

饱和黏性土中重质非水相有机污染物 纵向迁移数值模拟

高彦斌¹, 张松波^{2,3}, 李 韬⁴, 沈 超⁴

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 中建三局集团有限公司 工程总承包公司, 湖北 武汉 430064; 3. 湖北中建三局建筑工程技术有限责任公司, 湖北 武汉 430070; 4. 上海勘察设计研究院(集团)有限公司, 上海 200093)

摘要: 基于 COMSOL Multiphysics 自动有限元软件开发了考虑两相流和对流弥散作用的重质非水相有机污染物(DNAPL)迁移分析模块。以氯苯为例, 选取典型参数值, 进行了均质饱和黏性土中 DNAPL 一维纵向迁移的数值分析。单一的对流弥散分析结果表明, 在静水条件下, 以分子扩散作用为主的溶解态的 DNAPL 的纵向迁移速度较为缓慢(每年约几厘米)。DNAPL-水两相流和对流弥散的耦合分析结果表明, 对于渗透系数 k 达到 $1 \times 10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的饱和粉质黏土, 受自重驱动的两相流所造成的自由相 DNAPL 的纵向迁移平均速率达到每年几十厘米; 自由相 DNAPL 的溶解进一步导致土中溶解相 DNAPL 的浓度迅速增大到溶解度, 直接影响了孔隙水中溶解相 DNAPL 的浓度。研究表明, 两相流很可能是造成生产时间达几十年的旧农药厂的饱和黏性土地层深部出现 DNAPL 污染物的主要机理。

关键词: 重质非水相有机污染物; 饱和黏土; 两相流; 溶质迁移; 数值分析

中图分类号: TU43

文献标志码: A

Numerical Analysis of Vertical Migration of Dense Nonaqueous-phase Liquids in Saturated Clay

GAO Yanbin¹, ZHANG Songbo^{2,3}, LI Tao⁴, SHEN Chao⁴

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. General Construction Company of CCTEB Group Co., Ltd., Hubei 430064, China; 3. Hubei Building Construction Technology Co., Ltd. of CCTEB Group Co., Ltd., Hubei 430070, China; 4. SGIDI Engineering Consulting Co., Ltd., Shanghai 200093, China)

Abstract: An analytical module based on the COMSOL Multiphysics software was developed to consider the

effects of two-phase flow and convective dispersion. Using chlorobenzen as the material and choosing typical parameter values, the numerical analysis of vertical migration of DNAPL in homogeneous saturated clay was conducted. The convective diffusion analysis shows that the migration speed of the dissolved DNAPL by molecular diffusion is very slow, only about several centimeter per year. The DNAPL - water two-phase flow coupled convective diffusion analysis indicates that for saturated cohesive soil with a larger permeability coefficient ($k=1 \times 10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), The DNAPL migration velocity caused by the two-phase flow is large, about tens of centimeters per year. The dissolution of liquid DNAPL leads to the concentration of dissolved DNAPL in pore-liquid quickly and achieves solubility. These results suggest that two - phase flow is likely to be the main mechanism for the deep migration of DNAPL in saturated clay observed in some sites.

Key words: dense nonaqueous-phase liquids (DNAPL); saturate clay; two-phase flow; convection diffusion; numerical analysis

非水相有机污染物(NAPL)是地下环境污染防治焦点之一,其按照密度分为两种:比水重的称为重质非水相有机污染物(DNAPL),比水轻的称为轻非水相有机污染物(LNAPL)。从 20 世纪 60 年代开始,国内外对 NAPL 类水土污染问题开展了大量研究工作,尤其是 DNAPL 在重力作用下的竖向迁移。目前大部分研究工作集中在 DNAPL 在砂质含水层中的与重力作用有关的纵向迁移、与地下水径流有

收稿日期: 2019-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(41772293)

第一作者: 高彦斌(1973—),男,副教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为软土力学特性、软土工程与环境岩土工程。E-mail: yanbin_gao@tongji.edu.cn

通信作者: 张松波(1992—),男,助理工程师,工学硕士,主要研究方向为岩土工程设计与施工技术。E-mail: 245955257@qq.com



关的横向迁移以及黏土质隔水层顶部自由相 DNAPL 池的形成^[1-4],在迁移特征和迁移机理方面积累了丰富的研究成果,普遍认为 DNAPL-水两相流以及对流弥散作用是控制 DNAPL 在砂质含水层中迁移的主要因素。

那么,到达渗透率较低的饱和黏性土隔水顶板处的 DNAPL 是否会再继续向下侵入到较深的位置,是一个需要探讨的问题。Essaid 等^[5]在对 NAPL 的迁移和归趋的研究综述中指出,在 20 世纪 80 年代以前,人们普遍认为所有黏土或淤泥沉积物都可以有效防止地下水被污染,但随着对一些地区污染场地的调查,发现承压含水层也会有这类污染物的存在。我国沿海地区地表十几米深度范围内广泛分布着饱和黏性土(包括粉质黏土和黏土两大类),旧农药厂和化工厂排放了大量的 DNAPL 污染物。上海地区旧农药厂区多次发现 DNAPL 在这类场地中迁移到十余米深度的案例。余梅^[6]也曾报道了武汉市某化工厂的氯苯类有机物在饱和黏性土地层中迁移至较深位置。国外有学者认为黏土层中的裂隙(fractures)或孔洞是 DNAPL 进入土层的优先选择通道^[7];也有学者认为由于饱和黏性土中的地下水流速较低,分子扩散作用是 DNAPL 在饱和黏性土中迁移的主要方式^[8]。总体上讲,目前国内外对饱和黏性土场地的 DNAPL 迁移规律和机理的认识还非常有限。

由于渗透性低,饱和黏性土中 DNAPL 的迁移会表现出与砂土含水层中不同的特征:①地下水流速小(几乎静止),因而与流速有关对流弥散作用会大大削弱;②土中孔隙较小, DNAPL 难以大量侵入,造成了室内试验研究的一些困难,如难以获得 DNAPL 的准确含量;③土的渗透性小,迁移速度慢,室内试验周期长。这些客观因素制约了相关试验研究的进展,也是导致目前国内外对饱和黏性土场地的 DNAPL 迁移规律和机理的认识非常有限的一个重要原因。本文采用数值分析法进行这方面的研究,讨论 DNAPL-水两相流以及对流弥散作用这两种物理作用对饱和黏性土场地中 DNAPL 纵向迁移的影响,揭示其主要规律及机理。

1 饱和土中 DNAPL 迁移控制方程

1.1 DNAPL 的存在状态及转化过程

DNAPL 在饱和黏土中的存在状态有 3 种:水中溶解相、吸附于土颗粒的固相以及可流动的自由相。图 1 给出了这 3 种状态(相)之间的转换关系。自由

相的 DNAPL 可以溶解于水中,溶解相 DNAPL 可以被黏土颗粒部分吸附。溶解相浓度的最大值为其在水中的溶解度。

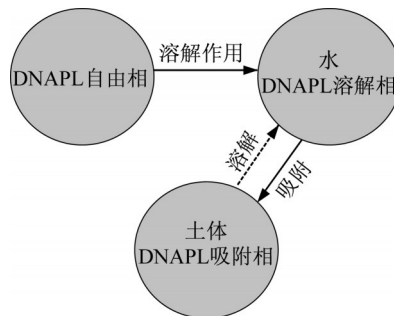


图1 DNAPL在土中存在的三种状态

Fig.1 Three phases of DNAPL in soil

自由相 DNAPL 在水中的溶解过程可用下式模拟:

$$E_n^w = k_f(S^* - \rho) \quad (1)$$

式中: E_n^w 为溶解速率, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; k_f 为平衡速率, s^{-1} ; S^* 为 DNAPL 在水中溶解度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; ρ 为 DNAPL 溶解相的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。参数 k_f 决定了溶解速率的大小。根据砂土中 DNAPL 溶解迁移试验结果, k_f 可通过一个量纲一参数 Sh (修伍德准数) 来换算, 即

$$Sh = \frac{k_f d_{50}^2}{D_e} \quad (2)$$

式中: D_e 为 DNAPL 在土中的分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; d_{50} 为土颗粒平均粒径, m 。大量的砂土试验的结果证明, 参数 Sh 的大小与水的流速有关^[9-11]。

溶解相 DNAPL 吸附于土颗粒的过程用以下线性平衡吸附过程模拟:

$$E_{n/w}^s = \rho_b K_d \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (3)$$

式中: $E_{n/w}^s$ 为吸附速率, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ_b 为土的干密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ 为溶解相 DNAPL 的质量浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; K_d 为吸附分配系数, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附分配系数 K_d 的大小主要与土中有机质含量有关。

1.2 DNAPL 迁移控制方程

DNAPL 污染源在饱和黏性土中的纵向迁移主要包括两种过程:一种是自由相 DNAPL 以连续流体方式的迁移,这个过程受 DNAPL-水毛管压力的控制,称为两相流;另外一种为 DNAPL 溶解于水中后在水中的迁移,也被称为溶质运移,这个过程受对流弥散作用的控制,但在静水条件下,主要受分子扩散作用的控制。根据土孔隙中各物质的质量平衡,

水溶液、自由相DNAPL和溶解相DNAPL的控制方程分别为

$$\frac{\partial(\epsilon S_w \rho_w)}{\partial t} + \nabla[\rho_w \mathbf{v}_w] = E_n^w - E_{n/w}^s \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\epsilon S_{nw} \rho_{nw})}{\partial t} + \nabla[\rho_{nw} \mathbf{v}_{nw}] = -E_n^w \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\epsilon S_w \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho \mathbf{v}_w] - \nabla[\epsilon S_w D^w \cdot \nabla \rho] = E_n^w - E_{n/w}^s \quad (6)$$

式中: ϵ 为土的孔隙度; S_w 和 S_{nw} 分别为水和自由相DNAPL的饱和度; \mathbf{v}_w 和 \mathbf{v}_{nw} 分别为水和自由相DNAPL的达西流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; D^w 为水动力弥散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ρ_w 和 ρ_{nw} 分别为水溶液和自由相DNAPL的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; E_n^w 和 $E_{n/w}^s$ 分别为溶解速率和吸附速率。方程(4)和(5)构成了经典的两相流方程, 方程(6)是经典的对流弥散溶质运移方程。

水动力弥散系数 D^w 是个二阶张量, 包括机械弥散(与水的流速有关)和分子扩散(与水的流速无关)两部分, 表达式为

$$\begin{cases} D_{xx}^w = \alpha_T |u_w| + (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wx})^2 / |u_w| + D_e \\ D_{yy}^w = \alpha_T |u_w| + (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wy})^2 / |u_w| + D_e \\ D_{zz}^w = \alpha_T |u_w| + (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wz})^2 / |u_w| + D_e \\ D_{xy}^w = D_{yx}^w = (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wx} u_{wy}) / |u_w| \\ D_{yz}^w = D_{zy}^w = (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wy} u_{wz}) / |u_w| \\ D_{xz}^w = D_{zx}^w = (\alpha_L - \alpha_T) (u_{wx} u_{wz}) / |u_w| \end{cases} \quad (7)$$

式中: u_{wx} 、 u_{wy} 和 u_{wz} 为水的真实流速分量, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $|u_w|$ 为水的真实流速大小, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; α_L 和 α_T 分别为纵向和横向弥散度, m , 对于黏性土, 典型数值为 $\alpha_L = 0.1 \sim 1.0 \text{ m}$, $\alpha_T = (0.1 \sim 0.3) \alpha_L$; D_e 为有效分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与DNAPL的分子扩散系数以及土的结构性有关, 即

$$D_e = \omega D_{aq} \quad (8)$$

式中: D_{aq} 是DNAPL在水中的分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 一般在 $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ω 为弯曲因子, 与土的结构性有关, 一般在 $0.1 \sim 0.5$ 之间。

根据达西定律, 真实流速 \mathbf{u}_w (水)、 \mathbf{u}_{nw} (NAPL) 以及达西流速 \mathbf{v}_w (水)、 \mathbf{v}_{nw} (NAPL) 之间的关系可表示为

$$\begin{cases} \mathbf{u}_w = \frac{\mathbf{v}_w}{\epsilon S_w} = -\frac{\kappa k_{rw}}{\epsilon S_w \mu_w} (\nabla p_w + \rho_w g \nabla D) \\ \mathbf{u}_{nw} = \frac{\mathbf{v}_{nw}}{\epsilon S_{nw}} = -\frac{\kappa k_{mnw}}{\epsilon S_{nw} \mu_{nw}} (\nabla p_{nw} + \rho_{nw} g \nabla D) \end{cases} \quad (9)$$

式中: κ 为土体固有渗透率, m^2 ; k_{rw} 和 k_{mnw} 分别为水和

DNAPL的相对渗透率; p_w 和 p_{nw} 分别为水和DNAPL的压力, Pa 。

毛管压力 $p_c (= p_{nw} - p_w)$ 、相对渗透率 k_r 和饱和度 S 三者之间的关系, 即 k_r - S - p 关系, 是两相流的重要本构关系。根据 Parker 等^[12] 提出的缩放理论, 由 van Genuchten^[13] 模型给出的DNAPL-水毛管压力 p_c 与水的饱和度 S_w 的关系如下:

$$\begin{cases} S_w = \left[1 + (\alpha \beta p_c)^n \right]^{-m} \\ \beta = \sigma_{aw} / \sigma_{ow} \end{cases} \quad (10)$$

式中: β 为水-气表面张力 σ_{aw} ($=72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 与DNAPL-水表面张力 σ_{ow} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 的比值, 对于大多数DNAPL, $\sigma_{ow} = 30 \sim 45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; m 和 n 为土水特征曲线的参数, 且 $m = 1 - 1/n$ 。

采用 Mualem^[14] 提出的方法, 由 van Genuchten 模型得到的相对渗透率 k_{rw} (水)、 k_{mnw} (DNAPL) 与水的饱和度 S_w 的关系

$$\begin{cases} k_{rw} = S_w^{0.5} \left[1 - \left(1 - S_w^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \\ k_{mnw} = (1 - S_w)^{0.5} \left(1 - S_w^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \end{cases} \quad (11)$$

注意相对渗透系数只与参数 m ($m = 1 - 1/n$) 有关, 而和 α 无关。

1.3 方程求解

基于 COMSOL Multiphysics 软件开发了求解偏微分方程(4)~(6)的模块, 需求解的变量为 p_w 、 p_{nw} 和 ρ 。COMSOL Multiphysics 软件是一种自动有限元软件, 采用有限元方法求解偏微分方程组。计算结果输出中土中自由相DNAPL的含量用饱和度表示, 溶解相DNAPL的含量用浓度表示, 二者均可以转化为质量分数表示, 即单位质量的土(饱和土)中DNAPL的质量。

2 分析模型及基本参数

DANPL在饱和黏性土中一维迁移数值分析模型如图2所示。模拟对象为深度为10 m的均质饱和黏性土土柱。DNAPL选取氯苯, 根据国家相关标准^[15] 规定, 这种污染物在土中的筛选值为 $68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (即 $0.068 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。土柱顶面的水压 p_w 为0, 自由相DNAPL压力 p_{nw} 为5 kPa (即0.5 m水头), 溶解相DNAPL的质量浓度 ρ_0 为溶解度 S^* 。土柱底面为一排水界面, 水压 p_w 维持在100 kPa。黏性土中的孔

隙水并没有赋予一个流速,地下水处于静止状态。速也非常低,这一点从后面给出的分析结果中可看出。即使在自由相DNAPL的驱替下,黏性土中水的流

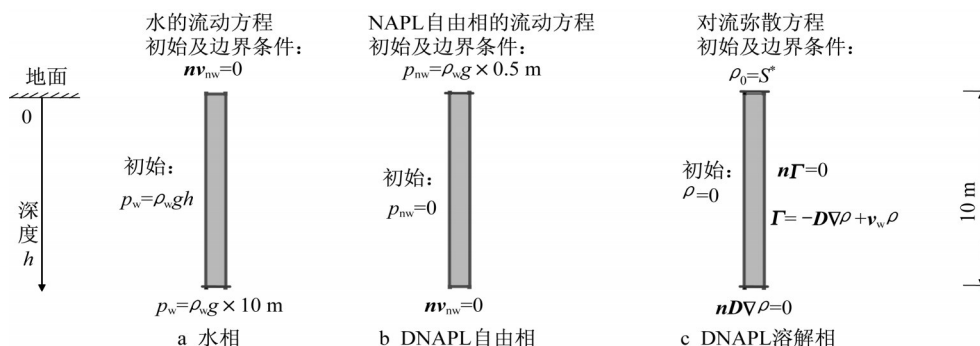


图2 数值分析模型

Fig.2 Model of numerical analysis

计算参数分为三类:第一类为两相流方程参数,第二类为对流弥散方程参数,第三类为溶解作用参数。这些参数的取值如表1所示,所取参数值均为典型数值。土的参数选用的是沿海地区典型饱和粉质黏土的参数,孔隙度 ϵ 取0.5,固有渗透率 κ 为 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (饱和渗透系数为 $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。土的 S_w - P_c 模型参数取值参照Lu等^[16]给出的黏土的参数的变化范围, α 在 $0.001 \sim 0.01 \text{ kPa}^{-1}$ 之间, n 在1.1~2.5之间。对于溶解作用参数 $Sh=2$,参照了一些学者在水流缓慢情况下得到的NAPL在砂土中的溶解速率值^[9-11]。

表1 参数基本值

Tab.1 Basic values of parameters

分类	参数名称	取值
两相流方程	孔隙度 ϵ	0.5
	固有渗透率 κ/m^2	1×10^{-15}
	水的动力粘度 $\mu_w/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	1
	氯苯的动力粘度 $\mu_{nw}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	0.8
	水的密度 $\rho_w/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1
	氯苯的密度 $\rho_{nw}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.11
	水的表面张力 $\sigma_{aw}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	72
	氯苯的表面张力 $\sigma_{nw}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	35.5
	S-P模型参数 α/kPa^{-1}	0.005
	S-P模型参数 n	1.6
对流弥散方程	有效分子扩散系数 $D_e/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.9×10^{-10}
	干密度 $\rho_b/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.37
	线性吸附分配系数 $K_d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	3.63
	纵向弥散度 α_L/m	1
	横向弥散度 α_T/m	1/3
溶解作用	氯苯在纯水中的溶解度 $S^*/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	472
	修伍德准数 Sh	2
	平均粒径 d_{50}/mm	0.01

3 静水条件下溶解相DNAPL分子扩散

首先仅模拟溶解相DNAPL自土柱顶面向下迁

移的过程,不考虑自由相DNAPL的两相流迁移,物理上为静水条件下的分子弥散过程。土柱顶面的边界条件为:①溶解相DNAPL的质量浓度 ρ_0 为溶解度 S^* ;②水压力 p_w 为0;③自由相DNAPL的压力为0。

分析得到的质量分数 w_{ad} (包括溶解相和吸附相,为其质量与土的总质量之比)以及溶解相的质量浓度比 ρ/ρ_0 随深度 h 的变化如图3所示。在选取的参数值下($D_e=2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $K_d=3.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),迁移过程是非常缓慢的,10年的最大迁移深度为0.5 m,平均每年0.05 m。溶解相DNAPL含量的最大值出现在地表,质量分数为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,随深度的增大而减小。

有效分子扩散系数 D_e 和分配系数 K_d 是影响静水条件下的分子扩散的最重要的两个参数,下面分析这两个参数的取值对计算结果的影响。

3.1 有效分子扩散系数 D_e

有效分子扩散系数 D_e 的大小决定了溶解相DNAPL分子在土中扩散的速度。统计分析结果表明,黏土中NAPL有效分子弥散系数 D_e 在 $(1 \sim 5) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间^[17-19]。将 D_e 分别取 $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,其他参数按照表1中的对流弥散方程参数设置,计算得到的溶解相DNAPL在土中的迁移过程如图4所示。有效分子扩散系数增大10倍,DNAPL迁移速度仅增大到原来的3倍左右,10年的最大迁移深度也仅为1 m左右。

3.2 分配系数 K_d

黏土中有机质含量较高,故研究吸附作用对溶解相DNAPL迁移的影响很有必要。线性吸附分配系数 K_d 分别取 $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (不考虑吸附)和 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,其他溶

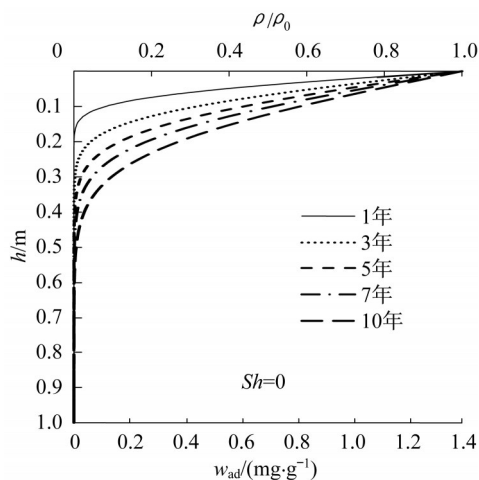


图3 静水条件下溶解相DNAPL的分子弥散
Fig.3 Molecular diffusion of dissolved DNAPL under hydrostatic condition

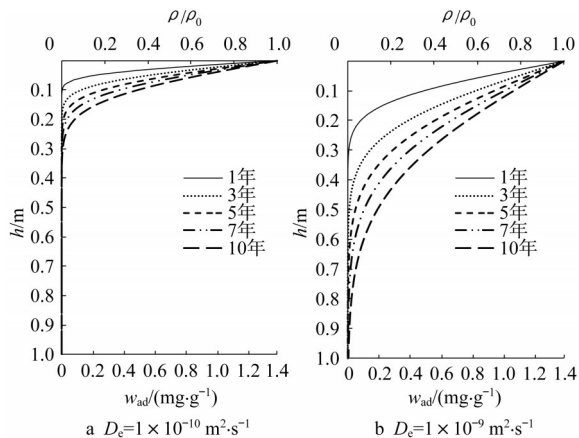


图4 有效分子扩散系数参数分析
Fig.4 Parameter analysis of effective molecular diffusion coefficient

质运移参数为表1中给出的数值,得到的计算结果如图5所示。从图5可知,分配系数 K_d 越大,阻滞作用越明显,DNAPL迁移速度越慢。在不考虑吸附的情况下($K_d=0 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$),10年的迁移深度增大到2 m左右。可见,饱和黏性土的吸附作用会显著影响溶解相DNAPL的迁移。

以上分析结果表明,水流静止条件下,加上吸附所导致的阻滞,DNAPL在饱和黏性土中的弥散迁移速度非常缓慢,十几年和几十年内不会造成饱和黏性土的深部污染。

4 连续注入下两相流-对流弥散迁移分析

下面进行连续注入情况下的两相流与对流弥散

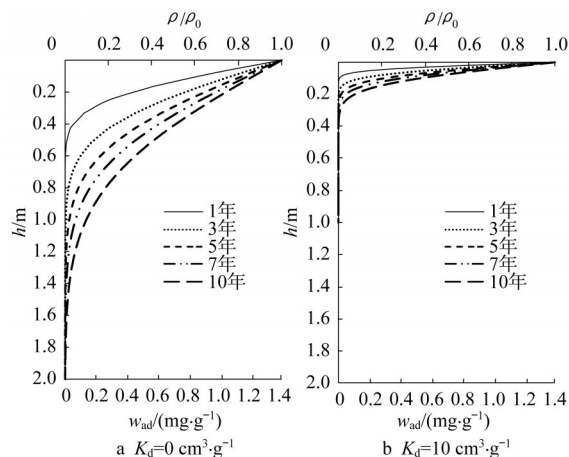


图5 线性吸附分配系数参数分析
Fig.5 Parameter analysis of distribution coefficient of linear sorption

耦合分析。采用图2所示的边界条件,在土柱顶面的自由相DNAPL施加0.5 m的水头,即5 kPa的压力(也就是约45 cm氯苯的高度)。这种情况下自由相的DNAPL会在重力作用下逐渐向下迁移。下面主要介绍分析得到的自由相DNAPL的纵向迁移规律,以及参数取值对分析结果的影响。

4.1 自由相DNAPL含量、压力以及流速

计算得到的不同时间的自由相DNAPL的质量分数 w_{nw} (自由相DNAPL的质量与土的总质量之比)和饱和度 S_{nw} 随深度 h 的变化如图6所示。可以看出,10年后的迁移深度达到2.5 m左右,大于图3给出的不考虑两相流情况下的迁移深度,平均迁移速度为 $0.25 \text{ m}\cdot\text{年}^{-1}$ 。自由相DNAPL的饱和度在0.003以内,质量分数在 $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以内,与前面给出的溶解态DNAPL的质量分数处于同一个数量级。尽管这个数量级是非常低的,但是仍然超出污染物氯苯的筛选值($0.068 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此,两相流迁移可能是导致深部饱和黏性土中DNAPL检出值超标的原因。

图7给出了DNAPL压力 p_{nw} 、水压力 p_w 以及毛管压力 p_c 随深度的变化。可以看出,水压力 p_w 几乎始终维持在静水压力,而DNAPL压力 p_{nw} 则随着迁移深度的增加逐渐向深部传递。毛管压力 p_c 决定了自由相DNAPL的饱和度。毛管压力最大值为5 kPa,出现在地表。

图8给出了 v_{nw} 和 v_w 随深度的变化。在自由相DNAPL迁移深度范围内,水的达西流速随深度的增加而增大,DNAPL的达西流速随深度的增加而减小。下面来分析造成这种现象的原因。随着深度的

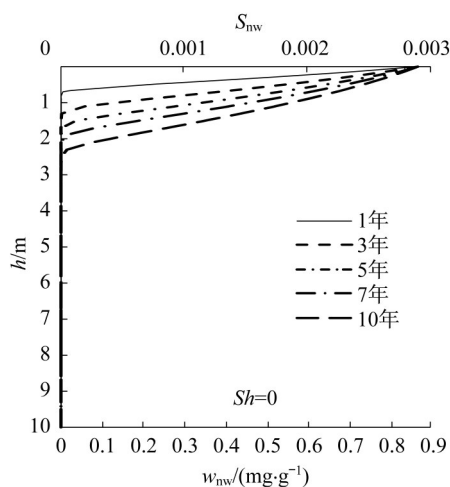


图6 饱和黏性土中自由相DNAPL的含量
Fig.6 Content of free DNAPL in soil

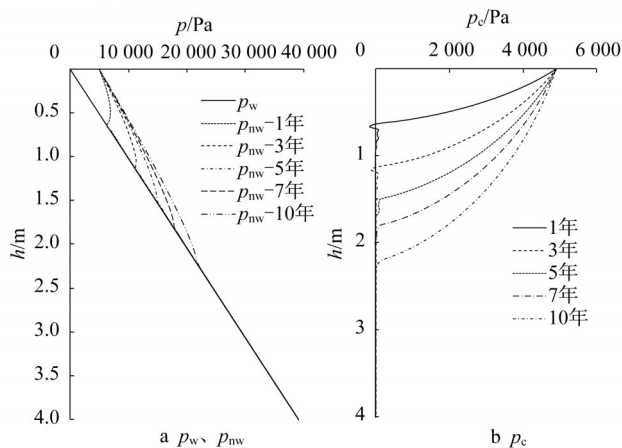


图7 p_{nw} 、 p_w 和 p_c 随深度的变化
Fig.7 DNAPL pressure, water pressure, and capillary pressure

增大, DNAPL的饱和度减小导致相对渗透率减小, 而压力梯度略有增大, 因而达西流速减小。对于孔隙水, 随着深度的增大, 水的饱和度增大导致渗透系数增大, 而压力梯度基本不变, 因此水的达西流速增大。在DNAPL侵入深度以下, 水的饱和度为100%而水力梯度不变, 因此水的速度沿深度基本不变。

图8中给出的DNAP和水的达西流速为一个数量级, 在0~0.3 mm·年⁻¹之间, 这个速度是非常小的。然而由于二者饱和度的巨大差别(自由相DNAPL的饱和度在0.003以内, 而水的饱和度接近1), 因此根据式(9)得到的DNAPL和水的真实流速也差别较大。图9给出了DNAPL和水的真实流速 u_w 和 u_{nw} , DNAP的真实流速达到100~200 mm·年⁻¹, 是水的几百倍, 这与图6中给出的平均每年迁移0.25 m的速度是吻合的。注意DNAPL真实流速随

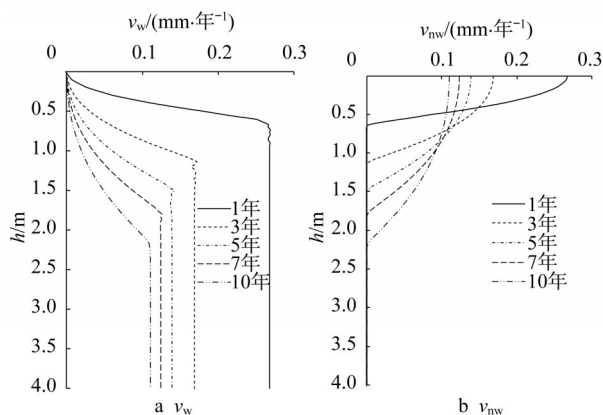


图8 v_w 和 v_{nw} 随深度的变化

Fig.8 Darcy velocities of water and DNAPL

深度的增大而增大, 与达西流速随深度的变化正好相反。在DNAPL饱和度接近0的深度处, DNAPL真实速度会出现突变的现象, 这是因为计算真实速度时, 当式(9)分母中的饱和度接近0时得到的结果会不稳定。

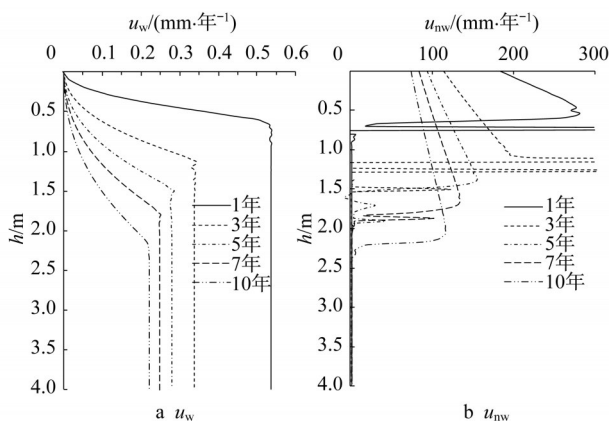


图9 u_w 和 u_{nw} 随深度的变化

Fig.9 Real velocities of water and DNAPL

4.2 自由相DNAPL的溶解

为了对自由相NDAPL在土中的溶解速度有一个直观的印象, 这里先分析静止条件下(DNAPL和水的流速均为0)自由相DNAPL在土中的溶解。静止条件下自由相DNAPL的溶解可以表示为

$$\begin{cases} \epsilon S_w \frac{\partial \rho}{\partial t} = k_t (S - \rho) \\ \rho|_{t=0} = 0 \\ \rho|_{t=\infty} = S \end{cases} \quad (13)$$

上述微分方程的解为

$$\rho(t) = S \left(1 - e^{-k_t t / (\epsilon S_w)} \right) \quad (14)$$

取氯苯的 $D_e=3\times 10^{-10}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 黏土 $d_{50}\approx 0.01\text{ mm}$, 孔隙度 $\epsilon=0.5$, 水的饱和度 $S_w=0.9$, 修伍德准数 $Sh=2$, 得到

$$\rho(t)=S(1-e^{-40t/3}) \quad (15)$$

令 $\rho(t)/S=0.999$, 计算得到 $t=0.52\text{ s}$ 。意味着在 $t=0.52\text{ s}$ 时, 水中氯苯的质量浓度就达到了溶解度。溶解平衡过程是迅速的, 其原因是黏土的平均粒径 d_{50} 要远远小于砂土, 因此按式(2)计算得到的溶解平衡速率 k_t 较大。Lenczewski 等^[20]通过实验发现, TCE(三氯乙烯)能够迅速进入富含黏土的细粒土中, 并快速溶解在孔隙水中。因此可以认为自由相 DNAPL 在饱和黏性土中的溶解平衡过程几乎是瞬时的。

图 13 给出了分析得到的溶解相 DNAPL 在土中的分布。与图 3 对比可以看出, 自由相 DNAPL 的溶解使得溶解相 DNAPL 的分布发生了显著的变化。在自由相 DNAPL 迁移深度范围内, 溶解相 DNAPL 的质量浓度均达到溶解度。且由于机械弥散作用, 10 年时溶解相的最大迁移深度比自由相的(约 2.5 m)还要深, 达到 3.0 m 左右。以上分析表明, 饱和黏性土中溶解相 DNAPL 含量受两相流和溶解作用控制, 而不是对流弥散作用。两相流分析对土中溶解态 DNAPL 含量的分析同样非常重要。

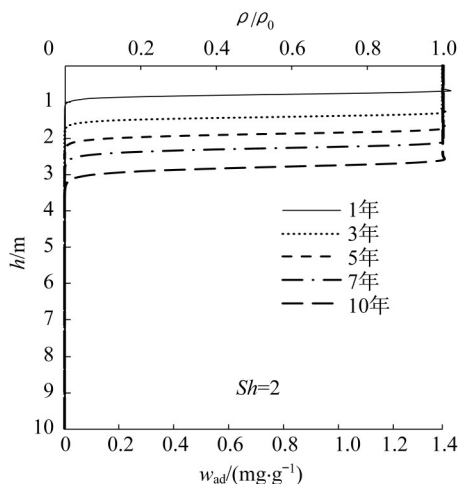


图 10 溶解相 DNAPL 的分布 ($Sh=2$)

Fig.10 Profile of dissolved DNAPL ($Sh=2$)

4.3 渗透率的影响

土体固有渗透率 κ 是影响自由相 DNAPL 迁移的一个最重要的参数, 它决定了自由相 DNAP 的迁移速率。将 κ 从 $1\times 10^{-15}\text{ m}^2$ 减小至 $1\times 10^{-16}\text{ m}^2$ 和 $1\times 10^{-17}\text{ m}^2$, 也就是饱和渗透系数 k_s 从 $1\times 10^{-6}\text{ cm}\cdot$

s^{-1} 减小至 $1\times 10^{-7}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1\times 10^{-8}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 其余参数均不变。这种渗透性的变化相当于由渗透性较大的粉质黏土变为渗透性低的压实黏土。计算得到的自由相 DNAPL 的迁移剖面如图 11 所示。

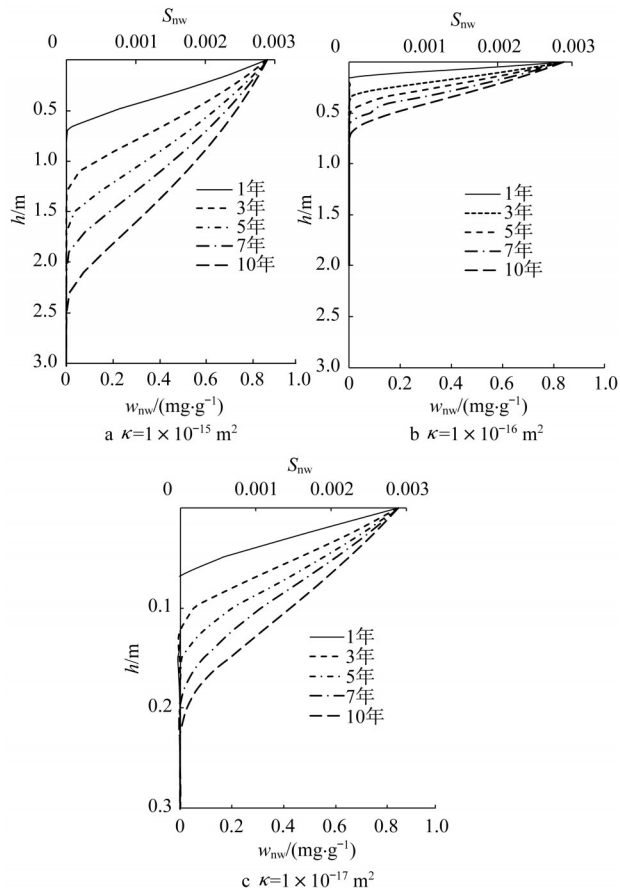


图 11 固有渗透率不同取值的分析结果

Fig.11 Paramter analysis of intrinsic pemibility

从图 11 可以看出, 渗透系数降低以后, 自由相 DNAPL 的迁移速度和迁移深度均降低。当 κ 减小 100 倍时, 迁移深度减小至原来的 1/10。只有当饱和和黏性土的渗透率很低时, 自由相 DNAPL 向下的迁移才会非常缓慢。对于天然饱和粉质黏土, 其渗透系数往往会达到 $1\times 10^{-6}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的数量级, 这种地层中自由相 DNAPL 的向下迁移是不可忽视的。

4.4 S_w-p_c 关系的影响

S_w-p_c 关系对两相流有直接的影响。改变参数 α 和 n 的数值, 参数 α 分别取 0.002 5(减小)和 0.010 0(增大), 参数 n 分别取 1.2(减小)和 2.0(增大)以了解 S_w-p_c 关系对自由相 DNAPL 迁移的影响。计算得到的自由相 DNAPL 的迁移剖面分别如图 12 和图 13 所示。

从计算结果来看, 参数 α 对 DNAPL 饱和度的影响较大, 对 DNAPL 侵入深度的影响较小。参数 n 对

DNAPL 迁移速度和迁移深度影响很大,在 $n=1.2$ 的情况下,连续注入10年的迁移深度可达到10 m;而在 $n=2.0$ 的情况下,连续注入10年的迁移深度只有1 m。因此,迁移速度和深度对参数 n 的取值非常敏感。这和公式(11)是一致的,相对渗透率仅与参数 n 有关,而和 α 无关。

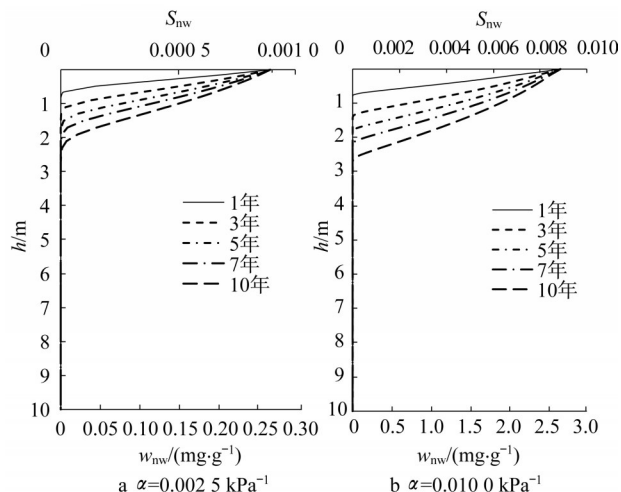


图12 参数 α 不同取值的计算结果

Fig.12 Parameter analysis of α

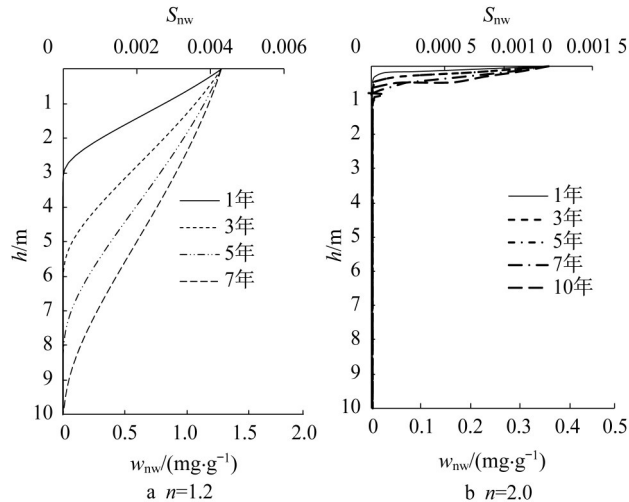


图13 参数 n 不同取值的计算结果

Fig.13 Parameter analysis of n

4.5 DNAPL 污染源消失后的纵向迁移

前面分析了土柱表面 DNAPL 污染源在 5 kPa 压力下连续注入 10 年情况下的 DNAPL 迁移特性。在连续污染 10 年后,将土柱顶部的 DNAPL 压力设为 0,代表工厂关闭等原因导致的污染源消失,分析得到了污染源消失后 50 年 DNAPL 在土中的迁移过程。

图 14 给出了污染源消失后(阶段 B)自由相

DNAPL 的饱和度剖面,并与前期连续注入 10 年(阶段 A)的计算结果对比。顶部污染源消失后, DNAPL 完全在重力作用下继续向下迁移,最大饱和度出现的深度也逐渐下移。由于 DNAPL 总量基本不变,因此随着迁移深度的增加,最大饱和度逐渐减小。在第 60 年时最大迁移深度达到近 6 m,平均迁移速度约 $0.08 \text{ m} \cdot \text{年}^{-1}$,比阶段 A 的平均迁移速度 $0.25 \text{ m} \cdot \text{年}^{-1}$ 要小一些。

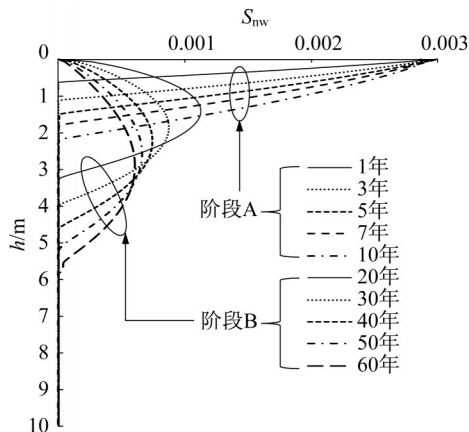


图14 污染源消失后自由相 DNAPL 的分布

Fig.14 DNAPL distribution after removing pollution source

5 结论

基于 COMSOL Multiphysics 软件平台,开发了 DNAPL-水两相流分析以及考虑吸附、溶解作用的溶质运移分析模块,进行了均质饱和黏土中 DNAPL 纵向迁移过程的分析,得到了一些有意义的结论。

(1) 饱和黏性土中溶解态 DNAPL 的分子扩散迁移过程非常缓慢,不能在几十年内造成土体深部污染。自由相 DNAPL 的纵向迁移速度主要受固有渗透率 k 以及毛管压力-饱和度关系的影响,可在一定条件下成为饱和黏性土中 DNAPL 竖向迁移的主控因素。

(2) 毛管压力-饱和度模型中参数 n 以及土的固有渗透率 k 控制着自由相 DNAPL 的纵向迁移速度以及含量。尽管在低毛管压力下自由相 DNAPL 难以大量侵入饱和黏性土(饱和度只有千分之几),但仍然会超过污染物的环境筛选值。对于渗透系数较大的饱和黏性土地层(如粉质黏土层),这种微量的、真实流速可达每年几十厘米的流动足以造成 DNAPL 在几十年内迁移到十几米的深度。

以上基于数值分析得到的结论,能够初步解释

一些旧农药厂厂区饱和黏性土地中深部存在DNAPL污染的现象。关于饱和黏性土中的DNAPL-水两相流分析,仍然需要进行更为深入和系统的研究工作。

参考文献:

- [1] FETTER C W. Contaminant hydrogeology [M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [2] 胡黎明, 劳敏慈, 濮家骊, 等. LNAPLs在非饱和土中迁移的离心试验模拟[J]. 岩土工程学报, 2002, 24(6):690.
HU Liming, LAO Minci, PU Jialiu, *et al.* Centrifuge modeling of LNAPLs migration in unsaturated soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2002, 24(6): 690.
- [3] 胡黎明, 邢巍巍, 吴照群, 等. 多孔介质中非水相流体运移的数值模拟[J]. 岩土力学, 2007, 28(5):951.
HU Liming, XING Weiwei, WU Zhaoqun, *et al.* Numerical simulation of non-aqueous fluid transport in porous media [J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(5): 951.
- [4] 施小清, 吴吉春, 刘德朋, 等. 饱和介质中重非水相液体运移的数值模拟及敏感性分析[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2011, 47(3):299.
SHI Xiaoqing, WU Jichun, LIU Depeng, *et al.* Numerical simulation and sensitivity analysis of heavy non-aqueous phase liquid transport in saturated media [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2011, 47(3): 299.
- [5] ESSAID H I, BEKINS B A, COZZARELLI I M. Organic contaminant transport and fate in the subsurface: evolution of knowledge and understanding[J]. Water Resources Research, 2015, 51(7):4861.
- [6] 余梅. 氯苯类化合物在低渗透黏性土介质中的迁移规律研究[D]. 武汉:中国地质大学(武汉), 2016.
YU Mei. Study on the migration of chlorobenzene compounds in low permeability cohesive soil [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2016.
- [7] O'HARA S K, PARKER B L, JØRGENSEN P R, *et al.* Trichloroethene DNAPL flow and mass distribution in naturally fractured clay: evidence of aperture variability [J]. Water Resources Research, 2000, 36(1):135.
- [8] PARKER B L, CHERRY J A, CHAPMAN S W. Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 74(1/4):197.
- [9] BOWMAN C W, WARD D M, JOHNSON A I, *et al.* Mass transfer from fluid and solid spheres at low reynolds numbers[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1961, 39(1):9.
- [10] WAKAO N, KAGEI S D. Heat and mass transfer in packed beds[J]. Aiche Journal, 1982, 1(2):193.
- [11] MILLER C T, POIRIERMCNEILL M M, MAYER A S. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: mass transfer characteristics.[J]. Water Resources Research, 1990, 26(11): 2783.
- [12] PARKER J C, LENHARD R J, AND KUPPUSAMY T. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media [J]. Water Resources Research, 1987, 23(4):618.
- [13] GENUCHTEN V, TH M. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils [J]. Soil Science Society America Journal, 1980, 44: 892.
- [14] MUALEM Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media[J]. Water Resources Research, 1976, 12: 513.
- [15] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行): GB36600—2018 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land (trial): GB36600—2018 [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2018.
- [16] LU N, LIKOS W J. Unsaturated soil mechanics [M]. Hoboken: John Wiley, 2004.
- [17] MOTT H V, WEBER JR W J. Factors influencing organic contaminant diffusivities in soil-bentonite cutoff barriers [J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(10):1708.
- [18] BARONE F S, ROWE R K, QUIGLEY R M. A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1992, 10(3):225.
- [19] MYRAND D, GILLHAM R W, SUDICKY E A, *et al.* Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: laboratory tests [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1992, 10(2):159.
- [20] LENCZEWSKI M, MCKAY L, PITNER A, *et al.* Pure-phase transport and dissolution of TCE in sedimentary rock saprolite[J]. Ground Water, 2006, 44(3):406.