

挥发性有机化合物在复合衬里中的一维扩散解

陈云敏, 谢海建, 柯 瀚, 唐晓武

(浙江大学岩土工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 土工膜和粘土衬里组成的复合衬里已广泛用于填埋场的防渗。有机挥发性化合物在复合衬里中迁移时, 其主要的机理是分子扩散作用。本文建立了有机挥发性化合物在复合衬里中的一维扩散模型, 并得到了解析解。将该解析解和以往给出的数值解法作了比较, 发现两者得到的结果较为接近, 从而验证了本文解的可靠性。基于本文计算模型, 分析了三种常用复合衬里对挥发性有机化合物的防渗性能。研究发现对于挥发性有机化合物甲苯, 土工膜和 GCL 组成的复合衬里的浸出液总量要比土工膜和较厚粘土衬里组成的复合衬里大好几个量级。

关键词: 复合衬里; 分子扩散; 挥发性有机化合物; 解析解; 填埋场; 等效性分析

中图分类号: TU41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4548(2006)09 - 1076 - 05

作者简介: 陈云敏(1962 -), 男, 浙江温岭人, 教授, 主要从事土动力学、基础工程及环境土工方面的研究工作。

Analytical solution of one-dimensional diffusion of volatile organic compounds (VOCs) through composite liners

CHEN Yun-min, XIE Hai-jian, KE Han, TANG Xiao-wu

(Institute of Geotechnical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Composite liners (a geomembrane in intimate contact with a mineral liner) have been frequently used in landfills. Molecular diffusion is the predominant mechanism controlling volatile organic compounds transport within the composite liner. An analytical solution for one dimensional diffusion of VOCs through composite liners was presented. The results obtained by the solution presented here agreed well with the results obtained by the numerical methods previously published in the literature. Based on this solution, three different composite liners were compared. As for toluene, it was shown that the cumulative mass discharged from the GCL composite liner was several orders of magnitude greater than that from composite liners having a thicker soil liner.

Key words: composite liner; molecular diffusion; VOCs; analytical solution; landfill; equivalency analysis

0 引 言

城市固体废弃物 (MSW) 填埋场往往产生多种挥发性有机化合物 (VOCs), 这些污染物的迁移已对周围环境及地下水造成了污染^[1-3]。因此, 作为防止污染物扩散的衬里系统就成为填埋场中最重要的部分之一。目前一般采用土工膜和粘土类衬里或土工膜和土工聚合粘土衬里 (Geosynthetic Clay Liner) GCL 组成的复合衬里作为主要的防渗屏障。不同的国家采用不同的衬里系统标准; 另一方面, GCL 已被广泛应用于填埋场的衬垫系统。这就需要对这些不同的衬里系统进行评价分析。

影响污染物在介质中迁移的主要机理有对流、扩散、吸附以及生物降解等。由于 VOC 往往比无机物离子对环境有更大的危害, 因此, 对 VOC 迁移机理的研究显得尤为重要^[4-5]。对于挥发性有机污染物在复合衬里中的迁移问题, Park 等指出通过土工膜扩散引

起的有机物的渗漏量往往比因为土工膜缺陷引起的渗漏量大好几个量级, 即扩散作用引起的污染物的渗漏量比对流引起的污染物的渗漏量大得多, 因此在分析有机挥发性化合物在复合衬里中迁移时, 往往忽略因为膜缺陷引起的渗漏^[6]。

研究有机污染物在复合衬里中的扩散问题时, 以往大多采用数值方法进行分析^[5, 7-8]。但通过解析解能对问题的物理本质有更深入和根本的认识, 并能揭示问题的内在规律及可以为数值模型提供一种有效的检验的手段。另外, 对于填埋场的实际情况, 可获取的用于输入模型的数据都是有限的, 因此, 不适合采用复杂的数值模型, 但是简单的解析解则更适合这种情

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (50538080); 国家杰出青年科学基金项目 (50425825); 教育部优秀青年教师资助计划项目; 教人司[2003]355

收稿日期: 2005 - 06 - 23

形^[9]。

陈云敏等给出了层状土中污染物的一维扩散解, 但该解未考虑土工膜对污染物的屏障作用^[10]。Foose 等^[11]给出了稳态时有机污染物在复合衬层中一维扩散解析解。Foose^[12]则给出了考虑半无限下边界时有机污染物在复合衬里中的一维扩散解。考虑到实际填埋场的衬里系统不可能是无限长, 本文给出了考虑有限厚度边界时挥发性有机化合物在复合衬里中的一维扩散解析解。并在这个解析解的基础上通过算例对三种常用复合衬里对有机挥发性化合物的防渗效果进行了比较分析。

1 计算模型

本文考虑的计算模型如图 1 所示。该模型的主要假设有: ①填埋场的长度往往比复合衬里的厚度大得多, 所以假设 VOC 在复合衬里中的扩散是一维的, 且遵循费克第二定律。②VOC 在土工膜中的扩散系数, 分配系数为常数。③粘土衬里和 GCL 是饱和的, 因为在施工压实粘土时需要保证其饱和度达到 85% 以上^[13], 而在现场条件下, GCL 很快被水化^[14]。因此, 本文假设这些介质是饱和的。④压实粘土和 GCL 对 VOC 的吸附符合线性吸附关系。

如图 1 所示, 一般认为当 VOC 在土工膜中迁移时, 主要有以下三个连续过程^[11-12,15]: ①VOC 在土工膜和渗滤液之间的分配过程; ②VOC 在土工膜中的扩散; ③VOC 在土工膜和下伏介质孔隙水之间的分配过程。

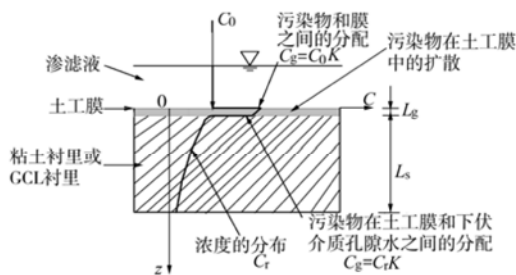


图 1 VOC 在复合衬里中的一维扩散示意图^[12]

Fig. 1 Schematic diagram of VOC diffusion from composite liners^[12]

1.1 控制方程

在上述假设条件的基础上, 建立了 VOC 在复合衬里中迁移的控制方程。其中污染物在土工膜中迁移时的控制方程为

$$\frac{\partial C_g(z,t)}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_g(z,t)}{\partial z^2} \quad (1)$$

其中 $C_g(z,t)$ 为污染物在土工膜中的浓度, D_g 为 VOC 在土工膜中的扩散系数, z 为深度方向空间坐标, t 是时间。

污染物在下卧粘土衬里迁移时的控制方程为

$$\frac{\partial C_r(z,t)}{\partial t} = \frac{D^*}{R} \frac{\partial^2 C_r(z,t)}{\partial z^2} \quad (2)$$

其中 $C_r(z,t)$ 为污染物在粘土衬里中的浓度, D^* 为 VOC 在粘土衬里中的有效扩散系数, R 为阻滞因子。

1.2 定解条件

假设在初始时刻, 污染物在复合衬里中的含量为 0, 即

$$C_g(z,0) = 0, C_r(z,0) = 0 \quad (3)$$

在上边界, 假设填埋场中有机污染物浓度维持不变, 且为 C_0 。于是边界条件为

$$C_g(0,t) = KC_0 \quad (4)$$

其中 K 为土工膜的分配系数, 指的是在吸附的平衡状态, 有机化合物在土工膜中的浓度与其在与土工膜连接的介质中的浓度的比值。

令

$$C_g^*(z,t) = \frac{C_g(z,t)}{K} \quad (5)$$

则式 (4) 转化为

$$C_g^*(0,t) = C_0 \quad (6)$$

在土工膜和下卧粘土衬里的交界面, 必须保持污染物的浓度连续和通量连续^[11-12], 在不考虑土工膜和粘土或土工膜和 GCL 之间界面的阻滞作用时, 这种连续关系为

$$C_g^*(L_g,t) = C_r(L_g,t) \quad (7)$$

$$D_g K \frac{\partial C_g^*(L_g,t)}{\partial z} = n D^* \frac{\partial C_r(L_g,t)}{\partial z} \quad (8)$$

其中 L_g 为土工膜的厚度; n 为粘土衬里的孔隙率。

在下边界, 即在复合衬里的底部, 若其下伏含水层或渗滤液导流层的流速足够大, 以致能及时带走进入该层的污染物时, 可认为复合衬里底部的浓度为 0^[11-12], 则

$$C_r(L,t) = 0 \quad (9)$$

其中 L 为复合衬里的总厚度, $L=L_g+L_s$ 。

2 方程的求解

为将非齐次的边界条件转为为齐次条件, 根据线性方程的叠加原理, 上述关于挥发性有机化合物在复合衬里中的扩散问题可表示为下列问题的叠加^[10, 16]

$$\begin{cases} C_g^*(z,t) = \theta_g(z,t) + \phi_g(z)C_0, \\ C_r(z,t) = \theta_r(z,t) + \phi_r(z)C_0, \end{cases} \quad (10)$$

其中函数 $\phi_g(z)$, $\phi_r(z)$ 及 $\theta_g(z,t)$, $\theta_r(z,t)$ 分别为下列子问题的解:

2.1 $\phi_g(z)$, $\phi_r(z)$ 的求解

$\phi_g(z)$, $\phi_r(z)$ 满足的控制方程为

$$\begin{cases} \frac{d^2\phi_g(z)}{dz^2} = 0, \\ \frac{d^2\phi_r(z)}{dz^2} = 0. \end{cases} \quad (11)$$

具有边界条件

$$\begin{cases} \phi_1(0) = 1, \\ \phi_g(L_g) = \phi_r(L_g), \end{cases} \quad (12)$$

$$KD_g \frac{d\phi_g(L_g)}{dz} = nD^* \frac{d\phi_r(L_g)}{dz}, \quad (13)$$

$$\phi_r(L) = 0. \quad (14)$$

显然，控制方程(11)满足求解条件 (12) ~ (14) 的通解为

$$\begin{cases} \phi_g(z) = A_g + B_g z, \\ \phi_r(z) = A_r + B_r z, \end{cases} \quad (15)$$

其中系数 A_g, B_g, A_r, B_r 分别为

$$A_g = 1, \quad B_g = -\frac{nD^*}{L_s KD_g + nD^* L_g},$$

$$A_r = \frac{KD_g L}{L_s KD_g + nD^* L_g}, \quad B_r = -\frac{KD_g}{L_s KD_g + nD^* L_g}.$$

2.2 $\theta_g(z, t), \theta_r(z, t)$ 的求解

关于 $\theta_g(z, t), \theta_r(z, t)$ 的控制方程为

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta_g(z, t)}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 \theta_g(z, t)}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial \theta_r(z, t)}{\partial t} = \frac{D^*}{R} \frac{\partial^2 \theta_r(z, t)}{\partial z^2}. \end{cases} \quad (16)$$

具有的边界条件为

$$\theta_g(0, t) = 0, \quad (17)$$

$$\begin{cases} \theta_g(L_g, t) = \theta_r(L_g, t), \\ KD_g \frac{\partial \theta_g(L_g, t)}{\partial z} = nD^* \frac{\partial \theta_r(L_g, t)}{\partial z}, \end{cases} \quad (18)$$

$$\theta_r(L, t) = 0. \quad (19)$$

具有的初始条件为

$$\begin{cases} \theta_g(z, 0) = -\phi_g(z) C_0, \\ \theta_r(z, 0) = -\phi_r(z) C_0. \end{cases} \quad (20)$$

参考文献[17]的解法，得到关于 $\theta_g(z, t), \theta_r(z, t)$ 的解如下

$$\begin{cases} \theta_g(z, t) = C_0 \sum_{m=1}^{\infty} \zeta \sin\left(\lambda_m \frac{z}{L_g}\right) e^{-\lambda_m^2 T}, \\ \theta_r(z, t) = C_0 \sum_{m=1}^{\infty} \zeta \eta \sin\left(\mu \lambda_m \frac{L-z}{L_g}\right) e^{-\lambda_m^2 T}. \end{cases} \quad (21)$$

其中

$$T = \frac{D_g t}{L_g^2}, \quad \eta = \frac{\sin \lambda_m}{\sin\left(\mu \lambda_m \frac{L-L_g}{L_g}\right)}, \quad \mu = \sqrt{\frac{D_g R}{D^*}}.$$

令 $\alpha = D^* R / D_g, \beta = n / K_g, \gamma = L_s / L_g$ 。则 λ_m 为以下特征方程的正根

$$\beta \sqrt{\alpha} \sin(\lambda_m) \cos(\mu \gamma \lambda_m) + \cos(\lambda_m) \sin(\mu \gamma \lambda_m) = 0, \quad (22)$$

系数 ζ 则由下式确定

$$\zeta = -\frac{2 \left[\int_0^{L_g} \phi_g(z) \sin\left(\lambda_m \frac{z}{L_g}\right) dz + R \beta \int_{L_g}^L \phi_r(z) \eta \sin\left(\mu \lambda_m \frac{L-z}{L_g}\right) dz \right]}{L_g (1 + \beta \gamma R \eta^2)}. \quad (23)$$

于是，将上述得到的各子问题的解代入式 (10)，得到原问题的浓度解为

$$C_g(z, t) = KC_0 \left[\sum_{m=1}^{\infty} \zeta \sin\left(\lambda_m \frac{z}{L_g}\right) e^{-\lambda_m^2 T} + \phi_g(z) \right], \quad (24)$$

$$C_r(z, t) = C_0 \left[\sum_{m=1}^{\infty} \zeta \eta \sin\left(\mu \lambda_m \frac{L-z}{L_g}\right) e^{-\lambda_m^2 T} + \phi_r(z) \right]. \quad (25)$$

粘土衬里中污染物的通量 $J_r(z, t)$ 为

$$J_r(z, t) = -nD^* \frac{\partial C_r(z, t)}{\partial z}. \quad (26)$$

将式 (25) 代入式 (26) 得到

$$J_r(z, t) = \frac{nD^* C_0 KD_g}{L_s KD_g + nD^* L_g} + \frac{nD^* C_0 \mu}{L_g} \sum_{m=1}^{\infty} \zeta \eta \lambda_m \cos\left(\mu \lambda_m \frac{L-z}{L_g}\right) e^{-\lambda_m^2 T}, \quad (27)$$

从而复合衬里最底部的污染物通量为

$$J_b(L, t) = \frac{nD^* C_0 KD_g}{L_s KD_g + nD^* L_g} + \frac{nD^* C_0 \mu}{L_g} \sum_{m=1}^{\infty} \zeta \eta \lambda_m e^{-\lambda_m^2 T}. \quad (28)$$

3 与数值方法的比较

以美国规范规定的最低标准复合衬里为例，即衬里系统由 1.5 mm 厚的土工膜 (GM) 及 61 cm 的压实粘土衬里 (CCL) 组成^[9]。本文选取 Foose^[8]文中的算例。考虑的填埋场典型有机污染物为甲苯 (toluene)，该污染物在衬里中的迁移及性质指标见表 1。

其中甲苯在土工膜中的扩散系数和分配系数 K 引自文献[15]。甲苯在粘土衬里中的阻滞因子引自文献[18]，而扩散系数则引自文献[19]。

分析时假设填埋场有机污染物的浓度维持恒定，为 100 $\mu\text{g/l}$ 。图 2 给出了在不同时刻粘土衬里中污染物浓度的分布剖面，从该图可知，利用本文解析解和有限层法^[20]得到的结果相差不大。

表1 甲苯在复合衬里中的化学及材料性质指标取值

Table 1 Material and chemical properties of toluene in the composite liners

材料类型	扩散系数/ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	膜分配 系数	阻滞 因子	孔隙率	厚度/mm
土工膜	3.0×10^{-13}	135			1.5
粘土	2.30×10^{-10}		3.2963	0.54	610

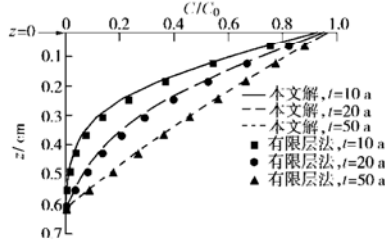


图2 不同时刻甲苯在粘土衬里中的浓度分布比较

Fig. 2 Comparison of the analytical solution presented here with results of the numerical method

图3则给出了复合衬里底部甲苯通量随时间的变化曲线,由图可知,采用本文解析方法和采用 Foose^[7]有限差分法得到的复合衬里底部甲苯通量—时间曲线能吻合得较好。

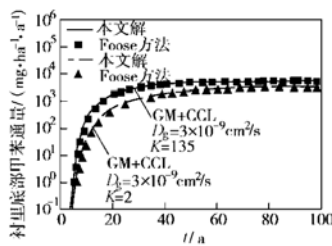


图3 本文解与数值解法的比较

Fig. 3 Comparison of the analytical solution presented here with results of the numerical method

4 算例分析及应用

由于厚度很薄、施工方便及价格经济等因素,土工聚合粘土衬里 GCL 已被广泛地应用于垃圾填埋场的防渗。但使用 GCL 作为衬里时,必须对其与粘土衬里的等价性进行评价^[21]。本文着重就有机化合物通过复合衬里的通量及浸出液的总量来评价不同复合衬里的等效性。

基于本文得到的解析解,笔者比较了3种不同复合衬里对挥发性有机化合物的防渗效果:①1.5 mm 厚土工膜及 6.5 mm 厚 GCL 组成的复合衬里;②美国规范规定的最低标准复合衬里,即 1.5 mm 厚土工膜及 61 cm 厚压实粘土组成的复合衬里;③中国建设部《生活垃圾卫生填埋技术规范》规定的 1.5 mm 土工膜和 100 cm 粘土衬里组成的复合衬里^[22]。仍以渗滤液中常见的挥发性有机化合物甲苯 (toluene) 为代表性污染物。该污染物在土工膜和粘土衬里中的迁移参数指标

的取值同表1。甲苯在 GCL 中的迁移参数指标及 GCL 的物理化学性质指标参考 Foose^[8]的取值,见表2。

表2 甲苯在 GCL 中迁移时其化学及材料性质指标取值

Table 2 Materials and chemical properties for toluene in GCL

材料类型	扩散系数/ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	阻滞因子	孔隙率	厚度/mm
GCL	3.0×10^{-13}	3.93	0.7	6.5

甲苯 (toluene) 在填埋场渗滤液中初始浓度为 100 $\mu g/l$, 并假设其值维持不变。按本文模型比较了三种不同复合衬里底部的甲苯通量击穿曲线及污染物的浸出液总量,结果见图4,5。其中污染物甲苯的浸出液总量为甲苯通量对于时间的积分,即累计的污染物通量。由图4知,100 a 后,甲苯通过 GCL 复合衬里的通量为 170410 ($mg \cdot ha^{-1} \cdot a^{-1}$),这个值约为通过美国规范规定之 CCL 复合衬里 30 倍,约为中国规范规定之 CCL 复合衬里的 70 倍。对于浸出液总量的比较也有相似的结果,见图5,100 a 后,甲苯通过 GCL 复合衬里的浸出液总量为 17000 (g/ha),而通过美国规范规定之 CCL 复合衬里的浸出液总量为 383 (g/ha),通过中国规范规定之 CCL 复合衬里的浸出液总量则为 101 (g/ha)。说明,对挥发性有机化合物,土工膜 (GM) 和压实粘土衬里 (CCL) 组成的复合衬里比土工膜 (GM) 和 GCL 组成的复合衬里具有更好的防渗效果。

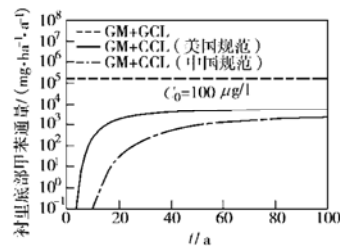


图4 甲苯通过三种复合衬里的通量比较

Fig. 4 Transport of toluene in three composite liners—mass flux

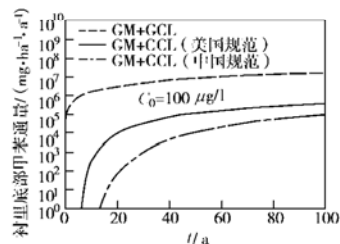


图5 甲苯通过三种复合衬里的浸出液总量比较

Fig. 5 Transport of toluene in three composite liners—cumulative mass discharged

5 结 语

本文建立了有机挥发性污染物在复合衬里中的扩散模型,并得到了解析的解答。将本文解与数值解法进行了比较,发现两者得到的曲线非常接近,这说明了本文理论的可靠性。文章最后针对三种不同的复合衬里进行了比较分析,发现挥发性有机化合物甲苯在

1.5 mm 厚土工膜和 6.5 mm 厚 GCL 组成的复合衬里中浸出液总量要比 1.5 mm 厚土工膜和压实粘土衬里组成的复合衬里大好几个数量级, 说明土工膜和压实粘土组成的复合衬里对有机化合物有更好的防渗效果。

参考文献:

- [1] RÜGGE K, BJERG P L, CHRISTIENSEN T H. Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark)[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(5):1395 - 1400.
- [2] KIM J Y, EDIL T B, PARK J K. Volatile organic compound (VOC) transport through compacted clay[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2001, **127**(2):126 - 134.
- [3] EDIL T B. A review of aqueous-phase VOC transport in modern landfill liners[J]. *Waste Management*, 2003, **23**:561 - 571.
- [4] FOOSE G J. Leakage rates and chemical transport through composite liners[D]. Madison: University of Wisconsin Madison, 1997.
- [5] ROWE R K. Geosynthetics and minimization of contaminant migration through barrier systems beneath solid waste [C]// Proceedings of the sixth international conference on geosynthetics, Atlanta, Industrial Fabrics Association International, St. Paul, MN, 1998:27-102.
- [6] PARK J K, SAKTI J P and HOOPES J A. Transport of organic compounds in thermoplastic geomembranes I: mathematical model [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1996, **122**(9): 800 - 806.
- [7] FOOSE G J, BENSON C H, EDIL T B. Equivalency of composite geosynthetic clay liners as a barrier to volatile organic compounds[C]// Geosynthetics99, Industrial Fabric Association International, St. Paul, MN, 1999:321 - 334.
- [8] FOOSE G J, BENSON, C H and EDIL T B. Comparison of solute transport in three composite liners[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2002, **128**(5):1 - 13.
- [9] USEPA.1993.Solid Waste Disposal Facility Criteria (Technical Manual). EPA530-R-93-017, United States Environmental Protection.
- [10] 陈云敏,谢海建,柯瀚,唐晓武.层状土中污染物的一维扩散解析解[J].*岩土工程学报*,2006, **28**(4):521 - 524.(CHEN Y M, XIE H J, KE H, et al. Analytical solution of contaminant through multi-layered soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2006, **28**(4):521 - 524.)
- [11] FOOSE G J, BENSON C H, EDIL T B. Analytical equations for predicting concentration and mass flux from composite liners[J]. *Geosynthetics International*, 2001, **8**(6):551 - 575.
- [12] FOOSE G J. Transit-time design for diffusion through composite liners[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2002, **128**(1):590 - 601.
- [13] BENSON C H, DANIEL D E, BOUTWELL G P. Field performance of compacted clay liners[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1999, **125**(5):390 - 403.
- [14] DANIEL D E, KOERNER R M, BONAPARTER et al. Slope stability of geosynthetic clay liner test plots[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1998, **124**(7):628 - 637.
- [15] PARK J K, NIBRAS M. Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes[J]. *Water Environ Res*, 1993, **65**(3):227 - 237.
- [16] 奥齐西克 M N.热传导[M].俞昌铭,译.北京:高等教育出版社,1984.(ÖZISIK M N. Heat conduction[M]. YU Chang-ming, translator. Beijing: Higher Education Press, 1984.)
- [17] XIE K H, XIE X Y, GAO X. Theory of one dimensional consolidation of two-layered soil with partially drained boundaries[J]. *Computers and Geotechnics*, 1999, **24**:265 - 278.
- [18] EDIL T B, WAMBOLD W S, PARK J K. Partitioning of VOCs in clay liner materials[M]. *Geoenvironment 2000, ASCE GSP*, 1995, **46**:775 - 790.
- [19] SHACKELFORD C D. Diffusion of containment through waste containment barriers[R]. *Transportation Research Record 1219*, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D C., 1989:169 - 182.
- [20] ROWE R K, BOOKER J R. The analysis of pollutant migration in a non-homogeneous soil[J]. *Geotechnique*, 1984, **34**(4):601 - 612.
- [21] KOERNER R M. Designing with geosynthetics (fourth edition)[M]. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1998.
- [22] CJJ 17—2004 生活垃圾卫生填埋技术规范[S].北京:中国建筑工业出版社,2004.(CJJ 17—2004 Technical codes for sanitary landfill[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2004.)