

doi:10.3799/dqkx.2011.077

表面活性剂强化空气扰动修复氯苯污染含水层

秦传玉¹, 赵勇胜^{2*}, 郑 菁²

1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林长春 130022

2. 吉林大学环境与资源学院, 吉林长春 130026

摘要: 通过一维砂柱实验研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对空气扰动技术(air sparging, AS)修复氯苯污染地下水的强化效果. 结果表明, SDBS的加入降低了地下水的表面张力, 减小了水气两相毛细压力, 从而提高了地下水中的空气饱和度. 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, 地下水空气中饱和度由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. 通过污染物的去除实验发现, SDBS的加入大大提高了氯苯的去除率, 且去除率的变化与空气饱和度的变化趋势基本相符. 因此, 表面活性剂的加入可以作为空气扰动技术一种十分有效的强化手段.

关键词: 表面活性剂强化; 空气扰动; 污染控制; 空气饱和度; 环境工程.

中图分类号: X13

文章编号: 1000-2383(2011)04-0761-04

收稿日期: 2010-10-15

Remediation of Chlorobenzene Polluted Aquifer by Surfactant-Enhanced Air Sparging

QIN Chuan-yu¹, ZHAO Yong-sheng^{2*}, ZHENG Wei²

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract: The strengthening effect of anionic surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) on air sparging (AS) was investigated using a series of one-dimensional column experiments. The results show that the addition of SDBS into groundwater lowered the groundwater surface tension, which in turn reduced the air entry capillary pressure. As a result, the air saturation in groundwater was increased accordingly. At the air injection rate of 100 mL/min, the surface tension reduction from 72.2 mN/m to 49.5 mN/m led to air saturation enhancement from 13.2% to 50.1%. As the surface tension further decreased, the air saturation no longer increased, but slightly reduced instead. Through the contaminant removal experiment, it was found that the addition of SDBS greatly increased the chlorobenzene removal efficiency, and the change trend of removal efficiency was almost the same to the change of air saturation. Thus, the addition of surfactant into groundwater can be an effective method to enhance air sparging.

Key words: surfactant-enhanced; air sparging; pollution control; air saturation; environmental engineering.

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最有效方法之一, 该技术将新鲜空气喷射进饱和土壤中, 由于气液间存在浓度差, 污染物通过挥发作用进入气相, 而后在浮力的作用下, 空气携带污染物逐步上升, 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(Waduge *et al.*, 2004). 同时, 喷入的空气还能为饱和土壤中的好氧生物提供足够的氧

气, 促进了污染物的生物降解(Semer and Reddy, 1998). 该技术具有低成本、易安装操作、设备用量少以及高效处理等特点, 在发达国家已广泛应用于场地修复中(Hall *et al.*, 2000; Johnston *et al.*, 2002). 然而, 通过实验室和场地研究发现, 传统的AS技术仍存在很多弊端: 当非水相液体污染物存在于低渗透性透镜体中时, 气流将很难进入透镜体直接与污染物接触, 限制了污染物的去除效果

基金项目: 国家高技术研究发展“863”计划项目(No. 2008AA06A410).

作者简介: 秦传玉(1981—), 男, 讲师, 主要从事水土环境污染控制与治理研究. * 通讯作者: 赵勇胜, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

(McCray and Falta, 1997);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(Ji *et al.*, 1993).表面活性剂强化空气扰动技术(surfactant-enhanced air sparging, SEAS)可以很好地解决上述弊端.表面活性剂使地下水的表面张力降低,从而使水气两相毛细压力减小,这也就意味着空气更容易驱替介质中的水,在介质中形成更多的孔道,提高了空气饱和度,因此污染物有更多的机会和空气接触,未和孔道直接接触的污染物向孔道的扩散距离也大大缩短,因此去除效果明显.

目前,国外学者对该技术有一定研究,国内尚无该方面报道.Reddy *et al.* (1999)对比了传统 AS 和注入表面活性剂泡沫在低曝气量下对甲苯的去除效果.结果表明,注入表面活性剂泡沫可以加快污染物的去除,但对最终去除率的影响不大;Zhang and Burns(2000)研究发现,加入表面活性剂可以提高地下水中的空气饱和度并减小气泡的大小,因此,气泡与水的接触面积大大增加;Kim and Annable(2006)通过二维砂槽实验研究了 SEAS 对甲苯的去除效果,结果表明,加入表面活性剂扩大了气流的影响区域,大大提高了污染物的去除效果.以上研究主要集中在传统 AS 和 SEAS 的效果对比上,而对不同表面活性剂浓度下污染物的去除效果以及相关机理研究还不多见,因此,本实验以氯苯为污染物,研究了不同 SDBS 浓度下,空气饱和度的变化以及污染物的去除效果,并确定最佳的表面张力值,为该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

本实验装置为一维有机玻璃柱,高 100 cm,直径 6.7 cm,侧面开有从下至上 1~7 号取样孔(图 1).在进行空气饱和度实验时,4 500 g 粒径为 0.25~0.5 mm 中砂从柱顶均匀装入柱中,装填高度为 81 cm.配置不同浓度的 SDBS 溶液从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 SDBS 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 SDBS 浓度以及曝气量下自由水面的上升高度,计算空气饱和度.在污染物去除实验中,将整个砂柱内完全填满粒径为 0.25~0.5 mm 的中砂,装填方式与空气饱

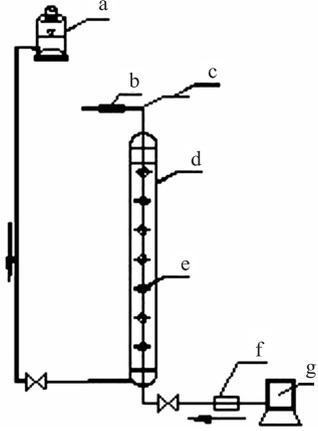


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

a. 待进溶液; b. 活性炭管; c. 气体取样孔; d. 柱体; e. 取样孔; f. 流量计; g. 曝气泵

表 1 实验用砂理化性质

Table 1 Properties of sands used in experiment

	粒径 (mm)	pH	TOC (%)	渗透系数 (m/s)	孔隙度	堆积密度 (g/cm ³)
中砂	0.25~0.5	6.96	0.1	4.8×10^{-4}	0.38	1.58

注:以上数据由吉林大学环境工程实验室提供.

和度实验相同.将配置好的含有不同浓度 SDBS 的氯苯溶液从柱底缓慢注入介质中,并由柱顶流出,直至砂柱吸附饱和,SDBS 以及氯苯浓度分布均匀.然后将柱内水位放低至 3 号取样孔,并开始曝气.通过各取样孔取样来分析污染物的去除情况.

1.2 实验条件

本实验选用粒径为 0.25~0.5 mm 的中砂来模拟地下水介质,其相关理化性质见表 1.

本实验主要对砂柱水相中的氯苯浓度进行检测.水样检测为从取样孔取 0.5 mL 样品,用 1 mL CS₂ 萃取,萃取样品进入气相色谱仪分析.气相色谱仪为日本岛津公司的 GC-2010, FID 检测器, HP-1 型毛细柱,柱长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 0.32 μm.色谱条件为:气化室温度 200 °C,初始温度 40 °C,程序升温至 60 °C,升温速率为 2 °C/min,检测器温度为 220 °C,空气流量为 400 mL/min,氢气流量为 43 mL/min,载气(N₂)流量为 3 mL/min,分流比为 5:1. pH 值的测量使用便携式 pH 计,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.

1.3 实验方案

毛细压力与饱和度的关系实验使用的装置参照 Sharma and Mohamed(2003)相关实验所用的装置.

表 2 空气饱和度实验参数

Table 2 Schedule of testing programm in air saturation experiment

表面活性剂	介质	浓度 (mg/L)	表面张力 (mN/m)	曝气量 (mL/min)
		0	72.2	
		150	59.0	
SDBS	中砂	250	54.6	6,16,40,100,160,
		350	49.5	400,833,1 667,
		500	45.2	2 500,3 333
		1 000	39.6	

所用介质以及装填方式均与上述砂柱相同。

在空气饱和度实验中,所用 SDBS 浓度及曝气量大小详见表 2. 在污染物去除实验中,所用曝气量为 100 mL/min,氯苯初始浓度为 150 mg/L,柱内溶液的表面张力分别为 70.5,63.7,50.4,44.1,29.8 mN/m.

2 结果与讨论

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(Corey, 1994; Fetter, 1999):

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

其中, θ 为接触角, r 是等效毛细水力半径.(1)式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(Brooks and Corey, 1966):

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

其中, S_m 为湿润相的束缚饱和度, h_d 为气流驱替水所要求的最小压力——阀压力.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.

从图 2 可知,随着表面张力的降低,曲线下移,即同一水饱和度时,表面张力越低,其对应的毛细压力水头值越小,空气驱替介质中的水越容易.由此可知,表面张力降低将导致气体在介质中的饱和度提高.

2.2 表面活性剂对空气饱和度的影响

由图 3 可知,在各表面张力下,空气饱和度随着曝气量的增加而增加,但增幅逐渐减缓.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大幅增加.当曝气量为

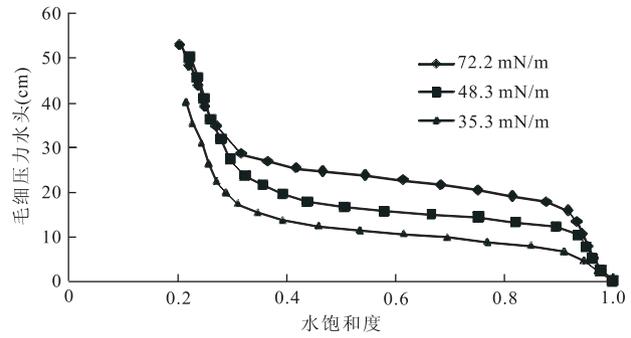


图 2 中砂中水气两相 S_w-h_c 关系

Fig. 2 Water retention curves in medium sand

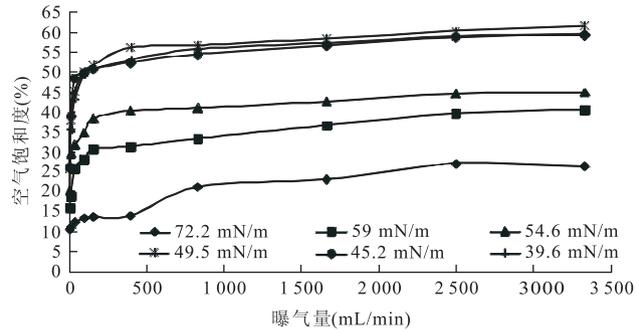


图 3 不同曝气量和 SDBS 浓度下空气饱和度的变化情况
Fig. 3 Air saturation at different air flow rates and SDBS concentration

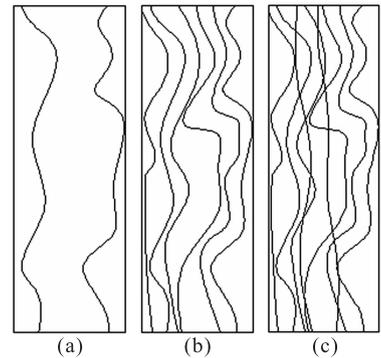


图 4 不同表面张力下介质中孔道分布示意

Fig. 4 A schematic diagram of channel distribution in medium sand at different surface tension

100 mL/min,地下水的表面张力由 72.2 mN/m 降至 49.5 mN/m 时,地下水空气中饱和度由 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.这主要是由于气流在粒径为 0.25~0.5 mm 的介质中是以孔道的形式运动的(Ji *et al.*, 1993).

图 4 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

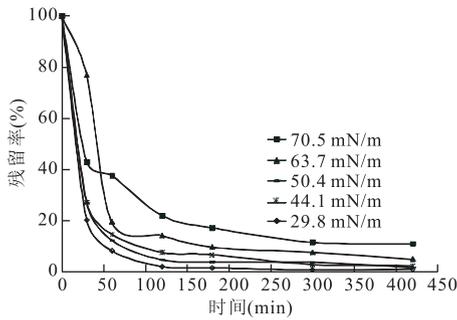


图 5 不同表面张力下氯苯的去除情况

Fig. 5 Chlorobenzene removal vs. time at different surface tension

流孔道的数量迅速增加(图 4a、4b)。因此,空气饱和度大幅提高,但随着表面张力的继续降低,孔道的数量仍继续增加,以至使许多孔道产生了交叉(图 4c),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。

2.3 SEAS 去除污染物的效果

图 5 为曝气量为 100 mL/min 时,不同表面张力下氯苯的去除情况。由图 5 可知,表面活性剂的加入大大提高了氯苯的去除速率和去除量。其中表面张力为 63.7 mN/m 时氯苯的去除速率在初始阶段相比未加表面活性剂时(70.5 mN/m)小,这主要是由于在不同表面张力下,空气的饱和度不同,因此,曝气后水面上升的高度也不一样。未加表面活性剂时,曝气后水面的高度在 4 号取样孔附近,而表面张力为 63.7 mN/m 时水面高度上升至 6 号取样孔,因此,其处理污染物量相对较多,导致初始阶段残留率较高。经过 420 min 的去除,可以发现,当表面张力小于 50 mN/m 后,氯苯去除率的提高已不太明显,这与空气饱和度的变化趋势基本相符。

3 结论

(1)表面活性剂的加入可以降低地下水的表面张力,减小水气两相毛细压力,从而提高地下水中的空气饱和度,使气流与污染物的接触面积增加;(2)地下水空气中饱和度随着表面张力的降低有大幅增加,但当表面张力降低至小于 50 mN/m 后,空气饱和度不再提高,反而有小幅下降;(3)SEAS 技术可以有效地提高污染物的去除速率与去除量。但当地下水表面张力降低至小于 50 mN/m 后,去除率的提高不太明显,其变化趋势与空气饱和度的变化趋势基本相符。

References

- Brooks, R. H., Corey, A. T., 1966. Properties of porous media affecting fluid flow. *Journal of the Irrigation and Drainage Division*, 92(IR2): 61-68.
- Corey, A. T., 1994. Mechanics of immiscible fluids in porous media. Water Resources Publications, Highland Ranch, Colorado.
- Fetter, C. W., 1999. Contaminant hydrology. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Hall, B. L., Lachmar, T. E., Dupont, R. R., 2000. Field monitoring and performance evaluation of an in situ air sparging system at a gasoline-contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*, 74(3): 165-186. doi:10.1016/S0304-3894(99)00189-2
- Ji, W., Dahmani, A., Ahlfeld, D. P., et al., 1993. Laboratory study of air sparging: air flow visualization. *Ground Water Monitoring Remediation*, 13(4): 115-126.
- Johnston, C. D., Rayner, J. L., Briegel, D., 2002. Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, western Australia. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59(1-2): 87-111. doi:10.1016/S0169-7722(02)00077-3
- Kim, H., Annable, M. D., 2006. Effect of surface tension reduction on VOC removal during surfactant-enhanced air sparging. *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst. Environ. Eng.*, 41(12): 2799-2811.
- McCray, J. E., Falta, R. W., 1997. Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination. *Ground Water*, 35(1): 99-110.
- Reddy, K. R., Semer, R., Adams, J. A., 1999. Air flow optimization and surfactant enhancement to remediate toluene-contaminated saturated soils using air sparging. *Environ. Manag. Health*, 10(1): 52-63. doi:10.1108/09566169910257239
- Semer, R., Reddy, K. R., 1998. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 57(1-3): 209-230.
- Sharma, R. S., Mohamed, M. H. A., 2003. An experimental investigation of LNAPL migration in an unsaturated/saturated sand. *Engineering Geology*, 70(3-4): 305-313.
- Waduge, W. A. P., Soga, K., Kawabata, J., 2004. Effect of NAPL entrapment conditions on air sparging remediation efficiency. *Journal of Hazardous Materials*, 110(1-3): 173-183. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.02.050
- Zhang, M., Burns, S. E., 2000. Surfactant effects on the transport of air bubbles in porous media. In: proceedings of Sessions of Geo-Denver 2000—Environmental Geotechnics. American Society of Civil Engineers, 121-131. doi:10.1061/40519(293)9