



文章栏目：土壤热修复技术应用专题

DOI 10.12030/j.cjee.201905119

中图分类号 X53

文献标识码 A

杨玉洁, 王春雨, 沙雪华, 等. 烃类污染土壤热强化气相抽提技术的脱附动力学[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2328-2335.

YANG Yujie, WANG Chunyu, SHA Xuehua, et al. Desorption kinetics of thermal enhanced soil vapor extraction technology used in hydrocarbon contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2328-2335.

## 烃类污染土壤热强化气相抽提技术的脱附动力学

杨玉洁<sup>1,2</sup>, 王春雨<sup>1,2</sup>, 沙雪华<sup>3</sup>, 宋明欣<sup>2</sup>, 桑义敏<sup>2</sup>, 朱玲<sup>2,\*</sup>

1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124

2. 北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617

3. 北京首创污泥处置技术有限公司, 北京 100044

第一作者: 杨玉洁(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 烃类污染土壤修复。E-mail: yangyujie96520@163.com

\*通信作者: 朱玲(1975—), 女, 博士, 教授。研究方向: 多相流分离。E-mail: zhuling75@bupt.edu.cn

**摘要** 为研究烃类污染土壤热脱净化效率的影响机制, 采用热强化气相抽提技术(soil vapor extraction, SVE)处理烃类污染土壤, 探讨了通气速率、抽提气中水蒸气的浓度(gas water content, GWC)、土壤含水量(soil water content, SWC)对热强化SVE处理效率的影响, 并采用LDF和Freundlich动力学方程对脱附处理过程进行了拟合。结果表明: 在120℃的条件下, 以通气速率80 mL·min<sup>-1</sup>、GWC 15%和SWC 10%为最优处理工艺, 气体在土壤空隙中间的传质速率加快, 能明显缩短热强化SVE的处理时间; 通气速率从40 mL·min<sup>-1</sup>提高到80 mL·min<sup>-1</sup>时, 处理时间从425 min缩短至350 min; GWC从0%增加到15%时, 处理时间从350 min缩短至105 min; GWC从15%增加到25%时, 处理时间从105 min延长到240 min; 当SWC为10%时, 热强化处理时间缩短至290 min; 当SWC从10%增加到15%时, 处理时间从290 min延长至390 min。通过分析可知, LDF方程适合简单条件下(通气速率)的拟合, 当通气速率为80 mL·min<sup>-1</sup>时, 偏差率为4%。Freundlich方程更适合复杂(土-水-气)体系下的拟合, GWC为15%时偏差率为3.8%, SWC为5%时偏差率为2.6%。以上结果可为开展热强化SVE处理烃类污染土壤研究提供参考。

**关键词** 烃类污染土壤; 热强化气相抽提技术; 脱附动力学; 处理时间

我国土壤污染已对土地资源可持续利用与农产品生态安全构成威胁, 因油田开采造成的严重石油烃类污染土地面积达 $1 \times 10^8 \text{ m}^2$ , 石油炼化业也使大量土地受到污染<sup>[1]</sup>。石油相关产业的废物管理不善, 会对地表径流产生二次污染, 影响废水灌溉和大气沉降, 同时对人类健康构成风险<sup>[2-5]</sup>。石油类污染物在进入土壤后, 除了造成环境污染, 还会改变土壤理化性质, 破坏土壤本底结构, 影响土壤通透性, 对周边生态环境造成严重的威胁<sup>[6-7]</sup>。其中有机污染物的降解是一个较为复杂的过程, 特别是那些不易挥发、高沸点的有机物<sup>[8-9]</sup>。最常见的烃类土壤修复方法包括原位热脱附技术、异位热脱附技术、生物修复和土壤蒸汽提取(SVE)。其中原位热修复热脱附效率高、可灵活运用, 便于土壤污染处理的工程操作和使用<sup>[10]</sup>。异位热脱附技术具有污染物去除率高、修复周期短、普适性强等显著优势<sup>[11]</sup>。生物修复成本低, 但是周期长, 可能需要数年才能完成。土壤蒸汽

收稿日期: 2019-05-22; 录用日期: 2019-07-02

基金项目: 北京市长城学者培养计划资助项目(CIT&TCD20190314); 大学生研究训练计划项目(2018J00161)

提取是利用真空泵产生负压, 驱使空气流经污染土壤的孔隙, 解吸并携带挥发性和半挥发性污染物, 从抽气井排出<sup>[12]</sup>。热强化技术是一种烃类污染土壤修复的重要手段<sup>[13]</sup>, 在运行过程中, 土壤温度、循环水温度、土壤湿度和污染物浓度等都会影响修复效率<sup>[14]</sup>。

现有烃类污染土壤修复的研究主要侧重于影响因素的对比<sup>[15-19]</sup>, 少有结合参数优化系统开展热强化脱附动力学的研究。卢中华等<sup>[19]</sup>发现, 在通风条件下, 土壤中有机污染物四氯化碳的去除过程符合一级反应动力学, 增大通风速率能提高土壤中有机污染物四氯化碳的去除率。YANG 等<sup>[20]</sup>研究了挥发性有机污染物甲苯在不同孔隙结构土壤中的吸附和脱附行为及动力学, 结果表明, 影响甲苯脱附速率的主要因素是污染土壤中的孔隙结构和体积。于颖等<sup>[18]</sup>对热强化气相抽提法修复半挥发性石油烃污染土壤的影响因素进行了深入研究, 并用热脱附动力学来描述土壤中的有机物的去除过程, 实验证明, 温度决定性地影响了石油烃污染土壤的修复效率, 污染土壤残留率与加热温度基本呈反比, 石油烃类土壤中的有机物去除过程符合 Elovich 和 Freundlich 热脱附动力学方程。王中婵<sup>[21]</sup>研究了烃类污染土壤中不同孔隙结构对有机污染物脱附动力学特性的影响, 实验发现烃类污染土壤孔隙结构越复杂, VOCs 脱附时间越短且脱附越完全。

本研究探讨了通气速率、抽提气中的水蒸气浓度以及含水量等因素对烃类污染土壤热脱附净化效率的影响机制, 通过高斯 (Gauss) 模型拟合抽提气中碳氢化合物 (hydrocarbon, HC) 浓度和热强化 SVE 处理时间的函数关系, 运用 LDF 和 Freundlich 方程对脱附过程进行了拟合, 计算动力学参数, 并研究了脱附动力学的适用范围, 所得参数优化和热强化脱附动力学的结果可为开展热强化 SVE 处理烃类污染土壤研究提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 模拟土样制备

选取未被污染的弱碱性、沙土型的潮土, 去除杂物烘干, 筛分 6~10 目, 与汽油混合均匀并密封放置 2 d, 制备 HC 总浓度为  $14\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的模拟污染土壤。根据实验要求, 在未污染土壤中加入不同体积的水分和汽油液体。土壤含油率的测定采用  $\text{CCl}_4$  萃取法, 通过总油脂/总石油烃红外分析仪测量。

### 1.2 热强化 SVE 处理实验

如图 1 所示, 热强化 SVE 实验装置由汽化炉、温度控制器、热强化 SVE 反应器和 VOCs 检测器等组成。整个过程发生的机理是, 通过在土壤中形成负压来抽提加热产生的污染气体<sup>[10]</sup>。由于土壤脱附气中含有一定浓度的 HC 组分, 从安全角度考虑, 选用惰性的氮气作为吹扫气体。

使用聚光 GC-3000-115 在线气相色谱分析仪连续测量抽提出气中 VOCs 的浓度, 以气体中 HC 浓度降到  $800\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时对应的时间  $t_{\text{exp}}$  为评价参数。气相色谱检测条件: FID 火焰温度  $\geq 130\ ^\circ\text{C}$ 、阀箱温度  $175\ ^\circ\text{C}$ 、柱箱温度  $80\ ^\circ\text{C}$ 、总压  $400\ \text{kPa}$  左右、样气压力  $101\ \text{kPa}$  左右。

在土量为  $80\ \text{mL}$  的实验条件下, 首先研究了通气速率 ( $40$ 、 $60$ 、 $80$  和  $100\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 对热强化 SVE 处理过程的影响, 发现抽提气体流量为  $80\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 土壤中有机污染物的脱附效率最高。因此, 在研究抽提气中水蒸气浓度 ( $0\%$ 、 $5\%$ 、 $15\%$ 、 $25\%$ ) 和土壤含水量 ( $0\%$ 、 $5\%$ 、 $10\%$ 、 $15\%$ ) 对土壤中

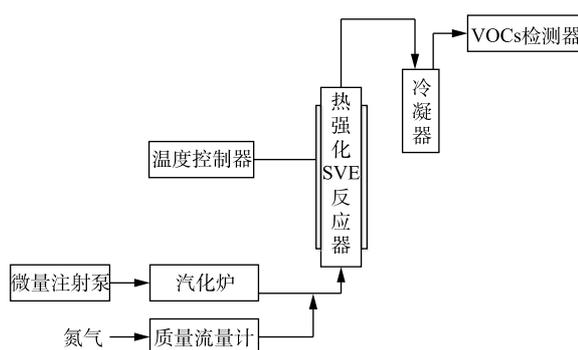


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Flow diagram of experimental device

有机污染物的脱除效率影响时, 选用  $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的抽提气体流量。通常, 在复合污染条件下, 温度使得各污染物有效态降低<sup>[22]</sup>。为避免水蒸气遇冷液化影响实验效果, 所有实验的加热温度均为  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 脱附过程动力学研究

本研究采用 Gauss 模型, 拟合抽提气中 HC 浓度  $C$  和热强化 SVE 处理时间  $t$  的函数关系, 拟合方法<sup>[23]</sup>如式 (1) 所示。

$$C_g = C_{g0} + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\left(\frac{t-t_c}{w}\right)^2} \quad (1)$$

式中:  $C_g$  为处理后抽提气中 HC 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_{g0}$  为原始状态下 HC 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $t$  为脱附时间,  $\text{min}$ ;  $t_c$  为抽提气中 HC 浓度达到最大值的脱附时间,  $\text{min}$ ;  $A$  和  $w$  为脱附动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

当  $t=t_c$  时, 浓度达到最大值  $C_{g,\text{max}}$ 。

$$C_{g,\text{max}} = C_0 + A / [w(\sqrt{\pi/2})] \quad (2)$$

式中:  $C_{g,\text{max}}$  为抽提气中 HC 浓度的最大值,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_0$  为初始浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

本研究侧重于  $C_{g,\text{max}}$  数值的计算, 并以  $C_{g,\text{max}}$  的值作为重要的评价标准。

脱附动力学是研究气态污染物分子在土壤中扩散行为的重要手段。在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  的处理条件下, 烃类组分热分解可能性很小, 可用线性驱动力 (LDF) 模型来计算土壤中有机污染物的脱附动力学, 该模型经常用来描述一系列气体/蒸气在炭吸附材料 (活性炭、炭分子筛和硅胶) 的吸附动力学<sup>[24]</sup>, 计算方法如式 (3) 所示。

$$\eta = M_t / M_e = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

式中:  $\eta$  为相对去除率;  $M_t$  为在时间  $t$  的脱附量,  $\text{mg}$ ;  $M_e$  为平衡脱附量,  $\text{mg}$ ;  $k$  为脱附动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

采用 Freundlich 动力学方程分析一系列反应机制的过程, 主要用于描述吸附能随表面饱和度的增加呈指数衰减的过程, 计算方法<sup>[14]</sup>如式 (4) 所示。

$$\ln C = A + B \ln t \quad (4)$$

式中:  $C$  为土壤中有机物的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $A$  和  $B$  为脱附动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 抽提气体流量对模拟污染土壤处理时间的影响

抽提气体流量对烃类污染土壤处理的影响见图 2 和表 1。图 2(a) 为脱附时间与脱附气体中 HC 浓度的实验拟合结果, 本研究将图 2(a) 中抽提气体浓度和时间的曲线进行积分处理, 得到脱附量  $M_t$  和  $M_e$  值。根据总石油烃红外分析仪所得处理后的土壤中总烃的浓度  $C_s$ , 计算热脱附的实际

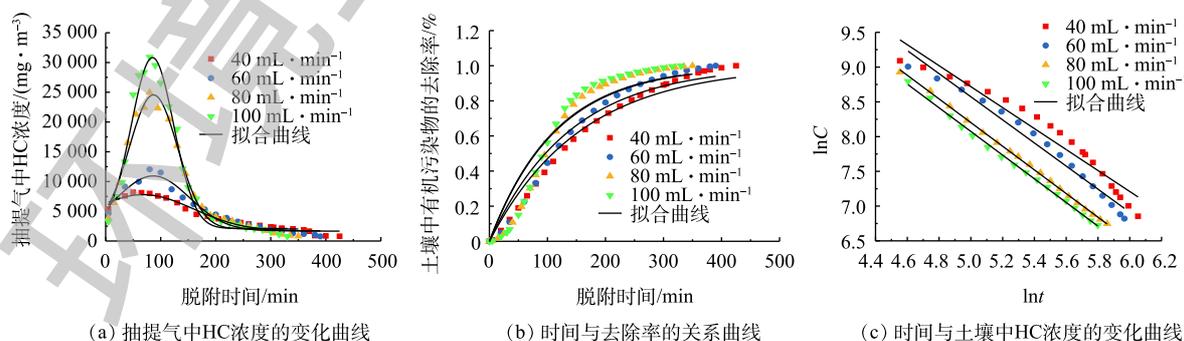


图 2 抽提气流量对模拟污染土壤处理过程的影响

Fig. 2 Effect of extraction gas flow on the processing of simulated contaminated soil

表 1 不同流量下拟合方程参数和实验值

Table 1 Parameters of the fitting equation and experimental results at different flow rates

气体流量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	高斯模型		实验结果				LDF			Freundlich			
	R <sup>2</sup>	C <sub>max</sub> / (mg·m <sup>-3</sup> )	C <sub>s</sub> / (mg·kg <sup>-1</sup> )	η <sub>exp</sub> / %	t <sub>exp</sub> / min	k/ min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	t <sub>sim1</sub> / min	偏差率/ %	拟合方程	R <sup>2</sup>	t <sub>sim2</sub> / min	偏差率/ %
40	0.957	7 785.50	948	93.2	425	0.006 35	0.977	423	-0.47	y=16.261-1.508 5x	0.942 7	510	20.0
60	0.946	10 938.62	916	93.4	380	0.007 20	0.969	377	-0.79	y=16.884-1.662 2x	0.976 3	417	9.7
80	0.979	24 568.87	852	93.9	350	0.008 68	0.941	336	-4.00	y=16.231-1.614 2x	0.995 3	356	1.7
100	0.978	28 840.87	832	94.1	330	0.008 82	0.918	321	-2.72	y=16.589-1.703 2x	0.998 0	373	-7.8

净化效率  $\eta_{\text{exp}}$ ; 根据 LDF 模型, 计算热强化 SVE 处理的理论所需时间  $t_{\text{sim}}$ 。结果见表 1 和图 2(b), Freundlich 方程拟合结果见图 2(c)。

由图 2(a) 可知, 抽提尾气中 HC 浓度随时间的变化曲线呈基本对称的抛物线, 但土壤中烃类组分的去除过程经过先快速、后慢速 2 个阶段, 在热脱附的后期, 出现拖尾的现象。这是因为土壤细粒表面存在自由能, 烃类组分可被其表面吸附<sup>[25-26]</sup>。气体抽提造成土壤下层吸附的有机物组分被吹扫脱附, 随气流流动并扩散到土壤上层, 由于表面自由能和分子间作用力等综合作用, 土壤上层再次吸附烃类组分, 造成土壤中的 VOCs 浓度相比于下层较高<sup>[14]</sup>, 且在土壤颗粒内部吸附的烃类组分脱附速率较慢, 因此, 污染物浓度呈现随着脱附时间的延长, 先增大, 后减小, 最后出现拖尾的趋势。此外, 在 40 mL·min<sup>-1</sup> 的实验条件下, 土壤处理后残留的烃类浓度 VOCs 最高, 为 948 mg·kg<sup>-1</sup>, 对比生态环境部 2018 年 8 月 1 日开始实施的《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》<sup>[27]</sup>, 虽然没有总烃的限值, 但其中挥发性有机物甲苯的筛选值和管制值均为 1 200 mg·kg<sup>-1</sup>。因此, 本研究重点以修复时间为评价价值, 当脱附气中 HC 浓度降低到 800 mg·m<sup>-3</sup> 时, 结束实验, 所用的时间即为 SVE 热修复所需时间。

图 2(b) 是脱附处理时间和土壤中有有机污染物去除率的关系曲线。在不同实验条件下, 土壤中有机物浓度的变化趋势基本一致, 经过 400 min 处理后, 土壤中有有机物去除率均超过 95%。随着抽提气体流量的增大, 脱附的气态烃类组分外扩散阻力减小, 传质速率加快。当抽提气体流速在 80 mL·min<sup>-1</sup> 和 100 mL·min<sup>-1</sup> 时, 在热强化脱附处理过程的前期, 土壤中有有机污染物的脱除速率高于其他气体流速条件下的结果。脱附曲线用 LDF 方程拟合后的结果见表 1, 计算所得动力学常数  $k$  由 0.006 35 增大至 0.008 82, 且流量大于 80 mL·min<sup>-1</sup> 后,  $k$  基本稳定, 这与马艳飞等<sup>[25]</sup> 使用动力学方程拟合土壤中污染物的去除过程所得的结论一致。同时, 当流量从 40 mL·min<sup>-1</sup> 提升至 100 mL·min<sup>-1</sup> 时, 处理时间  $t_{\text{exp}}$  由 425 min 缩短至 330 min, 抽提气中 HC 浓度峰值从 7 785.50 mg·m<sup>-3</sup> 增大到 28 840.87 mg·m<sup>-3</sup>。实验所需时间  $t_{\text{exp}}$  与 LDF 模拟拟合计算所需时间  $t_{\text{sim1}}$  基本一致, 由此可以看出, 在抽提气体流量单一因素影响条件下, 土壤中有有机污染物的去除过程符合 LDF 动力学方程模型。

由表 1 可知, Freundlich 方程拟合计算所得  $t_{\text{sim2}}$  与 LDF 拟合计算的结果相比, 偏差略大, 这与 Freundlich 方程更适用于拟合多因素反应过程相关。同时, 在 40 mL·min<sup>-1</sup> 和 60 mL·min<sup>-1</sup> 实验条件下, 偏差率分别为 20% 和 9.7%, 这与脱附处理初期脱附速率较慢有关。这主要是由于污染物总量相同, 单个土壤粒子所含的平均污染物浓度相对较低, 污染物在土壤中的迁移转化过程较慢, 故脱附速率比较缓慢<sup>[16]</sup>。

此外, 通气速率越大, 气体吹扫越快, 部分土壤粒子被吹扫迁移, 被气体夹带向出气口方向移动, 对土壤的修复起干扰作用<sup>[28]</sup>。在 80 mL·min<sup>-1</sup> 和 100 mL·min<sup>-1</sup> 处理条件下, 动力学常数  $k$  基本一致。因此, 在研究其他因素对土壤中有有机污染物的脱除效率影响时, 选用 80 mL·min<sup>-1</sup> 的抽提气体流量。

## 2.2 水蒸气浓度对模拟污染土壤处理时间的影响

水蒸气浓度 GWC 对烃类污染土壤处理的影响见图 3 和表 2。当抽提气体中没有水蒸气时, 烃

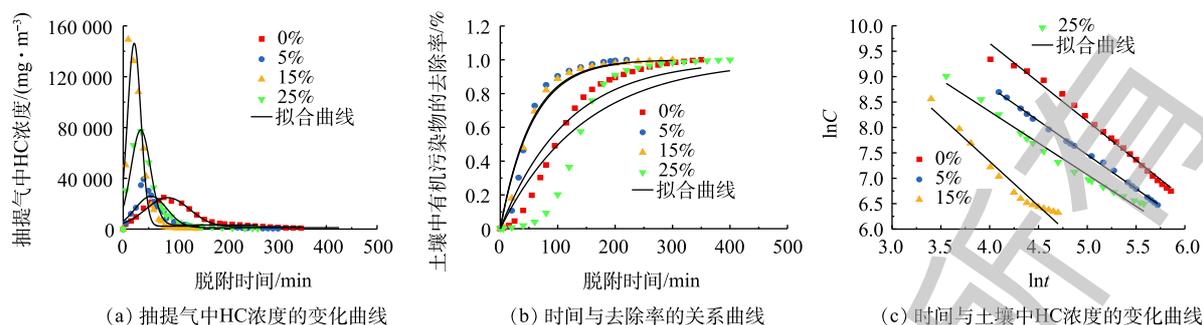


图3 抽提气中水蒸气浓度对模拟污染土壤处理过程的影响

Fig. 3 Effect of gas water content in extraction gas on the processing of simulated contaminated soil

表2 不同水蒸气浓度下拟合方程参数和实验值

Table 2 Parameters of the fitting equation and experimental results at different gas water contents

水蒸气 浓度/%	高斯模型		实验结果				LDF			Freundlich			
	$R^2$	$C_{max}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$C_s/$ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$\eta_{exp}/$ %	$t_{exp}/$ min	$k/$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$t_{sim1}/$ min	偏差率/ %	拟合方程	$R^2$	$t_{sim2}/$ min	偏差率/ %
0	0.979	24 568.87	852	93.9	350	0.008 68	0.941 00	336	-4.0	$y=16.231-1.614 2x$	0.995 3	356	1.7
5	0.936	33 624	738	94.3	312	0.033 19	0.931 12	258	-17.3	$y=13.115-1.209 3x$	0.987 2	291	-6.7
15	0.928	140 235.08	519	97.9	105	0.036 83	0.960 58	119	13.3	$y=14.351-1.755 x$	0.961 9	101	-3.8
25	0.979	74 671.29	647	95.4	240	0.021 42	0.974 48	196	-18.3	$y=13.288-1.243 4x$	0.983 9	267	11.3

类组分吸附于土壤颗粒上, 导致自身逸度值不高, 影响其在土壤孔隙空气中的整体挥发速率, 烃类污染物去除速率相对较低。在抽提气体中增加水蒸气后, 脱除效率明显提高, 当 GWC 为 15% 时, 处理时间从 350 min 缩短到 105 min, 且脱附气体中 HC 浓度峰值从 24 568.87  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  增加到 140 235.08  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时, 动力常数  $k$  值为 0.036 83, 是没有水蒸气条件下  $k$  值的 4.2 倍。这是因为水分子的极性强于烃类组分, 与土壤颗粒表面组分更易结合, 增加 GWC, 吸附态烃类组分更易释放出来, 且根据相平衡理论, 部分污染物会进入到水蒸气中, 随气体被带出土壤, 有机污染物的去除速率加快<sup>[18]</sup>。当 GWC 继续增加到 25% 时, 脱除速率减慢, 处理时间延长到 240 min, 水蒸气组分会占据土壤的孔道空隙, 减小土壤中气体流动通道体积, 降低土壤的通透性, 反而增加了有机污染物的脱附时间<sup>[15]</sup>。因此, 针对烃类污染土壤中有机污染物的去除率, 存在一个相对合理的水蒸气浓度 GWC 含量区间。

LDF 一级动力学方程是描述扩散机制控制的动力学过程, 涉及的主要机制单一且能量变化不大, 不适合描述颗粒表面和液体膜内的扩散。因此, 在抽提气中含有水蒸气的条件下, LDF 方程拟合所得的结果与实验结果偏差较大。当水蒸气浓度 GWC 提高到 15% 时, 实验时间和拟合计算所得时间的偏差绝对值达到 13.3%。由于 Freundlich 方程适用于多因素影响过程的拟合, 当抽提气中有水蒸气时, 水分会因汽化蒸发而存在对污染物的“汽提”作用<sup>[29]</sup>, 与有机污染组分之间距离减小, 水蒸气与有机污染组分之间存在相互作用。从 Freundlich 方程拟合结果可见, 当水蒸气浓度 GWC 为 15% 时, 拟合计算所需时间  $t_{sim1}$  与实际时间  $t_{exp}$  基本一致, 相对偏差绝对值为 3.8%, 拟合度更高。

### 2.3 土壤含水量对模拟污染土壤处理时间的影响

土壤含水量 SWC 对烃类污染土壤处理的影响见图 4 和表 3。土壤水分对土壤热化学性质影响明显<sup>[22]</sup>。SWC 影响有机物在土壤中的挥发速率、有效孔隙率和透气率, 从而影响原位热脱附效果<sup>[30]</sup>。当 SWC 增加到 5% 时, 处理时间从 350 min 缩短到 195 min。继续增加 SWC 到 10% 时, 脱附气体中 HC 浓度峰值从 24 568.87  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  剧增到 114 497.59  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 峰值出现时间是 35 min, 比 SWC 为

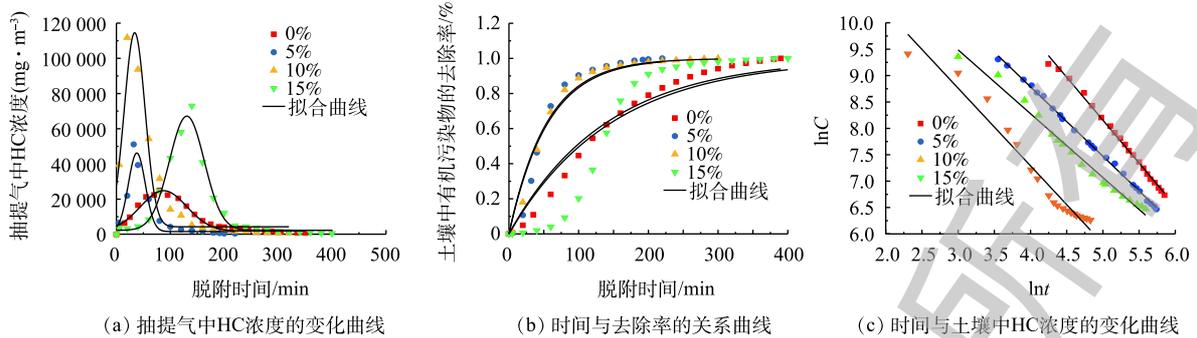


图 4 土壤含水量对模拟污染土壤处理过程的影响

Fig. 4 Effect of soil water content on the processing of simulated contaminated soil

表 3 土壤含水量拟合方程参数和实验值

Table 3 Parameters of the fitting equation and experimental results on different soil water content

土壤含水量/%	高斯模型		实验结果				LDF			Freundlich			
	$R^2$	$C_{max}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$C_s/$ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$\eta_{exp}/$ %	$t_{exp}/$ min	$k/$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$t_{sim1}/$ min	偏差率/ %	拟合方程	$R^2$	$t_{sim2}/$ min	偏差率/ %
0	0.979	24 568.87	852	93.9	350	0.008 68	0.941 0	336	-4	$y=16.231-1.614 2x$	0.995 3	356	1.7
5	0.948	46 362.86	646	96.9	195	0.017 92	0.959 3	180	-7.7	$y=11.648-0.946 1x$	0.941 5	200	2.6
10	0.862	114 497.59	782	99.5	290	0.018 49	0.984 9	240	-17.2	$y=13.021-1.098 2x$	0.923 2	224	-7.7
15	0.978	67 387.49	198.4	93.1	390	0.006 84	0.850 5	318	-18.5	$y=13.382-0.988 8x$	0.955 4	348	-6.7

5%时提前了48 min, 动力常数 $k$ 值( $k=0.018 49$ )是没有水分条件下 $k$ 值的2.1倍, 此时脱除性能最好; 但是, 土壤的孔隙间形成水膜, 膜阻力会影响HC组分的进一步脱除, 尤其是在处理的后期, 土壤中有机的浓度降低, 浓度差推动力降低, 脱附阻力增加, 因此, 在SWC高于10%以后, 会出现明显拖尾的现象, 导致处理时间从195 min增加到290 min。当SWC达到15%时, 浓度峰值出现时间增加到130 min, 处理时间延长到390 min, 净化效率降低。

贺晓珍等<sup>[31]</sup>认为, 土壤含水量是影响SVE修复效果的一个重要因素。本研究结果表明, SWC存在最佳值, 这是由于SWC小幅度增加有利于热量的散出, 促进挥发过程, 从而可以使更多的有机污染物从土壤中蒸发出来, 在湿润的土壤中, 污染物更容易从土壤表面上脱附出来。由于水分子是极性分子, 与非极性的分子相比, 更容易和土壤中的有机组分结合, 因此, 增加土壤含水量能扩展更多的空间去除有机污染物<sup>[32]</sup>。但从另外一个方面来看, 增加土壤含水量会降低土壤的通透性, 因此, 含水量继续增加, 会降低有机污染物的去除效果<sup>[33]</sup>。从图4中可知, 在本研究的条件下, 从脱除速率上来看, SWC为10%时达到了最佳的去除效果。

根据LDF一级动力学方程和Freundlich方程拟合的结果, SWC从10%增加到15%时, LDF的拟合度从0.984 9降至0.850 5, 偏差绝对值从17.2%增加至18.5%; 对比Freundlich的拟合结果, SWC为15%时, 偏差率绝对值仅为6.7%, 且拟合度也高于LDF方程。由此可见, 在有水分的条件下, 烃类污染土壤中有有机污染物的去除结果更符合Freundlich方程模型。

### 3 结论

1) 当通气速率超过 $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 碳氢化合物的去除率基本趋于平衡, 在土壤中含水以及抽提气中含有水蒸气的条件下, 去除率存在最佳值, 抽提气中水蒸气浓度为15%, 去除率是97.9%, 土壤含水量为10%时, 脱除效率达到99.5%, 有利于烃类污染土壤中有有机污染物的去除。

2) 在抽提气体中没有水蒸气和污染土壤不含水的条件下, LDF动力学方程拟合更适用。因

此, 方程适合单组分的动力学过程的研究。与实验数据相比较, LDF 拟合的偏差均值是 1.99%, 拟合度比 Freundlich 动力学方程更高。

3) Freundlich 动力学方程适合多组分影响过程的拟合。在研究抽提气中的水蒸气浓度和土壤含水量影响时, 拟合结果的偏差绝对值均低于 LDF 动力学方程拟合的结果, 这能够较好地还原烃类有机污染物颗粒表面和液体膜内的扩散过程, 在改变抽提气中的水蒸气浓度和污染土壤中的含水量等参数时, 拟合效果比较理想。

## 参考文献

- [1] 魏样, 蔡苗, 朱坤. 石油污染对土壤水分特性的影响[J]. *地球环境学报*, 2018, 9(3): 266-272.
- [2] BELL T H, EL-DIN HASSAN S, LAURON-MOREAU A, et al. Linkage between bacterial and fungal rhizosphere communities in hydrocarbon-contaminated soils is related to plant phylogeny[J]. *ISME Journal*, 2014, 8(2): 331-343.
- [3] GARGOURI B, KARRAY F, MHIRI N, et al. Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by bacterial consortium isolated from an industrial wastewater treatment plant[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(7): 978-987.
- [4] ZHANG J, DAI J, CHEN H, et al. Petroleum contamination in groundwater/air and its effects on farmland soil in the outskirts of an industrial city in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118: 19-29.
- [5] TURLE R, NASON T, MALLE H, et al. Development and implementation of the CCME reference method for the Canada-wide standard for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil: A case study[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(3): 957-964.
- [6] 马传鑫. 不同含盐量石油污染土壤的植物-微生物联合修复效率[D]. 天津: 天津理工大学, 2011.
- [7] LI X, WANG X, REN Z J, et al. Sand amendment enhances bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 62-70.
- [8] 龙海波, 高焕方, 李聪, 等. 铁活化过硫酸盐修复石油烃污染土壤的研究进展[J]. *化工环保*, 2019, 39(3): 241-246.
- [9] 焦晓微. 水环境中有机污染物降解机制的理论研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [10] 吴嘉茵, 方战强, 薛成杰, 等. 我国有机物污染场地土壤修复技术的专利计量分析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 2015-2024.
- [11] 沈宗泽, 陈永鑑, 李书鹏, 等. 土壤电阻加热技术原位修复有机污染土壤的关键问题与展望[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2060-2073.
- [12] SOARES A A, PINHO M T, ALBERGARIA J T, et al. Sequential application of a soil vapor extraction and bioremediation processes for the remediation of ethylbenzene-contaminated soils[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2011, 223(5): 2601-2609.
- [13] 李炳智, 朱江, 吉敏. 蒸汽强化气相抽提修复苯系物污染粘性土壤[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2016, 34(5): 58-67.
- [14] 李晓雅, 朱玲, 肖楠. 热强化SVE技术对烃类污染土壤修复的影响[J]. *工业安全与环保*, 2017, 43(6): 101-106.
- [15] 李晓雅, 朱玲, 王春雨. 响应曲面优化烃类污染土壤热强化SVE修复工艺[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 914-922.
- [16] SOARES A A, ALBERGARIA J T, DOMINGUES V F, et al. Remediation of soils combining soil vapor extraction and bioremediation: Benzene[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 823-8.
- [17] 陈家军, 田亮, 李玮. 土壤柴油污染修复的抽气提取去除实验研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(10): 1416-1420.
- [18] 于颖, 邵子婴, 刘靛. 热强化气相抽提法修复半挥发性石油烃污染土壤的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2522-2527.
- [19] 卢中华, 裴宗平, 鹿守敢. 通风速率对土壤中四氯化碳污染物去除效率的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(1): 55-59.
- [20] YANG X, YI H, TANG X, et al. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 67: 104-114.
- [21] 王中婵. 不同孔结构超高交联树脂上的脱附动力学研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(12): 63-67.
- [22] 焦文涛, 韩自玉, 吕正勇, 等. 土壤电阻加热技术原位修复有机污染土壤的关键问题与展望[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(9): 2027-2036.

- [23] 李晓雅. 烃类污染土壤热强化SVE工艺的设计与运行参数的研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2017.
- [24] 王海鸿, 刘应书, 李子宜, 等. 一种改进的LDF模型及其在活性炭吸附中的应用[J]. *化工学报*, 2014, 65(10): 3953-3959.
- [25] 马艳飞, 郑西来, 冯雪冬. 气相抽提法修复油污土壤的影响因素研究[J]. *非金属矿*, 2011, 34(4): 53-58.
- [26] 杨勇, 黄海, 陈美平. 异位热解吸技术在有机污染土壤修复中的应用和发展[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(6): 559-570.
- [27] 王金霞, 罗乐, 陈玉成, 等. 三峡库区库尾典型农用地土壤重金属污染特征及潜在风险[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2711-2717.
- [28] 李鹏, 晓勇, 秀兰. 热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3888-3895.
- [29] 方超. 延迟焦化废水有机污染物组成及其对处理效能的影响[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- [30] 蒋村, 孟宪荣, 施维林, 等. 氯苯污染土壤低温原位热脱附修复[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(7): 1720-1726.
- [31] 贺晓珍, 周友亚, 汪莉. 土壤气相抽提法去除红壤中挥发性有机污染物的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(5): 238-242.
- [32] 王慧玲, 王峰, 张学平. 气相抽提法去除土壤中挥发性有机污染物现场试验研究[J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(10): 238-242.
- [33] 刘少卿, 姜林, 黄喆. 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.

(本文编辑: 张利田, 曲娜, 郑晓梅)

## Desorption kinetics of thermal enhanced soil vapor extraction technology used in hydrocarbon contaminated soil

YANG Yujie<sup>1,2</sup>, WANG Chunyu<sup>1,2</sup>, SHA Xuehua<sup>3</sup>, SONG Mingxin<sup>2</sup>, SANG Yimin<sup>2</sup>, ZHU Ling<sup>2,\*</sup>

1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

2. Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

3. Beijing Capital Sludge Disposal Technology Co. Ltd., Beijing 100044, China

\*Corresponding author, E-mail: zhuling75@bipt.edu.cn

**Abstract** In order to study the mechanism of affecting the purification efficiency of thermal desorption of hydrocarbon contaminated soil, thermal enhanced soil vapor extraction (SVE) was used to treat hydrocarbon contaminated soil. The effects of ventilation rate, gas water content (GWC) of the extracted gas and soil water content (SWC) on the treatment efficiency of thermal enhanced SVE were studied, and the LDF and Freundlich kinetic equations were used to fit the desorption process. The results showed that when the treatment temperature was 120 °C, the optimal treatment process was following: ventilation rate of 80 mL·min<sup>-1</sup>, 15% GWC in the extraction gas and 10% SWC, the mass transfer rate of gas was accelerated in soil pores, and the processing time of thermal enhanced SVE was significantly shortened. The aeration rate was reduced from 40 mL·min<sup>-1</sup> to 80 mL·min<sup>-1</sup>, the processing time was shortened from 425 min to 350 min, and the water vapor concentration in the extracted gas increased from 0% to 15%, and the processing time was shortened from 350 min to 105 min. The GWC increased from 15% to 25% and the treatment time was prolonged from 105 min to 240 min. When the soil moisture content was 10%, the heat strengthening processing time was shortened to 290 min. When SWC changed from 10% to 15%, the treatment time was extended from 290 min to 390 min. The results showed that the LDF equation was suitable for data fitting under a simple condition system (ventilation rate). When the ventilation rate was 80 mL·min<sup>-1</sup>, the deviation rate was 4%. The Freundlich equation was more suitable for data fitting in a complex system (soil-water-gas). The deviation rates were 3.8% and 2.6% at GWC of 15% and SWC of 5%, respectively.

**Keywords** hydrocarbon contaminated soil; thermal enhanced soil vapor extraction technology; desorption kinetics; treatment time