

文章编号: 1000-7598-(2004) 02-0207-04

难降解有机污染物在土壤中释放的动力学模型研究

刘晓丽, 梁 冰, 薛 强

(辽宁工程技术大学 力学与工程科学系, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 运用多孔介质溶质运移理论及水力学原理, 建立了土壤中难降解有机污染物释放的动力学模型, 并对其模型进行了解析求解, 运用实验数据对模型进行了验证。计算结果表明: 所建动力学模型能很好地反映土壤中难降解有机污染物释放的真实过程, 准确地描述土壤固相释放时液相难降解有机污染物浓度变化的规律, 为准确预测和预报污染物在土壤中的扩散状况以及环境污染的治理、防止二次污染提供了可靠的理论依据。

关 键 词: 难降解有机污染物; 动力学模型; 解析解

中图分类号: O 347.2; TB 115

文献标识码: A

Study on kinetic model for desorption of bio-refractory organic pollutants in soil

LIU Xiao-li, LIANG Bing, XUE Qiang

(Mechanics and Engineering Department, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The kinetic model for desorption of bio-refractory organic pollutants in soil is established with theories of transport of solute in porous media and hydraulics; and the analytical solution of the kinetic model is given. And the kinetic model is verified using data of experiments and parameters. The results show that the kinetic model is true in describing the desorption process of bio-refractory organic pollutants in soil and the change of bio-refractory organic pollutants concentration in water phase. In addition, the theory evidence is provided for forecasting diffusion of contaminants in soil, avoiding recontamination and pollution control.

Key words: bio-refractory organic pollutants; kinetic model; analytical solution

1 引 言

土壤被称为天然的物理、化学和生物“过滤器”。污染物经过土壤迁移时, 一些有毒的污染物会降解为无毒的或无害的组分, 而一些难降解的污染物由于过滤、吸附和沉淀而截留在土壤里。难降解有机污染物是指一类性质比较稳定、难于生物降解的物质, 由于这类污染物中许多具有致畸、致癌、致突变作用^[1], 且能够在环境中长期滞留, 而被列入众多优先防治污染物之首。

难降解有机污染物在土壤中的迁移和转化与土壤中物理、化学、生物等多种因素有着错综复杂的关系, 吸附作用在土壤对污染物行为影响的诸因素中极为重要。污染物通过物理吸附、化学吸附(包括离子吸附、质子化作用、氢键结合等)、配位作用等固定于土壤中。虽然, 在土壤中被吸附可以防止

这些污染物质污染地下水, 但是, 这种吸附对于环境仍存在着不可忽视的潜在危害性, 因为, 被吸附的污染物可以由于外界作用而被释放(并且释放强度大、释放量高), 造成对环境的再污染。所以, 研究土壤中难降解有机污染物释放过程具有重要的理论意义和现实意义。

在以吸附动力学为基础的研究中, 大多数以 Freundlich, Henry 和 Langmuir 的确定性模式来概括污染物释放的动力学过程, 并把这个过程归结为吸附的逆过程。但有些学者的研究表明, 这个过程并非可逆的^[2~4]。为此, 本文基于室内实验结果分析, 建立了难降解污染物在土壤中释放的动力学模型, 并求得了解析解。

2 动力学模型的建立

土壤是由土壤颗粒(无机矿物颗粒和有机质)、

收稿日期: 2002-10-28

基金项目: 国家教育部资助项目(No.2000172), 辽宁省自然科学基金资助项目(No.2001101063)

作者简介: 刘晓丽, 男, 1978 年生, 硕士, 主要从事环境岩土工程及环境流体力学方面的研究。

空气、可动水和不动水组成的^[5] (如图 1), 不动水又称为薄膜水, 是指吸附于固体颗粒周围的一层水膜。大量实验研究表明^[7~9], 这层水膜中悬浮着大量的固体小颗粒, 且固体颗粒的浓度随土壤物理性质的变化而变化。悬浮小颗粒的大部分为轻组有机质, 被土壤矿物吸附较松, 主要游离于土壤薄膜水中, 土壤吸附主要发生在土壤薄膜水的悬浮小颗粒中。土壤水相划分图见图 2。

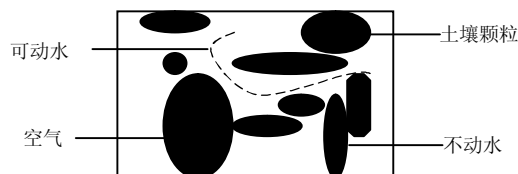


图 1 土的三相组成

Fig. 1 Soil constitution curve

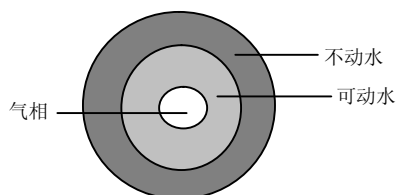


图 2 土壤水相划分简图

Fig. 2 Soil water partition curve

从现有的研究成果来看, 污染物释放过程中水相难降解有机污染物浓度有峰值点存在, 即释放出的难降解有机污染物浓度是由低到高, 再由高到低至平衡的变化过程, 这一点用一般的吸附-解吸理论 (包括 Henry 型, Freundlich 型, Langmuir 型吸附-解吸等温式、零阶反应型、一阶反应型、二阶反应型、对数型、抛物型以及混合型) 是无法解释的^[4]。而实验研究结果表明: 土壤中难降解有机污染物释放过程中, 伴随着其它种类的物理化学反应。因为, 伴随着难降解有机污染物的释放, 土壤中存在的其它可溶性物质 (如有机物、无机盐等) 会随难降解污染物释放而被析出, 并可与难降解污染物发生物理化学反应, 从而, 使水溶态难降解有机污染物浓度先增加, 然后, 又开始降低, 直至建立平衡。

基于以上实验研究结论, 运用多孔介质理论及水力学原理可建立难降解有机污染物释放的动力学模型。首先引入两个假设:

(1) 土壤不动水与可动水中的难降解有机污染物浓度瞬时达到平衡, 不考虑吸附的时间效应, 吸附为平衡吸附;

(2) 不动水中的悬浮颗粒只在其平衡位置颤动

而不随可动水流动 (这些悬浮颗粒作为土壤固相组成的一部分, 在薄膜水界面的束缚和土壤无机矿物的吸附作用下保持动态平衡, 在一维水分入渗试验中可以看到这一点)。

由图 3 可看出, 对于水溶态难降解污染物浓度而言, 其变化率与薄膜水悬浮微粒中难降解污染物浓度差成正比, 而与水溶态难降解污染物浓度差成反比, 即符合一级动力学:

$$\frac{dC_w}{dt} = k_d S(C_s - C_{se}) - (k_a + k_b)(C_w - C_e) \quad (1)$$

式中 C_w 为土壤水相中可溶态浓度 ($\mu\text{g/L}$); C_s 为土壤薄膜水悬浮微粒中污染物浓度 ($\mu\text{g/g}$); C_{se} 为土壤薄膜水悬浮微粒中难降解污染物释放平衡浓度 ($\mu\text{g/g}$); C_e 为土壤水相中可溶态难降解污染物释放平衡浓度 ($\mu\text{g/L}$); S 为土壤薄膜水悬浮微粒浓度 (g/L); k_d 为土壤薄膜水悬浮微粒中难降解有机污染物解吸速率系数 ($1/h$); k_a 为土壤薄膜水悬浮微粒对难降解污染物的吸附速率系数 ($1/h$); k_b 为土壤中难降解污染物发生物理化学反应时的析出速率系数 ($1/h$)。

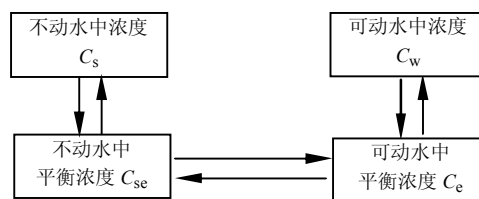


图 3 难降解有机污染物释放的动力学过程示意图

Fig.3 The kinetic progress for desorption of bio-refractory organic pollutants

相应地, 薄膜水悬浮微粒中难降解污染物浓度的变化率与薄膜水悬浮微粒中难降解污染物浓度成反比, 与水溶态难降解污染物浓度差成正比, 亦符合一级动力学:

$$S \frac{dC_s}{dt} = -k_d S(C_s - C_{se}) + k_a(C_w - C_e) \quad (2)$$

由式 (1), (2) 即可建立土壤水环境中水溶态难降解污染物浓度和悬浮颗粒中难降解污染物浓度变化的动力学模型:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_w}{dt} &= k_d S(C_s - C_{se}) - (k_a + k_b)(C_w - C_e); \\ S \frac{dC_s}{dt} &= -k_d S(C_s - C_{se}) + k_a(C_w - C_e) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\text{定解条件: } C_w|_{t=0} = C_{w0}; \quad C_s|_{t=0} = C_{s0} \quad (4)$$

式中 C_{w0} 为土壤水相中可溶态初始浓度 ($\mu\text{g/L}$); C_{s0} 为土壤薄膜水悬浮微粒中初始浓度 ($\mu\text{g/g}$)。

3 动力学模型的解析求解

对于上面建立的具有初始边界条件(4)的动力学模型(3)求其解析解, 式(1)可重写为

$$C_s - C_{se} = \frac{1}{k_d S} \left[\frac{dC_w}{dt} + (k_a + k_b)(C_w - C_e) \right] \quad (5)$$

将式(5)两边对 t 微分, 有

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{1}{k_d S} \left[\frac{d^2 C_w}{dt^2} + (k_a + k_b) \frac{dC_w}{dt} \right] \quad (6)$$

将式(5), (6)代入式(2), 可得

$$\frac{d^2 C_w}{dt^2} + (k_a + k_b + k_d) \frac{dC_w}{dt} + k_b k_d (C_w - C_e) = 0 \quad (7)$$

式(7)为一常微分方程, 易求其通解:

$$C_w - C_e = c_1 \exp(-\alpha t) + c_2 \exp(-\beta t) \quad (8)$$

式中 $\alpha = a + \sqrt{a^2 - 4b}/2$; $\beta = a - \sqrt{a^2 - 4b}/2$;

$$a = k_a + k_b + k_d; \quad b = k_b k_d。$$

将式(8)两边对 t 微分, 可得

$$\frac{dC_w}{dt} = -c_1 \alpha \exp(-\alpha t) - c_2 \beta \exp(-\beta t) \quad (9)$$

将式(8), (9)代入式(5)可得

$$C_s - C_{se} = \frac{1}{Sk_d} \left\{ -c_1 \alpha \exp(-\alpha t) - c_2 \beta \exp(-\beta t) + (k_a + k_b)[c_1 \exp(-\alpha t) + c_2 \exp(-\beta t)] \right\} \quad (10)$$

由定解条件和式(8), (10)得

$$\left. \begin{aligned} C_{w0} - C_e &= c_1 + c_2; \\ C_{s0} - C_{se} &= \frac{1}{Sk_d} [-c_1 \alpha - c_2 \beta + (\alpha + \beta - k_d)(C_{w0} - C_e)] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

于是, 解得:

$$c_1 = \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\alpha - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta};$$

$$c_2 = \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\beta - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta}。$$

从而, 方程的解为

$$C_w = \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\beta - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta} \exp(-\beta t) - \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\alpha - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta} \exp(-\alpha t) + C_e \quad (12)$$

$$C_s = \frac{1}{Sk_d} \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\beta - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta} (\alpha - k_d) \exp(-\beta t) - \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) - (\alpha - k_d)(C_{w0} - C_e)}{\alpha - \beta} (\beta - k_d) \exp(-\alpha t) + C_{se} \quad (13)$$

实验中, 土壤水相中可溶态难降解污染物的初

始浓度为 0, 即 $C_{w0} = 0$, 此时可得

$$C_w = \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) + (\beta - k_d)C_e}{\alpha - \beta} \exp(-\beta t) - \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) + (\alpha - k_d)C_e}{\alpha - \beta} \exp(-\alpha t) + C_e \quad (14)$$

$$C_s = \frac{1}{Sk_d} \left[\frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) + (\beta - k_d)C_e}{\alpha - \beta} (\alpha - k_d) \exp(-\beta t) - \frac{Sk_d(C_{s0} - C_{se}) + (\alpha - k_d)C_e}{\alpha - \beta} (\beta - k_d) \exp(-\alpha t) \right] + C_{se} \quad (15)$$

4 动力学模型解析解的理论分析及验证

氯气消毒饮用水会导致氯气与水中的天然腐殖质反应生成三氯甲烷(氯仿)等有害物质, 三氯甲烷是可疑性致癌物, 它是美国环保局公布的难降解有机优先控制污染物之一。本次试验以三氯甲烷(分析纯)为试剂。配制含一定浓度的氯仿溶液作原水, 温度控制在 $25^\circ\text{C} (\pm 0.5^\circ)$ 。试验装置如图 4 示, 土柱高为 30 cm, 内直径为 10 cm, 土柱管材为透明硬塑料。

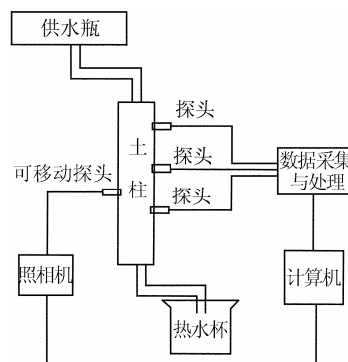


图 4 土壤中难降解有机污染物释放的试验装置图

Fig. 4 Experimental set-up for release of bio-refractory organic pollutants in soil

试验方案: 首先, 用一定浓度的氯仿溶液对土柱进行淋滤, 本试验经 8 d 自然淋滤, 使土柱内液、固相分配的初始浓度基本均匀。然后, 再将供水瓶中换上低浓度的氯仿溶液进行淋滤, 3 个固定探头可以对土柱内的溶液进行探测, 并通过数据采集与自动化处理系统分析得出土壤可动水相和固相(包括不动水)的浓度值。同时, 高精度数码相机还可以拍摄土柱内溶液渗滤的微观状态, 通过计算机对数据和图像进行再处理。

本文在对难降解有机污染物在不同污染浓度下进行释放实验的基础上, 以由实验结果估计的参数及实验数据验证了上述所建立的动力学模型及解析

解的正确性和实用性, 并利用本文所得到的动力学模型的解析解, 对土壤中难降解有机污染物释放过程中液相和固相的浓度分布规律进行分析, 分析结果如图 5, 6 所示。实验数据及由实验结果估计的基本参数如表 1 所示, 其中, 参数是采用最优化技术, 由实测资料求得的。具体做法是: 先假设一组参数值, 求出浓度值, 然后与实测值进行比较, 以其平方差作为目标函数, 当目标函数为最小时, 参数是最优的^[10]。

由图 6 可以看出, 计算值与实测值基本吻合, 从而, 验证了模型的准确性和实用性。

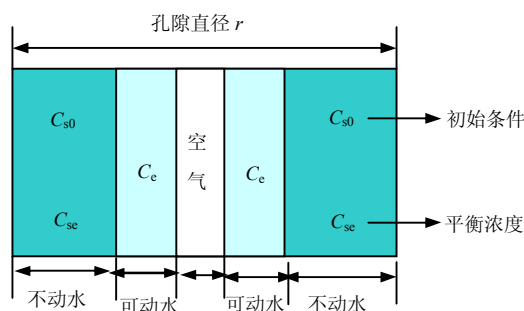


图 5 土壤中难降解有机污染物释放过程定解条件示意图
Fig. 5 Constant condition sketch of the kinetic progress for desorption of bio-refractory organic pollutants in soil

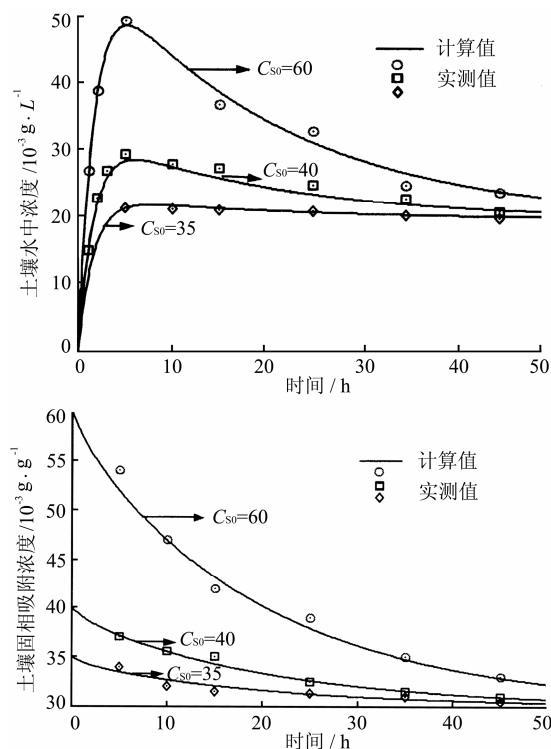


图 6 土壤中难降解有机污染物释放的动力学过程图示
Fig. 6 The kinetic process for release of bio-refractory organic pollutants in soil

表 1 基本参数表

参数	S	C_{s0}	C_{se}	C_e	k_a	k_b	k_d
取值	40	80	30	10	0.2	0.15	0.24

注: S , C_{s0} , C_{se} , C_e 单位为 $\mu\text{g/L}$; k_a , k_b , k_d 单位为 $1/\text{h}$ 。

5 结 语

在土壤中难降解有机污染物的释放过程中, 水溶态难降解有机污染物浓度随时间的变化, 经历了一个先升高后降低再达平衡的过程。这说明, 在土壤固相难降解有机污染物释放过程中, 伴随着其它种类的物理化学反应, 这在一般的吸附-解吸理论中是无法解释的, 而本文所建立的模型考虑了这一实际存在过程, 优于一般的模型。

土壤中薄膜水的赋存机理及其对污染物运移的影响, 一直没有受到应有的重视与研究。笔者在动力学模型的建立中, 注意到土壤薄膜水中固体小颗粒(轻组有机质)的存在, 并考虑了其吸附作用, 真实地再现了土壤中难降解污染物释放的过程。

本文所建立的动力学模型对于模拟其它污染物(重金属、农药等)在土壤中的释放过程有一定的应用前景, 可为准确预测和预报污染物在土壤中的扩散状况以及环境污染的治理、防止二次污染提供可靠的理论依据。

致谢: 本文试验部分得到辽宁工程技术大学力学与工程科学系张凤翔高工的指导。

参 考 文 献

- [1] 韦朝海, 焦向东, 陈焕钦. 有毒难降解有机污染物治理方法的研究进展[J]. 重庆环境科学, 1998, 4(20): 22—27.
- [2] Liu D S, Zhang S M. Kinetic model for degradative processes of pesticides in soil[J]. **Ecological Modelling**, 1987, 37: 131—138.
- [3] Khan S U. Pesticides in the Soil Environment[M]. Elsevier: Amsterdam, 1980.
- [4] 李炜. 环境水力学进展[M]. 武汉: 武汉水利电力大学出版社, 1999.
- [5] Cameron D A, Klute A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model[J]. **Water Resource Research**, 1977, 13: 183—188.
- [6] 朱学愚, 谢春红. 地下水运移模型[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990.
- [7] Kervevan Moreau C. Adsorption and desorption of atrazine, deethyl atrazine, and hydroxyatrazine by soil components[J]. **Environ Qual**, 1998, 27(1): 46—53.
- [8] vanGenuchten M Th, Wagenet R J. Two-site-Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical solutions [J]. **Soil Science of American Journal**, 1989, 53: 1 303—1 310.
- [9] 王超, 阮小红, 朱亮. 污染物在非饱和土壤中迁移规律的试验研究[J]. 河海大学学报, 1996, 2(24): 7—12.
- [10] Mishra S, Praker JC. Parameter estimation for coupled unsaturated flow and transport[J]. **Water Resource Research**, 1989, 25(1): 385—396.