DOI: 10.11779/CJGE20220547

水平渗透性反应屏障在污染场地 VOC 蒸气管控中的 应用及分析

朱张文1, 冯世进*1,2

(1. 同济大学地下建筑与工程系,上海 200092; 2. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室,上海 200092)

摘 要:水平渗透性反应屏障(HPRB)是一种针对包气带中挥发性有机化合物(VOC)蒸气的被动修复技术,具有运行无耗能的优点,能够作为大范围 VOC 污染场地长效风险管控措施。本文提出了 VOC 蒸气在含 HPRB 的层状土中迁移的一维瞬态半解析模型,采用 Laplace 变换得到 Laplace 域下的通解后,采用 Talbot 数值方法实现 Laplace 逆变换得到时间域下的 VOC 蒸气迁移的半解析解。解析模型计算结果和数值模型的结果吻合良好。算例结果表明,HPRB 更适用于原位土体扩散系数较低的污染场地;HPRB 埋深过大不利于 VOC 蒸气的去除;增加 HPRB 厚度能有效去除场地中的 VOC 蒸气;污染源质量浓度衰减系数增加会降低场地中 VOC 蒸气峰值质量浓度,不考虑污染源质量浓度衰减会导致 HPRB 的设计过于保守。最后提出了 HPRB 埋深和厚度的设计思路。

关键词:水平渗透性反应屏障;瞬态解析模型;层状土; VOC 蒸气;污染场地

中图分类号: TU449; X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)08-1693-10

作者简介:朱张文(1994一),男,博士研究生,主要从事环境岩土工程方向的科研工作。E-mail: 1910003@tongji.edu.cn。

Application and analysis of horizontal permeable reaction barrier in risk mitigation of VOC vapor in contaminated sites

ZHU Zhangwen¹, FENG Shijin^{1, 2}

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and

Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The horizontal permeable reaction barrier (HPRB) is a passive remediation technology for the volatile organic compound (VOC) vapor in the vadose zone. It has the advantage of consuming less energy during the operation. And it can be used as a long-term risk control measure for the large-scale VOC contaminated sites. A transient analytical model is proposed in this study to simulate the VOC vapor migration in the layered soil containing a layer of the HPRB. The Laplace transformation is adopted to derive the general solution in the Laplace domain, and then the Laplace inversion of the numerical Talbot method is adopted to derive the semi-analytical solution of the VOC vapor migration. It is found that the HPRB is more suitable for the contaminated sites with low effective diffusivity soil. The large depth of the HPRB is not conducive to the removal of the VOC vapor. The increase of thickness of the HPRB enhances the removal of the VOC vapor. The increase of the source concentration decay rate can reduce the peak value of the VOC concentration in the contaminated sites. The neglect of the source decay can lead to the excessively conservative design of the HPRB. Finally, the design procedure of the depth and thickness of the HPRB is proposed.

Key words: horizontal permeable reaction barrier; transient analytical model; layered soil; VOC vapor; contaminated site

0 引 言

地下储罐泄露、污水管线泄露以及工厂旧址土壤 残余污染等因素都会导致场地中的土壤和地下水受到 挥发性有机化合物(VOC)污染^[1]。由于 VOC 污染物 易挥发的特性, VOC 蒸气会从受 VOC 污染的地下水 或者土壤中挥发出,并在土壤中发生迁移。土壤中 VOC 蒸气迁移出地表或者入侵污染场地周边的建筑 都会威胁污染场地周边人群的生命健康。因此亟需开 展土壤中 VOC 蒸气迁移以及处理方法的研究。 对于有机污染场地,目前常用的有机污染土原位

*通信作者(E-mail: fsjgly@tongji.edu.cn)

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1808104);国家自然科 学基金杰出青年基金项目(41725012);国家自然科学基金重点基金项 目(41931289) 收稿日期: 2022-05-02

修复技术包括气相抽提技术、原位热处理技术、原位 化学氧化技术和微生物修复技术等^[2-3]。其中气相抽提 技术是最常用的原位修复技术之一,能够有效降低污 染土壤中的 VOC 蒸气质量浓度。但气相抽提技术运 行周期较长,且抽提出的 VOC 蒸气仍需要进行后处 理降低毒性,一定程度上增加了工程成本^[4]。近年来, Mahmoodlu 等^[5]提出了采用水平渗透性反应屏障 (HPRB)来限制包气带中 VOC 蒸气的迁移,利用 VOC 蒸气与 HPRB 中的修复药剂发生的化学反应将 VOC 蒸气转化为无害产物,减小土壤中 VOC 蒸气迁 移造成的危害。HPRB 技术对土壤中 VOC 蒸气的去除 效率高,运行期间能源消耗少,是一种比气相抽提技 术更经济的污染场地长效管控措施。

为了研究 HPRB 对 VOC 蒸气的去除效果,已有 学者展开了相关的试验研究^[4-7]。Mahmoodlu 等^[4]通过 开展室内试验发现高锰酸钾固体颗粒能够将 VOC 蒸 气氧化成低毒性的产物,且 VOC 蒸气的氧化反应满 足线性氧化动力学模型。随后,Mahmoodlu 等^[5-6]通过 将高锰酸钾固体颗粒和砂土颗粒混合制成 HPRB,开 展室内土柱试验研究 HPRB 饱和度、厚度与深度等多 种因素对 VOC 蒸气去除效率的影响。除了采用高锰 酸钾固体氧化 VOC 蒸气以外,Zingaretti 等^[7]提出采 用零价铁固体颗粒作为 HPRB 中的反应材料,并开展 室内试验研究了零价铁固体对三氯乙烯(TCE)蒸气 的去除效果。上述试验研究皆表明 HPRB 能够有效去 除 VOC 蒸气,能够避免 VOC 蒸气从污染场地逸出造 成危害。

目前针对 VOC 蒸气在含 HPRB 土层中迁移反应 的解析模型研究较少。Verginelli 等^[8]建立了 VOC 蒸 气在 HPRB 中迁移的一维瞬态解析模型,该模型包含 非饱和原位土体以及 HPRB 两层土。其计算结果表明 采用 HPRB 去除土壤中的 VOC 蒸气的成本明显低于 气相抽提技术;但是,该解析模型在求解 VOC 蒸气 于原位土体中迁移时采用了半无限域解答,与有限厚 度的原位土体相矛盾,且无法考虑成层土体。土层的 成层特性在自然界中普遍存在,且对 VOC 蒸气在土 层中的迁移有显著影响。对于 VOC 蒸气在层状土中 迁移的解析模型也并不少见[9-12]。其中, Xie 等[12]提出 了 VOC 蒸气在填埋场四层复合封顶系统中扩散-降解 的解析解,其中考虑了 VOC 蒸气在土工膜表面的分 配系数以及在其它土层中的降解。但是不同于 Xie 等[12] 考虑的填埋场复合封顶系统的4层结构,含HPRB的 污染场地中不含有土工膜,而且自然界中的土层数可 能多于四层。因此,有必要在前人模型研究基础上提 出 VOC 蒸气在含 HPRB 的层状土中迁移的瞬态解析

模型。

本文考虑了 VOC 蒸气在含 HPRB 的污染场地中 的扩散、吸附以及氧化反应,提出了层状土污染场地 下 VOC 蒸气一维迁移瞬态解析模型,并进行验证。 随后分析了场地中土层参数、HPRB 厚度和埋深、污 染源深度和质量浓度衰减系数等因素对 VOC 蒸气迁 移与反应的影响。最后,提出了 VOC 污染场地中 HPRB 的设计思路,为实际工程提供参考。

污染物蒸气迁移反应模型的建立与 验证

针对 VOC 污染场地中挥发出的 VOC 蒸气,提出 采用 HPRB 对 VOC 蒸气进行氧化处理,减小 VOC 蒸 气逸出危害。VOC 蒸气在含 HPRB 的成层土中的迁移 概念模型如图 1 所示。HPRB 层由砂土和反应药剂(如 高锰酸钾)混合制成^[5-6];上部土层为回填土,回填土 的上方设置有封闭屏障阻止通过 HPRB 的 VOC 蒸气 逸出;下部土层为原位土体,其中原位土体可能为层 状土。VOC 蒸气在回填土和原位土体中发生扩散和吸 附,在 HPRB 中除了扩散和吸附外,还会溶解在 HPRB 中的孔隙水中与被同样溶解在孔隙水中的高锰酸钾氧 化而发生化学反应^[5]。针对 VOC 蒸气在含 HPRB 的 成层土中迁移反应过程,提出了相应的 VOC 蒸气一 维迁移瞬态解析模型。

0		封闭屏障	大气
L ₁	t t	HPRB埋深L _{HPRE}	第1层土
L ₂	- * *	HPRB厚度d _{HPRB}	第2层土 HPRB
L ₃	111	→VOC蒸气氧化	第3层土
L_n	111	VOC蒸气扩散	第n层土
	7		面污染源

图 1 VOC 蒸气在含 HPRB 土层中迁移概念模型图

Fig. 1 Schematic graph of migration of VOC vapor in layered soil containing HPRB

1.1 基本假定

计算模型的假定如下:①污染源为空间范围足够 大的面污染源,污染物源质量浓度空间分布均匀,因 此本模型可以简化为一维模型;②各土层为均质土层, 土层参数不随深度发生变化;③HPRB中高锰酸钾固 体的含量充足,HPRB中的氧化剂质量浓度等于其溶 解;④VOC 蒸气迁移过程中,土壤温度、pH 值以及 含水率等保持恒定;⑤VOC 蒸气在土层中迁移形式以 扩散为主,不考虑 VOC 蒸气的对流。

1.2 控制方程与边界条件

第 i 层土中 VOC 蒸气一维运移的控制方程如下:

$$R_{i}\frac{\partial c_{i}(z,t)}{\partial t} = D_{i}\frac{\partial^{2}c_{i}(z,t)}{\partial z^{2}} - \frac{\varphi_{\mathrm{w},i}k_{i}^{\prime\prime}c_{\mathrm{ox}i}}{H_{\mathrm{m}}}c_{i}(z,t) \quad , \quad (1)$$

其中,

 $k_i'' = [H(z - L_{HPRB}) - H(z - L_{HPRB} - d_{HPRB})]k_{HPRB}$ 。 (2) 式中: c_i 为 VOC 蒸气质量浓度; R_i 为阻滞因子; D_i 为 VOC 蒸气在土层中的有效扩散系数; $\varphi_{w,i}$ 为土层含水孔隙率; H_m 为 VOC 蒸气的无量纲亨利常数; c_{oxi} 为 HPRB 层中氧化剂质量浓度; k_i'' 为土层中的二阶化 学反应速率,在回填土和原位土体中, k_i'' 为 0,在 HPRB 层中, k_i'' 等于 VOC 蒸气的二阶反应速率(k_{HPRB}); d_{HPRB} 和 L_{HPRB} 分别为 HPRB 层的厚度与埋深。单位阶跃函数 H(x)可定义为

$$H(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x \le 0) \end{cases}$$
 (3)

VOC 蒸气在土层中的有效扩散系数采用 Millington-Quirk 公式计算^[13]:

 $D_{i} = D_{a} \varphi_{a,i}^{10/3} / \varphi_{t,i}^{2} + D_{w} \varphi_{w,i}^{10/3} / (H_{m} \varphi_{t,i}^{2}) \quad . \tag{4}$

式中: $\varphi_{t,i}$ 为土层总孔隙率; $\varphi_{a,i}$ 为土层含气孔隙率; $D_a 和 D_w 分别为 VOC 蒸气在大气和水中的扩散系数。$

土层对 VOC 蒸气的阻滞因子可以通过下式计算 得到:

$$R_{i} = \varphi_{a,i} + \varphi_{w,i} / H_{m} + K_{oc} f_{oc,i} \rho_{b,i} / H_{m} \quad .$$
(5)

式中: K_{oc} 为有机碳对 VOC 的吸附系数; f_{oc,i} 为土层 中有机碳的质量分数; ρ_{b,i} 为土层的密度。

现有试验研究表明, HPRB 中的含水率、pH 值以 及药剂颗粒的比表面积都会影响 VOC 蒸气的去除效 率。HRPB 中含水率提高能够有效提高 VOC 蒸气的去 除效率^[6]。强酸性或者强碱性的反应条件会减小药剂 与 VOC 蒸气的反应速率^[5-6]。药剂颗粒的比表面积增 加能够提高 VOC 蒸气的去除效率,其影响主要体现 在 VOC 蒸气二阶反应速率的提高^[7]。由式(1)可见 本文建立的模型能够考虑 HPRB 含水率以及 VOC 蒸 气二阶反应速率对 VOC 蒸气去除效率的影响。

由于在地表采用了封闭屏障阻碍穿过 HPRB 的 VOC 蒸气逸出,模型的上边界满足第二类边界条件:

$$\frac{\partial c_1(0,t)}{\partial z} = 0 \quad . \tag{6}$$

本模型的下边界为质量浓度均匀分布的面污染 源,污染源处的 VOC 蒸气质量浓度满足第一类边界 条件:

$$c_n(L,t) = H_{\rm m} c_{\rm gw} e^{-k_{\rm gw}t} \quad . \tag{7}$$

式中: *c*_{gw}为地下水中 VOC 初始质量浓度; *k*_{gw}为污染 源质量浓度的衰减系数,当 *k*_{gw}=0 的时候,污染源为 恒定质量浓度源。

模型的初始条件为

$$c_i(z,0) = 0 \quad \ \ \, (8)$$

各土层间的界面需要满足质量浓度与通量连续 条件,其表达式可写为

$$c_{i-1}(L_{i-1},t) = c_i(L_{i-1},t) ,$$

$$D_{i-1} \frac{\partial c_{i-1}(L_{i-1},t)}{\partial z} = D_i \frac{\partial c_i(L_{i-1},t)}{\partial z} ,$$
(9)

1.3 模型求解

采用 Laplace 变换将时域下的控制方程(式1)转换为如下 Laplace 域下的控制方程:

$$D_{i} \frac{\mathrm{d}^{2} \overline{c}_{i}(z,s)}{\mathrm{d}z^{2}} - \left(\frac{\varphi_{\mathrm{w},i} k_{i}^{\prime} c_{\mathrm{ox}i}}{H_{\mathrm{m}}} + s R_{i}\right) \overline{c}_{i}(z,s) = 0 \quad . \tag{10}$$

该模型在 Laplace 域下的边界条件可以写为

$$\left. \begin{cases} \frac{d\overline{c}_{1}(0,s)}{dz} = 0 , \\ \overline{c}_{n}(L,s) = H_{m}c_{gw} / (s + k_{gw}) . \end{cases} \right\}$$
(11)

Laplace 域下各土层间的连续条件可写为

$$\overline{c}_{i}(L_{i-1},s) = \overline{c}_{i-1}(L_{i-1},s) ,$$

$$D_{i} \frac{\mathrm{d}\overline{c}_{i}(L_{i-1},s)}{\mathrm{d}z} = D_{i-1} \frac{\mathrm{d}\overline{c}_{i-1}(L_{i-1},s)}{\mathrm{d}z} \circ$$
(12)

可以解得控制方程式(10)的通解为

$$\overline{c_i}(z,s) = A_i e^{P_i z} + B_i e^{-P_i z} \quad , \tag{13}$$

$$P_i = \sqrt{\left(\varphi_{\mathrm{w},i} k_i'' c_{\mathrm{ox}i} + s H_{\mathrm{m}} R_i\right) / \left(H_{\mathrm{m}} D_i\right)} \quad . \tag{14}$$

将式(13)代入层间连续条件式(12)后可得 $A_i e^{P_i L_{i-1}} + B_i e^{-P_i L_{i-1}} = A_{i-1} e^{P_{i-1} L_{i-1}} + B_{i-1} e^{-P_{i-1} L_{i-1}}$, $\frac{D_i P_i}{D_{i-1} P_{i-1}} (A_i e^{P_i L_{i-1}} - B_i e^{-P_i L_{i-1}}) = A_{i-1} e^{P_{i-1} L_{i-1}} - B_{i-1} e^{-P_{i-1} L_{i-1}}$ 。

(15)

基于式(15)可建立如下传递矩阵确定各层通解 中待定系数 *A_i*和 *B_i*的相对关系:

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = \mathbf{F}_{i-1} \begin{bmatrix} A_{i-1} \\ B_{i-1} \end{bmatrix} , \qquad (16)$$

其中,

$$\boldsymbol{F}_{i-1} = \frac{1}{-2D_i P_i} \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} , \qquad (17)$$

$$T_{11} = (-D_{i-1}P_{i-1} - D_iP_i)e^{(P_{i-1} - P_i)L_{i-1}} , \quad (18)$$

$$T_{12} = (D_{i-1}P_{i-1} - D_iP_i)e^{-(P_{i-1} + P_i)L_{i-1}} , \quad (19)$$

$$T_{21} = (D_{i-1}P_{i-1} - D_iP_i)e^{(P_{i-1} + P_i)L_{i-1}} , \quad (20)$$

$$T_{22} = (-D_{i-1}P_{i-1} - D_iP_i)e^{(P_i - P_{i-1})L_{i-1}} \quad . \quad (21)$$

将通解式(13)以及传递矩阵式(16)代入边界 条件式(11)后,可建立如下方程:

$$\frac{H_{\rm m}c_{\rm gw}}{s+k_{\rm gw}} = \begin{bmatrix} e^{P_{\rm n}L} & e^{-P_{\rm n}L} \end{bmatrix} E \begin{bmatrix} A_{\rm l} \\ A_{\rm l} \end{bmatrix} , \qquad (22)$$

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{F}_{n-1} \boldsymbol{F}_{n-2} \cdots \boldsymbol{F}_{1} = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{bmatrix} \quad \circ \qquad (23)$$

第一层土通解中的待定系数 *A*₁ 和 *B*₁ 可以通过求 解方程(22)得到

$$A_{1} = \frac{H_{\rm m}c_{\rm gw}}{(s+k_{\rm gw})\left[(\gamma_{11}+\gamma_{12})e^{P_{nL}}+(\gamma_{21}+\gamma_{22})e^{-P_{nL}}\right]} , \quad (24)$$

$$B_1 = A_1 \quad . \tag{25}$$

将待定系数 *A*₁和 *B*₁代入传递矩阵式(16)进行 迭代计算即可求得各个土层通解中的待定系数。

VOC 蒸气质量浓度在时域下的解答可以采用 Talbot 方法^[14]对式(13)进行 Laplace 逆变换得到。 如此通过 Laplace 变换在 Laplace 域下求得通解后采用 数值方法对通解进行 Laplace 逆变换获得时间域下的 半解析解的方法在污染物瞬态迁移的模型研究中也有 较广泛的应用^[15-16]。

在时域下, HPRB 中氧化药剂的消耗总量可写为 $M_{\text{oxi}} = A_{\text{HPRB}} \gamma \int_{0}^{T} \int_{L_{\text{HPRB}}}^{L_{\text{HPRB}}+d_{\text{HPRB}}} \varphi_{\text{w},i} k_{i}' c_{\text{oxi}} c(x,t) / H_{\text{m}} dx dt$ (26)

式中: A_{HPRB} 为 HPRB 层的覆盖面积; γ 为氧化药剂 和 VOC 蒸气反应的化学计量比; T 为 HPRB 的服役 时间。式(26)在 Laplace 域下的表达式可以写为

$$\overline{M}_{\text{oxi}} = \frac{A_{\text{HPRB}} \gamma \varphi_{\text{w,i}} k_i^{r} c_{\text{oxi}}}{s H_{\text{m}}} \mathcal{L} \int_{L_{\text{HPRB}}}^{L_{\text{HPRB}} + d_{\text{HPRB}}} c(x, T) dx \quad . \tag{27}$$

1.4 模型验证

采用大型多物理场仿真有限元软件 COMSOL Multiphysics 建立数值模型和本文提出的解析模型计 算结果进行对比验证。验证算例中的污染源深度 *L* 为 3 m。污染源上方的土层自上而下依次为 1 m 砂土、 0.5 m HPRB 层、0.5 m 砂土和 1 m 粉土,土层特征参 数见表 1。

Table 1 Characteristic parameters of soil for simulations							
备注	$arphi_{ m a}$	$arphi_{ m w}$	$arphi_{ m t}$	$ ho_{ m b}/(m kg\cdot m^{-3})$	土壤类型		
☆盐F[17]	0.321	0.054	0.375	1660	砂土		
又瞅[17]	0.322	0.167	0.489	1350	粉土		
文献[5]	0.280	0.070	0.350	1340	HPRB		

表1 土层特征参数

本文中 VOC 污染物类型为四氯乙烯 (PCE), HPRB 中的氧化剂选用高锰酸钾,模型的其他输入参数如表 2 所示。高锰酸钾和 PCE 的化学反应方程式如下^[8]: $4KMnO_4 + 3C_2Cl_4 + 4H_2O$

$$\rightarrow$$
 4MnO₂+6CO₂+4K⁺+8H⁺+12Cl⁻° (28)

本文解析模型和数值模型的计算结果的对比如 图 2 所示。通过对比不考虑污染源衰变(图 2 (a)) 和考虑污染源衰变(图 2 (b))两种工况不同时刻的 PCE蒸气质量浓度分布,可以发现两者结果吻合良好, 解析模型的正确性得以验证。



图 2 本文模型计算结果与数值解对比



2 土层参数的影响

图 3 对比了本文提出的解析模型、Verginelli 等^[8] 建立的 HPRB 解析模型以及均质土模型的计算结果。 均质土模型的计算结果代表该砂土场地不采用 HPRB 管控的原始工况, 土层特征参数与输入参数见表 1, 2。 在本节的算例中污染源质量浓度保持恒定。在 200 d 左右封闭屏障下方的 PCE 蒸气质量浓度已经接近污

表 2 模型输入参数

Table 2 Input parameters used in simulation											
十日右扣礎	DCE					地下水	污染源衰	二阶反		KMrO 谷	反应的化学计
上広 η 𝑘μψ 今 島 ƒ [21]/	PCE 公子昰/	$D_{a}^{[18]/}$ (m ² ·s ⁻¹)	$D_{ m w}^{[18]}$	$H_{\rm m}^{[18]} = \frac{K_{\rm oc}^{[18]}}{(\rm L\cdot k)}$	$K_{ m oc}^{[18]/}$ (L·kg ⁻¹)	VOC 质量	变系数	应速率 coxi/	KWIIIO4 万 子昰/	量比 γ ^[8] /	
百里 Joc ^e ···	(a:mol ⁻¹)		$m^{2} \cdot s^{-1}$) $(m^{2} \cdot s^{-1})$			浓度 cgw/	$k_{\rm gw}^{[20]}/$	k ^{" [19]} /	$(g \cdot L^{-1})$	$(g:L^{-1})$ $(g:mol^{-1})$	(kg KMnO4/kg
(kg 00/kg 3011)	(g mor)					$(mg \cdot L^{-1})$	\mathbf{d}^{-1}	$(M^{-1} \cdot s^{-1})$	(g ind	(g mor)	PCE)
0.001	165.8	5.05×10 ⁻⁶	9.46×10 ⁻¹⁰	0.724	94.94	200	0~0.0029	0.0084	64 L	158	4/3

 $(\mathbf{n} \mathbf{n})$

染源处的蒸气质量浓度, 土层中充满 PCE 蒸气, 若封 闭屏障存在缺陷则 PCE 蒸气有较大逸出风险。对于采 用 HPRB 管控的工况, 在该砂土场地中距离污染源 1 m 处铺设一层 1 m 厚的 HPRB, HPRB 上方回填 1 m 厚的回填土。基于本文提出的解析模型计算结果可以 发现采用 HPRB 管控能够降低封闭屏障下方的 PCE 蒸气质量浓度超 10 个数量级, 极大降低 PCE 蒸气逸 出风险。对于相同 HPRB 管控工况, Verginelli 等^[8]建 立的模型只能考虑 1 m 厚的 HPRB 覆盖于 1 m 厚的原 位土上的简化工况, 高估了封闭屏障下方的 PCE 蒸气 质量浓度, 其结果可能会导致 HPRB 的保守设计, 增 加管控成本。



图 3 与均质土模型和现有 HPRB 模型计算结果对比

Fig. 3 Comparison of results by proposed analytical model, homogeneous soil model and existing HPRB model

2.1 HPRB 层饱和度和反应速率的影响

图4中分析了 HPRB 饱和度和 PCE 蒸气二阶反应 速率对封闭屏障下方 PCE 蒸气峰值质量浓度的影响。 HPRB 饱和度增加和蒸气二阶反应速率提高都会导致 封闭屏障下方的 PCE 蒸气峰值质量浓度降低。当 HPRB 中 PCE 的反应速率为 0.01 L/(mol·s)时, HPRB 的饱和度从 0.1 提升至 0.2 能够降低封闭屏障下方的 PCE 蒸气峰值质量浓度 4 个数量级;而当 HPRB 中 PCE 的反应速率为 0.05 L/(mol·s)时,同样将 HPRB 饱 和度自 0.1 提升至 0.2 能够降低 PCE 蒸气峰值质量浓 度超过 10 个数量级。因此,在高反应速率的条件下提 升 HPRB 饱和度对土壤中 PCE 蒸气管控效果更明显。 在 HPRB 设计中可以通过提升 HPRB 饱和度和调整更 优的反应环境来提升 HPRB 对场地中污染物蒸气的管 控效果。

2.2 回填土的影响

图 5 为采用不同类型的土壤作为回填土的工况中 封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度随时间的变化规律。 其中,原位土体为均质砂土。不同类型的回填土的土 层特征参数见表 1,PCE 蒸气在不同土壤中的扩散系 数和阻滞因子不同。由图 5 可看出,回填土有效扩散 系数降低和阻滞因子提高都会减缓 PCE 蒸气在土层 中的迁移,对于高阻滞性和低扩散性的回填土,土层 中蒸气运移达到稳态所需的时间更长。在污染源不发 生衰变的情况下回填土有效扩散系数和阻滞因子的变 化对于封闭屏障下方 PCE 蒸气稳态质量浓度没有影 响,VOC 蒸气稳态质量浓度均为 9.23×10⁻⁴ μg/m³。 对于污染源质量浓度不发生衰变的场地,回填土有效 扩散系数和阻滞因子变化不影响场地中 PCE 蒸气风 险的最终管控效果。



图 4 HPRB 饱和度和反应速率对 PCE 蒸气质量浓度的影响

Fig. 4 Influences of water saturation and reaction rate of HPRB on PCE vapor concentration



图 5 回填土有效扩散系数和阻滞因子对 PCE 蒸气质量浓度的 影响

Fig. 5 Influences of effective diffusivity and retardation rate of back-filled soil on PCE vapor concentration

2.3 原位土的影响

图 6 为单层原位土有效扩散系数与阻滞因子对封 闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度的影响。本算例中, HPRB 上方的回填土选用砂土。由图 6 可见,原位土 有效扩散系数增加会导致封闭屏障下方 PCE 蒸气峰 值质量浓度提高,而原位土阻滞因子变化不影响 PCE 蒸气峰值质量浓度。经计算,HPRB 下方 PCE 蒸气入 口通量与原位土有效扩散系数正相关,原位土有效扩 散系数从10⁻⁸ m²/s增加至10⁻⁶ m²/s时,HPRB下方 PCE 蒸气稳态入口通量由1.45×10⁻⁶ g/(m²·s)增加至1.35× 10⁻⁴ g/(m²·s)。HPRB 下方入口通量低意味着 PCE 蒸气 进入 HPRB 的速率缓慢, PCE 蒸气在 HPRB 中反应更 充分,所以 HPRB 的管控效果更好。对于污染源质量 浓度不发生衰变的工况, HPRB 更适用于原位土体有 效扩散系数较低的污染场地。





Fig. 6 Influences of effective diffusivity and retardation rate of local soil on PCE vapor concentration

为考虑层状原位土对 PCE 蒸气迁移反应的影响, 图 7 展示了双层原位土相对厚度比与有效扩散系数比 对 PCE 蒸气峰值质量浓度的影响。其中,原位土由第 3 层土和第 4 层土组成,总厚度为 1.0 m,第 4 层土为 均质砂土。随着第 3 层土的有效扩散系数 D₃增加,封 闭屏障下方 PCE 蒸气峰值质量浓度提高,峰值质量浓 度变化的范围与原位土的相对层厚有关。当 L₃等于 L₄时,D₃增加 2 个数量级后封闭屏障下方 PCE 蒸气 峰值质量浓度提高了 800%。而当土层厚度 L₃低于原 位土总厚度的 2%时,D₃增加 2 个数量级后封闭屏障 下方 PCE 蒸气峰值质量浓度仅提高了 20%,其影响相 对较小。对于实际工程中,不同场地的原位土层的层 数以及土层性质差异大,需要根据场地的实际情况具 体分析。



图 7 原位土厚度比与有效扩散系数比对 PCE 蒸气质量浓度的 影响

Fig. 7 Influences of layer thickness ratio and effective diffusivity ratio of local soil on PCE vapor concentration

3 HPRB 厚度与埋深的影响

作为 HPRB 的关键设计参数,HPRB 层的厚度 *d*_{HPRB}以及埋深*L*_{HPRB}对封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓 度的影响如图 8 所示。本节算例中原位土体以及回填 土都是均质砂土,污染源质量浓度保持恒定。当 HPRB 厚度小于 0.01 m 时,PCE 蒸气峰值质量浓度随着 HPRB 厚度增加迅速降低。随着 HPRB 厚度继续增加, PCE 蒸气峰值质量浓度呈现指数衰减趋势,增加 HPRB 厚度能够显著降低封闭屏障下方的 PCE 蒸气质 量浓度。当 HPRB 埋深为 0.25 m 时,HPRB 厚度大于 0.47 m能满足封闭屏障下方的 PCE 蒸气峰值质量浓度 低于给定的筛选值(100 μg/m³)。而当 HPRB 埋深为 2.25 m 时,HPRB 厚度需大于 0.57 m 才能达到相同的 管控效果。因此在 HPRB 埋深较浅时,HPRB 厚度增 加对 PCE 蒸气管控效果的提升更明显。



图 8 HPRB 厚度与埋深对 PCE 蒸气质量浓度的影响.

Fig. 8 Influences of thickness and depth of HPRB on PCE vapor concentration

图 9 为 HPRB 埋深分别为 1.0, 1.5 m 的两种工况 下 HPRB 层两端的单位面积累计入口通量 *F*_{in} 和累计 出口通量 *F*_{out}随时间的变化。当 HPRB 厚度为 0.5 m 时,可以发现埋深为 1.5 m 工况的单位面积 HPRB 下 方累计入口通量高于埋深为 1 m 的工况,这表明 HPRB 的下界面越靠近污染源,累计进入 HPRB 的 PCE 蒸气更多。虽然由于 HPRB 对 PCE 蒸气的氧化 反应,更多的 PCE 蒸气在 HPRB 中被消耗,但是埋深 为 1.5 m 的工况下单位面积 HPRB 上方的累计出口通 量仍然比 1 m 埋深的工况更高。这表明更多的 PCE 蒸 气穿过了 HPRB,因此导致了 HPRB 埋深较大时封闭 屏障下方 PCE 蒸气质量浓度更高。埋深过大的 HPRB 不仅会增加工程成本,还不利于对场地 PCE 蒸气风险 的管控。

4 污染源深度与衰减系数的影响

当考虑对场地中污染源进行修复或者考虑污染物



图 9 HPRB 层埋深对 HPRB 两侧累计通量的影响

Fig. 9 Influences of depth of HPRB on PCE vapor accumulated influx rate and outflux rate of HPRB

在厌氧环境下的生物降解的情况,污染源处的蒸气质 量浓度都会发生衰变。图 10 为考虑不同污染源质量浓 度衰减系数下均质砂土场地和铺设 HPRB 层的砂土场 地中封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度随时间的变化 曲线。其中 PCE 污染源质量浓度的衰减系数分别取现 有现场研究发现的最大值(0.034 d⁻¹)、平均值(0.0029 d⁻¹)和最小值(0 d⁻¹)^[20]。从图 10 可以看出,无论 是否铺设 HPRB, 污染源质量浓度的衰减都会导致封 闭屏障下方 PCE 蒸气峰值质量浓度降低以及达到峰 值质量浓度所需的时间减少。对于不含 HPRB 的均质 砂土场地,不考虑污染源的质量浓度衰减会高估场地 PCE 蒸气逸出风险;而对于铺设了HPRB的砂土场地, 不考虑污染源的质量浓度衰减会导致 HPRB 的保守设 计,从而增加成本。因此,在进行场地污染物蒸气逸 出风险评估以及 HPRB 设计前需要测定场地污染源质 量浓度衰减系数。





Fig. 10 Influences of decay rate of source concentration on calculated PCE vapor concentration

图 11 为污染源质量质量浓度不发生衰变和发生 衰变时污染源深度和初始质量质量浓度对封闭屏障下 方 PCE 蒸气质量浓度峰值的影响。污染源初始质量浓 度降低以及污染源深度增加都会导致封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度峰值降低,污染源初始质量浓度和 污染源深度对封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度峰值 的影响相互独立。不同的污染源初始质量浓度下,封 闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度峰值随污染源深度增 加而降低的比例是相同的。在污染源质量浓度不发生 衰变的情况下,污染源深度从 2.1 m增加至 8.0 m会 导致封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度峰值降低超过 1 个数量级。而对于污染源质量浓度发生衰变的情况, 污染源深度从 2.1 m增加至 8.0 m则会导致 PCE 蒸气 质量浓度峰值降低超过 2 个数量级。因此,污染源质 量浓度发生衰变的情况下污染源深度变化对封闭屏障 下方 PCE 蒸气质量浓度峰值的影响比污染源质量浓 度不发生衰变的情况大。







5 HPRB 设计思路

从前文的参数分析中可以发现,VOC 蒸气在 HPRB 中的迁移参数和 HPRB 层的厚度及埋深都会对 场地中 VOC 蒸气的管控效果有显著影响,因此在 HPRB 的设计过程中需要考虑这些因素的影响。本文 提出 HPRB 的设计思路,其设计流程如图 12 所示。

当确定污染场地需要采用 HPRB 对场地中的 VOC 蒸气污染进行管控后,首先需要通过室内试验对 目标污染物在 HPRB 中的扩散系数、阻滞因子以及反 应系数进行测定,优化 HPRB 层的药剂掺量配比以及 含水率等材料参数。随后,需要根据场地土层条件对 HPRB 层的厚度 *d*_{HPRB} 以及埋深 *L*_{HPRB} 进行设计。*d*_{HPRB} 和 *L*_{HPRB} 的设计需要满足如下两个条件:①封闭屏障 下方的 VOC 蒸气质量浓度峰值小于土壤中 VOC 蒸气 的质量浓度筛选值 *c*_c;②在 HPRB 服役期间 HPRB 中 药剂的累计消耗量 *M*_{oxi} 小于 HPRB 中所包含的药剂总 量 *M*_{tot}。在同时满足上述两个条件后,需要考虑工程 施工和成本要求,选取最适宜的设计参数组合。



图 12 HPRB 设计思路流程图

Fig. 12 Flow chart of design procedures of HPRB

基于上述 HPRB 设计思路,本文就美国环保署文件^[22]中提到的一种粉砂互层土场地进行 HPRB 的模拟 设计。该场地污染源埋深为 8 m。场地土层自上而下 分别是 3 m 砂土、1 m 粉土、1 m 粉土、1 m 砂土、1 m 粉土和 2 m 砂土,土层参数见表 1。污染源 VOC 质量浓度 cgw 为 200 mg/L,主要污染物类型为 PCE;污染源质量浓度分别考虑发生衰减和不发生衰减两种情况,发生质量浓度衰减的情况下质量浓度衰减系数为 0.0029 d⁻¹。基于前人试验研究的结果,HPRB 采用砂土和高锰酸 钾固体 1:1 配置,HPRB 的孔隙参数如表 1 所示,PCE 蒸气在 HPRB 中的扩散系数和阻滞因子可通过式(4),(5) 计算得到,PCE 蒸气在 HPRB 中的二阶反应速 率见表 2,HPRB 上方的回填土采用原位砂土进行回填。

采用本文提出的解析模型能够计算出不同埋深 HPRB下满足封闭屏障下方 PCE 蒸气质量浓度峰值小 于筛选值(100 μg/m³)的 HPRB 最小设计厚度如图 13 所示。选取 50 a 作为该场地 HPRB 的服役年限, 分别取 HPRB 埋深为 0.5, 0.75, 1, 1.25 m 4 种设计 值所对应的 HPRB 最小设计厚度,能够计算出 HPRB 中高锰酸钾累计消耗总量随时间的变化如图 14 所示。 由图 14 可以看出无论是否考虑污染源质量浓度发生 衰变,各组设计值对应的 50 a 服役年限中高锰酸钾累 计消耗量均小于 HPRB 层中所含有的高锰酸钾总量, 因此各组设计值均满足先前给定的 50 a 服役寿命需 求。考虑到工程中的开挖成本,该场地中的 HPRB 可 以选用 0.5 m 埋深和 0.405 m 厚度作为考虑污染源衰 变情况的设计参考值,选用 0.5 m 埋深和 0.420 m 厚 度作为不考虑污染源质量浓度衰变情况的设计参考 值。



图 13 HPRB 深度与最小设计厚度设计曲线





图 14 HPRB 中 KMnO4 累计消耗量 Fig. 14 Consumptions of KMnO4 in HPRB

6 模型局限性

在 HPRB 长期服役过程中,HPRB 的实际服役环

境以及污染场地条件存在时空变异性,因此本文建立的解析模型也具有一定局限性。对于长期服役过程中地下水位发生季节性变化的工况,本文模型仅能考虑恒定的污染源深度,需要采用污染场地的历史最高水位作为最危险工况进行计算模拟,模型计算结果是偏保守的可能会导致 HPRB 的过度设计。对于原位土中含水率分布的空间差异的影响,虽然本模型假设各土层都是均匀介质,但是可根据不同深度处的含水率采用人为分层的方式进行模拟,这在己有的模型研究中有过应用^[11]。但是对于本模型而言,层数过多一定程度上会影响计算效率,因此有必要进一步开展考虑土层含水率空间差异分布的模型研究。

7 结 论

本文提出了 VOC 蒸气在含有 HPRB 的层状土中 迁移降解的一维瞬态解析模型。通过和数值模型的计 算结果对比,验证了本文提出的解析模型正确性。随 后,分析了场地中土层特性、HPRB 埋深和厚度、污 染源深度以及污染源质量浓度衰减系数等因素对 VOC 蒸气在土层中迁移的影响。最后在对 VOC 蒸气 迁移规律分析的基础上,提出了 HPRB 埋深与厚度的 设计思路,可为实际工程提供参考。本文主要得出以 下4点结论。

(1)随着原位土扩散系数的降低,场地中 VOC 蒸气稳态质量浓度更低,HPRB 更适用于原位土扩散 系数较低的 VOC 污染场地。

(2)提高 HPRB 中氧化药剂和 VOC 蒸气的反应 速率和 HPRB 饱和度都能够提升 HPRB 的服役性能; 在高反应速率条件下,提升 HPRB 的饱和度效果更佳。

(3) HPRB 埋深增加和厚度减小都会减弱 HPRB 对 VOC 蒸气的去除效果;在对 HPRB 进行设计时, 需要综合考虑 HPRB 埋深以及厚度对封闭屏障下方 VOC 蒸气质量浓度以及氧化药剂累计消耗量的影响。

(4) 污染源埋深增加和污染源初始质量浓度降低 都会导致封闭屏障下方 VOC 蒸气质量浓度峰值降低; 污染源质量浓度发生衰变会使 VOC 蒸气质量浓度峰 值降低以及达到峰值所需的时间减小,因此需要对污 染场地中污染源质量浓度衰减情况展开调查,避免 HPRB 的设计过度保守。

参考文献:

 US Environmental Protection Agency. Petroleum Hydrocarbons and Chlorinated Solvents Differ in Their Potential for Vapor Intrusion[M]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 2012.

- [2] 刘 惠,陈 奕. 有机污染土壤修复技术及案例研究[J]. 环境工程, 2015, 33(增刊 1): 920-923. (LIU Hui, CHEN Yi. Organic contaminated soil treatment technologies and remediation practices[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(S1): 920-923. (in Chinese))
- [3] 赵 玲,滕 应,骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状 与修复技术研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(3): 435-445. (ZHAO Ling, TENG Ying, LUO Yongming. Status of organochlorine pesticide contaminated sites in China and advances in site remediation[J]. Soils, 2018, 50(3): 435-445. (in Chinese))
- [4] MAHMOODLU M G, HARTOG N, MAJID H S, et al. Oxidation of volatile organic vapours in air by solid potassium permanganate[J]. Chemosphere, 2013, 91(11): 1534-1538.
- [5] MAHMOODLU M G, HASSANIZADEH S M, HARTOG N, et al. Evaluation of a horizontal permeable reactive barrier for preventing upward diffusion of volatile organic compounds through the unsaturated zone[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 163: 204-213.
- [6] MAHMOODLU M G, HASSANIZADEH S M, HARTOG N, et al. Oxidation of trichloroethylene, toluene, and ethanol vapors by a partially saturated permeable reactive barrier[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2014, 164: 193-208.
- [7] ZINGARETTI D, VERGINELLI I, LUISETTO I, et al. Horizontal permeable reactive barriers with zero-valent iron for preventing upward diffusion of chlorinated solvent vapors in the unsaturated zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 234: 103687.
- [8] VERGINELLI I, CAPOBIANCO O, HARTOG N, et al. Analytical model for the design of *in situ* horizontal permeable reactive barriers (HPRBs) for the mitigation of chlorinated solvent vapors in the unsaturated zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, **197**: 50-61.
- [9] YAO Y J, VERGINELLI I, SUUBERG E M. A twodimensional analytical model of vapor intrusion involving vertical heterogeneity[J]. Water Resources Research, 2017, 53(5): 4499-4513.
- [10] FENG S J, ZHU Z W, CHEN H X, et al. Two-dimensional analytical solution for VOC vapor migration through layered soil laterally away from the edge of contaminant source[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, 233: 103664.

- [11] FENG S J, ZHU Z W, CHEN H X, et al. Two-dimensional analytical solution for subsurface volatile organic compounds vapor diffusion from a point source in layered unsaturated zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2021, 243: 103916.
- [12] XIE H J, WANG Q, BOUAZZA A, et al. Analytical model for vapour-phase VOCs transport in four-layered landfill composite cover systems[J]. Computers and Geotechnics, 2018, 101: 80-94.
- [13] MILLINGTON R J, QUIRK J P. Permeability of porous solids[J]. Transactions of the Faraday Society, 1961, 57(0): 1200-1207.
- [14] TALBOT A. The accurate numerical inversion of Laplace transforms[J]. IMA Journal of Applied Mathematics, 1979, 23(1): 97-120.
- [15] MILLS W B, LIU S, RIGBY M C, et al. Time-variable simulation of soil vapor intrusion into a building with a combined crawl space and basement[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(14): 4993-5001.
- [16] DING X H, FENG, S J, ZHENG Q T, et al. A two-dimensional analytical model for organic contaminants transport in a transition layer-cutoff wall-aquifer system[J]. Computers and Geotechnics, 2020, **128**: 103816.
- [17] US Environmental Protection Agency. Vapor Intrusion

Database[DB/OL]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency (EPA), 2012. https://www.epa.gov/ vaporintrusion/vapor-intrusion-database.

- [18] US Environmental Protection Agency. Regional screening levels (RSLs)-generic tables[R/OL]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency (EPA), 2021. https:// www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generictables.
- [19] WALDEMER R H, TRATNYEK P G Kinetics of contaminant degradation by permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 1055-1061.
- [20] ARONSON D, HOWARD P H. Anaerobic biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater: A Summary of Field and Laboratory Studies[R]. North Syracuse: Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation, 1997.
- [21] ABREU L D V, JOHNSON P C. Simulating the effect of aerobic biodegradation on soil vapor intrusion into buildings: Influence of degradation rate, source concentration, and depth[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(7): 2304-2315.
- [22] US Environmental Protection Agency. Conceptual Model Scenarios for the Vapor Intrusion Pathway[R]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 2012.

第十一届软土地基地下工程岩土问题国际研讨会通知

第十一届软土地基地下工程岩土问题国际研讨会 (IS-Macau 2024)将于2024年6月14~17日(周五至周一) 在中国澳门特别行政区举行。本次会议由澳门大学智慧城市物 联网国家重点实验室(IoTSC)、土木与环境工程系与国际土力 学与岩土工程学会(ISSMGE)TC204共同举办。大会主席为 澳门大学周万欢教授、东南大学徐涛副教授;副主席为剑桥大 学 Giulia Viggiani教授;秘书为澳门大学管铮博士。研讨会的 主题为"智慧城市隧道与地下空间建设",具体包括:软土基 本性质:本构与数值模型;软土地基处理新技术;大数据、人 工智能和机器学习在隧道和地下工程中的应用;地下基础设施 韧性与可持续发展;隧道与地下施工智能监测与可视化技术; 观测法在地下工程中的应用;现场案例研究。

大会组委会诚邀业界专家学者、工程技术人员、管理人员 和企业代表等拨冗莅临,共襄盛会!

会议网站: https://is-macau2024.skliotsc.um.edu.mo 咨询邮箱: ismacau2024@um.edu.mo。

(会议组委会)