VOCs在土壤孔隙中扩散模型的适用性*

黄国强[1,2], 姜 斌[1], 李鑫钢[1,2], 徐世民[2]
(1.天津大学化工学院, 天津 300072; 2.精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘 要: 为研究污染物在土壤多孔介质中迁移性质, 建立了一种可快速测定非保守性污染物在土壤孔隙中有效扩散系数的新方法, 采用了土柱扩散实验研究挥发性有机物(VOCs)在土壤中的有效扩散系数. 根据多孔介质为干燥和含水体系将挥发性有机物分为保守性和非保守性两种类型的扩散组分, 建立了不同的迁移模型方程进行过程描述, 并提出了迁移方程的一维解析解. 对三氯乙烯和苯在砂土体系的研究表明, 利用土柱扩散实验测定挥发性有机物的有效扩散系数的方法可靠, 同时表明采用经验扩散模型描述非保守性组分的扩散时应考虑适用范围, 孔隙中气相体积含率低时, Millington模型和Collin模型适用性较好, 且Collin模型更优一些, 当气相体积含率很高时, 则应考虑应用Marshall模型和Penmen模型.

关键词: 挥发性有机物; 扩散模型; 多孔介质; 土壤气相抽提
中图分类号: TQ028.1 文献标志码: A 文章编号: 0493-2137(2004)11-0945-04

Applicability of Diffusion Models for VOCs in Porous Soils

HUANG Guo-qiang[1,2], JIANG Bin[1], LI Xin-gang[1,2], XU Shi-min[2]
(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: This paper presents a fast measuring method to obtain effective diffusion coefficients of volatile organic compounds (VOCs) in porous medium, which are quite uncommon in literatures. A soil column method for that is designed to investigate effective diffusion coefficients of VOCs in soils. Respective transport equations are also put forward for VOCs with conservative or non-conservative property in pore-diffusion on the basis of the porous medium being non-hydrous or hydrous. The study on diffusion of trichlorethylene (TCE) and benzene in column of sand-soil shows that the experimental method above is reliable in determining effective diffusion coefficients. According to the analysis on laboratory data, a range of application should be specified if using any empirical model to obtain the effective diffusion coefficients of VOCs with conservative property. Millington model and Collin model are applicable to the case of low air-saturation, and Collin model appears more accurate. However, Marshall model and Penmen model should mainly be taken into account when the air-saturation is high in soil.

Keywords: volatile organic compounds; diffusion model; porous medium; soil vapor extraction

流体组分在多孔介质中的有效扩散系数是孔隙扩散模型中最主要的物理参数, 涉及干燥、催化、蒸馏以及环境工程中污染物分离等诸多领域. 土壤气相抽提(soil vapor extraction, SVE)是20世纪90年代以来迅速发展的一种清除土壤中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的修复方法[1]. SVE过程中VOCs在土壤多孔介质中的有效扩散系数对修复进程具有直接影响. 由于多孔介质固体表面和骨架的阻隔作用, 污染物在土壤气相中的有效扩散系数要小于它在空气中的扩散系数[2], 即

* 收稿日期: 2003-06-05; 修回日期: 2003-12-09.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20276048).
作者简介: 黄国强(1973—), 男, 博士, 副教授.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$D_e = D_a / \tau \quad (1)$$

式中：D_a 为空气中的扩散系数；τ 为多孔介质曲折因子，$\tau > 1$.

关于多孔介质中有效扩散系数的文献报道并不多见，而且现有研究主要针对保守性物质（即非反应性和非吸附性物质，如 N_2）的扩散，目前有两类方法. 第一类为半理论模型法，通常建立在对多孔介质的简化假设基础上，采用直毛细管模型和水力半径模型等物理模型将曲折因子与模型参数对应起来. 这类方法的缺点是普适性不好，模型参数的确定仍然要依靠经验. 第二类为实验测定法，通过一定的实验设计获得流体组分在特定体系的有效扩散系数. 目前实验法经常要结合示踪技术，操作难度大. 当物系一定时，实验法结果准确，但目前的文献报道大多只适用于测定多孔介质中保守性流体组分的扩散系数.

笔者设计一维土柱扩散实验建立了一种可快速测定非保守性污染物在土壤孔隙中有效扩散系数的新方法，并进而将实验与迁移方程的分析结果同孔隙扩散模型的对比来研究 VOCs 在含水土壤体系中扩散的迟滞行为特征，从而确定扩散模型的适用范围.

1 有效扩散系数的经验模型

早期对多孔介质中的扩散研究，主要针对只存在单一气相流体的简单情况，应用于含水体系一般误差较大. Penman 和 Marshall 通过实验研究曾分别得到了不同的简单经验模型[3]，即

$$D_e = 0.66 D_a \quad (2)$$

$$D_e = \theta_g^{0.5} D_a \quad (3)$$

式中：θ_g 为土壤中气相体积含率.

Millington 等[4] 在假定多孔介质中流体相以连续的、相同大小的球形占据孔隙空间后，提出一个被广泛应用的含水体系有效扩散系数半经验计算模型为

$$D_e = \phi^{1/3} S_g^{7/3} D_a \quad (4)$$

由于真实土壤的气相孔道存在大小分布，Collin 等[3] 认为应使用经验参数代替 Millington 模型中的指数，当含水率较高时，Collin 等人建议采用的修正公式为

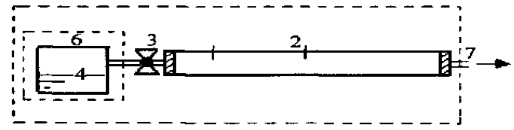
$$D_e = \phi^{1/5} S_g^{11/5} D_a \quad (5)$$

随着计算技术和测试手段的发展，一些研究者采用细观方法对多孔介质的拓扑结构、孔隙分布和表面粗糙度等进行精细勾画，Hollewand 等[5] 在此基础上提出一个三维网络扩散模型. 然而，这类模型只能在局部尺度下建立起物质在多孔介质中扩散性质的内在机制，并不能直接应用于大尺度的宏观规模，因而其实际应用受到限制[6].

2 VOCs 在多孔介质中的扩散实验

2.1 实验装置

土柱扩散实验装置如图 1 所示. 实验装置采用了 $\phi 45 \times 130$ mm 玻璃土柱，土柱左端通过球阀与恒气相浓度的 VOCs 气液平衡体系相连，土柱右端与大气相连，土柱中部和距左端 20 mm 处分别设有气相取样口. 土壤填装后，在扩散的作用下，污染物将沿土柱轴向向右迁移，扩散过程中定期监测土柱中 VOCs 的气相浓度. 实验体系在恒温 20 ℃和标准大气压下进行.



1—土柱；2—取样口；3—球阀；4—TCE 恒温气液平衡系统；5—初级恒温系统；6—二级恒温系统；7—大气

图 1 土柱扩散实验装置示意

Fig. 1 Schematic view of the soil column for diffusivity determination

2.2 实验材料和仪器

实验中所采用的多孔介质为中砂土壤，平均粒径为 0.352 mm，孔隙度为 0.423，土壤其它具体物性参数见文献[2]. 土壤填柱前分别经过紫外线灭菌处理和 105 ℃恒温干燥 24 h. 在迟滞扩散实验中还需预先渗入一定饱和度的无菌蒸馏水.

VOCs 采用分析纯的三氯乙烯（TCE）和苯（benzene），含量分别不少于 98.5% 和 99.3%（天津市试剂二厂），均经重蒸馏后使用.

测试仪器主要为美国 PE 公司的 AutoSystem XL 型气相色谱. 配有：①Turbochrom 4.1 工作站、六通定量阀和 FID 检测器；②色谱用 DGH-300 型高纯氢气发生器（天津蓝珂科技公司）；③色谱用 WYK—2 型无音无油空压机（天津蓝珂科技公司）.

3 结果与讨论

3.1 VOCs 在干燥多孔介质孔隙中的扩散

若土壤为干燥体系，则 VOCs 在多孔介质中可视

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为保守性组分而忽略固体介质的吸附作用[2]. 据此, 一维条件下其迁移方程可描述为

$$\frac{\partial c_g}{\partial t}=D_e\frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \tag{6}$$

式中: c_g 为土壤气相中污染物浓度.

定解条件如下:

① 初始条件

$$t=0,\ c_g=0 \tag{7}$$

② 边界条件

$$x=0,\ c_g=c_{g,0} \tag{8}$$

$$x=L,\ c_g=0 \tag{9}$$

设 $J(x,p)$ 是 $c(x,t)$ 的拉普拉斯变换, 则式(6)~(9)可化为

$$D_e\frac{\partial^2 J(x,p)}{\partial x^2}-pJ(x,p)=0 \tag{10}$$

$$J(0,p)=c_{g,0} \tag{11}$$

$$J(L,p)=0 \tag{12}$$

式(10)~(12)相当于常微分方程问题, 解析解为

$$J(x,p)=\frac{c_0}{P}e^{-(p/D_e)^{\frac{1}{2}}x} \tag{13}$$

上式经拉普拉斯逆变换可得

$$c_g=c_{g,0}\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) \tag{14}$$

式中: erfc 表示补余误差函数. 求逆后可得

$$\left[\frac{x}{2\mathrm{erfc}^{-1}(c_g/c_{g,0})}\right]^2=D_e t \tag{15}$$

通过记录土柱中取样口处不同时刻气相浓度的增长动态, 再由式(15)左端与时间的直线关系即可对有效扩散系数进行回归计算.

图 2 是三氯乙烯在干燥砂土中有效扩散系数的实验结果以及根据迁移方程导出结果[即式(15)]的拟合直线关系. 拟合结果 D_e 为 $4.148\times10^{-6}\ m^2/s$, 并且有效扩散系数计算的相关度较高($R$ 为 99.40%), 说明 VOCs 扩散实验的结果与控制方程导出的结果吻合, 从而表明上述土柱实验方案是可靠的.

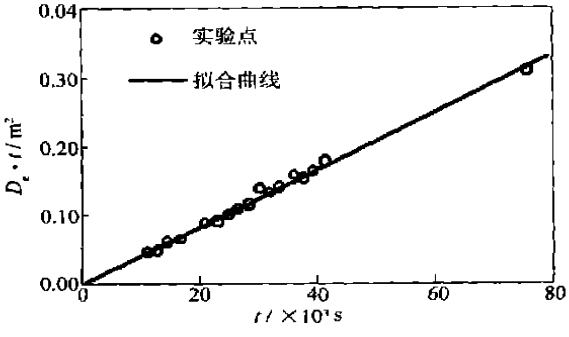


图 2　三氯乙烯在干燥砂土中的扩散进程

Fig. 2　Effective diffusion of TCE in dry sand-soil

3.2　VOCs 在含水多孔介质孔隙中的扩散

若土壤为含水体系, 则 VOCs 在多孔介质中的为非保守性组分, VOCs 的扩散过程还会与水相和固相进行质量交换[2]. 尤其对有机氯和芳烃等溶解度较大的有机物来说, VOCs 在多孔介质孔隙中的扩散迁移将因此而明显受到迟滞作用. 这类非保守性污染物在土壤气相中的扩散比较复杂, Petersen 等人[7] 曾利用两气室间扩散装置研究了粉壤土中吸附性三氯乙烯、甲苯的迟滞扩散行为, 该研究仍采用经验方程, 且实验过程复杂, 装置中两气室间 VOCs 的扩散路径较长, 实验周期也较长.

在线性平衡吸附实验[2] 的基础上, 采用土柱扩散的方法研究三氯乙烯和苯在含水砂土中的迟滞扩散. 考虑到气相中 VOCs 组分在土壤孔隙的扩散过程因溶解和吸附作用而缓慢进行, 这里运用局部相平衡理论描述 VOCs 与土壤水相和固相的质量交换, 通过引入迟滞因子 R_g 对式(6)进行修正[1,2,7], 即

$$R_g\frac{\partial c_g}{\partial t}=D_e\frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} \tag{16}$$

气相迁移迟滞作用直观体现为真实情况(有挥发、吸附现象)相对理想情况(无挥发、吸附现象)的修正, 这里特别指出, 由于挥发作用用线性亨利定律描述, 因而 R_g 是否为常数仅取决于吸附作用是否也是线性关系. 线性吸附作用将导致污染物迁移迟滞规律呈比例变化, 同时污染物在气、液(water)、固相中浓度始终保持比例关系.

考虑含水体系 VOCs 的迟滞扩散作用后, 仍可采用与 3.1 中完全类似的土柱扩散实验方法定出非保守性污染物在土壤气相的有效扩散系数.

图 3 是三氯乙烯和苯在不同含水率下有效扩散系数的实验结果与各种经验模型计算结果的对比. 结果表明, 在土壤气相体积分数 φ_g 较低时, 对非保守性 VOCs 扩散行为可用 Millington 模型或 Collin 模型较好地描述, 而采用 Marshall 模型和 Penmen 模型预测将产生很大偏差. 但是, 当 φ_g 高于 25%以后, 实验结果逐步趋于偏离 Millington 模型, 可考虑应用 Marshall 模型和 Penmen 模型.

由此可见, 采用经验模型描述非保守性组分扩散应考虑一定的适用范围.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

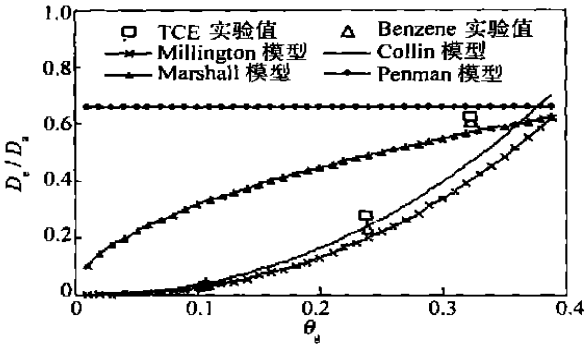


图 3 扩散模型与实验结果对比

Fig. 3 Contrast between effective diffusion models and experimental results

4 结 论

1)土柱扩散实验可以准确测定挥发性有机物在干燥土壤多孔介质中的有效扩散系数,其实验结果与迁移方程的导出结果吻合.

2)含水土壤体系的迟滞扩散实验可用以快速测定非保守性 VOCs 组分的有效扩散系数.三氯乙烯和苯扩散实验的结果表明,在气相体积含率较低时,Millington 模型和 Collin 模型适用性较好,且 Collin 模型更优一些,而 Marshall 模型和 Penmen 模型偏差较大.但是,当气相体积含率很高时,则应考虑应用 Marshall 模型和 Penmen 模型,而 Millington 模型和 Collin 模型偏差较大.

符号说明:

c——浓度, kg/m^3;
D——扩散系数, m^2/s;
L——土柱长度, m;
R——相关度;
R_g——迟滞因子;
S——饱和度;
t——时间, s;
φ——体积分数;
τ——曲折因子;
φ——孔隙度.

下角标:

a——空气;
e——有效;
g——气相;
0——初值.

参考文献:

[1] Li Xingang, Huang Guoqiang, Shen Tiemeng. Kinetic mass transfer between NAPL and gas during soil vapor extraction [J]. *Chinese J of Chem Eng*, 2002, 10(5): 610—614.

[2] 黄国强. 土壤气相抽提中有机污染物的运移与数学模拟研究[D]. 天津:天津大学化工学院, 2002.
Huang G Q. Transport of organic contaminants during soil vapor extraction and mathematic simulations[D]. Tianjin: School of Chemical Engineering, Tianjin University, 2002.

[3] Collin M, Rasmuson A. A comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, 52(6): 1 559—1 565.

[4] Millington R J, Quirk J M. Permeability of porous solids [J]. *Trans Faraday Soc*, 1961, 57: 1 200—1 207.

[5] Hollewand M P, Gladden L F. Modeling of diffusion and reaction in porous catalysts using a random three-dimensional network model[J]. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(7): 1 761—1 770.

[6] Schaefer C E, Arands R R, Kosson D S. Modeling of the gaseous diffusion coefficient in the presence of NAPL[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 33(4): 431—437.

[7] Petersen L W, Rolston D E, Moldrup P. Volatile vapor diffusion and adsorption in soils[J]. *J Environ Qual*, 1994, 23(3/4): 799—805.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net