，渗透性较低，对 TCE 传输存在阻滞，蒸汽和空气的混合气体在流经时会形

成绕流现象，因此受介质非均质的影响，热量在污染区域的传递比粗砂区域慢。

温度上升，可以加快液态 TCE 的挥发，加速 TCE 由 NAPL 向气态的转换。由于实验二和实验三温度上升相对缓慢，污染区域内 TCE 由 NAPL 态转化为气态的总量比实验一少，TCE 去除效率降低。

在温度峰前面的砂土内，由于温度的降低，TCE 存在冷凝积累现象，随着积累的液态 TCE 量的增加，当其自身重力大于土壤毛细管力时，会发生下渗现象，这对土壤修复是不利的。本实验中，热穿透土箱所用的时间，即土箱内各处均升温至 100℃，实验一需要 55 分钟，实验二需要 65 分钟，实验三则需要 70 分钟。实验一热穿透最快，因而温度峰前液态 TCE 积累更少，实验中发现实验二污染区域的右下角边缘、实验三污染区域的内部发现污染羽积累现象，表明非均质的会影响气流传输，从而降低污染物去除效率，增大热穿透土箱所用时间，更容易发生污染羽下渗现象。

4. 结论

1) 本实验中，蒸汽空气混合注射到二维土箱中去除污染砂土中的 TCE，末端气体浓度先降低后升高稳定在一定水平，当热传导穿透土箱之后，随着末端气体温度的升高，末端 TCE 浓度急剧升高，之后随着 TCE 逐渐被去除，末端 TCE 浓度降低。由于蒸汽的强化，三次实验 TCE 去除速率均较高，且去除速率随时间保持稳定。这说明蒸汽强化 SVE 法较好地改善了 SVE 的“拖尾”现象，提高了 TCE 去除效率；

2) 三次实验的 TCE 去除率分别为 89.5%、88.2%、85.2%，实验二、实验三由于介质非均质性的影响，去除率降低，且实验三去除率小于实验二的去除率，这是由于实验三污染区域为粉砂，粉砂的吸附性更强、渗透性更差、气体通过量更少，减少了 TCE 随气体去除的总量；

3) 由于介质非均质性对热量的传递的影响，实验二、实验三温度峰前进不是均匀的竖线，污染区域温度升高比周围粗砂区域慢，由 NAPL 态转为气态的 TCE 量减少，去除率降低。另外，实验二、实验三出现污染羽积累现象，这表明非均质的会影响气流传输，从而降低污染物去除效率，增加热传导穿透时间，更容易发生污染羽积累下渗现象。

参考文献 (References)

- [1] USEPA. Treatment technologies for site cleanup. Annual Status Report, 12th Edition, 2007, EPA-542-R-07-012.
- [2] 刘少卿, 姜林, 黄喆等. 挥发及半挥发有机物污染场地蒸汽抽提修复技术原理与影响因素[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 825-833.
- [3] 殷甫祥, 张胜田, 赵欣等. 气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的实验研究[J]. 环境科学, 2011, 32(5): 1454-1461.
- [4] K. S. Udell, R. L. McCarter. Steam enhanced extraction of wood treatment chemicals from soils. Proceedings of First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, 1998, Batelle Press, Columbus, 121-126.
- [5] G. Heron, D. LaBrecque, D. Beadle and H. Sowers. Steam stripping/hydrous pyrolysis oxidation for in-situ remediation of a TCE DNAPL spill. Physical and Thermal Technologies, 2000: 149-156.
- [6] M. Kuhlman. Analysis of the steam injection at the Visalia Superfund Project with fully compositional nonisothermal finite difference simulations. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(1): 1-19.
- [7] S. F. Kaslusky, K. S. Udell. A theoretical model of air and steam co-injection to prevent the downward migration of DNAPLs during steam-enhanced extraction. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, 55(3-4): 213-232.
- [8] S. F. Kaslusky, K. S. Udell. Co-injection of air and steam for the prevention of the downward migration of DNAPLs during steam enhanced extraction: An experimental evaluation of optimum injection ratio predictions. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, 77(4): 325-347.
- [9] R. Schmidt, J. Gudbjerg, T. O. Sonnenborg and K. H. Jensen. Removal of NAPLs from the unsaturated zone using steam: prevention of downward migration by injecting mixtures of steam and air. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, 55(3-4): 233-260.
- [10] 刘少卿, 姜林, 姚珏君等. 土壤质地和湿度对 SVE 技术修复苯污染土壤的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1731-1735.
- [11] 杨宏斌, 童张法, 金朝晖等. 正己烷萃取-气相色谱法快速测定水中三氯乙烯[J]. 中国环境监测, 2008, 23(4): 37-39.