

曾兴, 詹良通, 陈云敏, 等. 2013. 有机污染物在 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕中的一维扩散解析解[J]. 环境科学学报, 33(10): 2786-2794
Zeng X, Zhan L T, Chen Y M, et al. 2013. Analytical solution for one-dimensional diffusion of organic pollutants through HDPE geomembrane-bentonite composite barrier[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(10): 2786-2794

有机污染物在 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕中的一维扩散解析解

曾兴, 詹良通*, 陈云敏, 李育超

浙江大学软弱土与环境土工教育部重点实验室, 杭州 310058

收稿日期: 2013-01-23 修回日期: 2013-04-15 录用日期: 2013-05-04

摘要: HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕被认为是目前最为安全有效的地下污染源阻隔技术之一. 针对帷幕底部嵌入不透水层和帷幕下游地下水较为活跃的工况, 推导了有机污染物在 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕三层结构中的一维扩散解析解. 利用本文的解析解分析了 HDPE 膜-膨润土复合帷幕对亲水性和疏水性两类有机污染物的阻隔效果. 分析结果表明: 由于亲水性有机物与 HDPE 膜间的分配系数低, 该复合防污帷幕对其阻隔效果显著优于具有高分配系数的疏水性有机物. 对于疏水性有机物, 可通过增大复合帷幕中膨润土的阻滞因子和帷幕厚度来改善其阻隔效果; 膨润土的阻滞因子增大 10 倍且帷幕厚由 0.6m 增大为 1.0m, 改进后复合帷幕对疏水性有机物的阻隔效果可达到原帷幕对低分配系数亲水性有机物的阻隔水平. 工程实践中可通过对 HDPE 膜进行表面处理以降低其分配系数或膨润土改性以增大其阻滞因子等措施来增强该复合帷幕的阻隔效果.

关键词: 有机污染物; HDPE 膜-膨润土复合帷幕; 一维扩散; 解析解

文章编号: 0253-2468(2013)10-2786-09 中图分类号: X53 文献标识码: A

Analytical solution for one-dimensional diffusion of organic pollutants through HDPE geomembrane-bentonite composite barrier

ZENG Xing, ZHAN Liangtong*, CHEN Yunmin, LI Yuchao

MOE Key Laboratory of Soft Soils and Geoenvironmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058

Received 23 January 2013; received in revised form 15 April 2013; accepted 4 May 2013

Abstract: HDPE geomembrane-bentonite composite barrier is known as one of the most reliable and effective technologies for containing underground contaminants. Analytical solution for one-dimensional diffusion of an organic solute in three-layered membrane-bentonite composite barrier was presented, particularly for the case that the vertical barrier is keyed in bedrock and active ground-water flow exits at the downstream boundary of the barrier. Based on the solution, the barrier performances for hydrophilic organic pollutants and hydrophobic organic pollutants were investigated. The results showed that the geomembrane-bentonite composite barrier exhibits much better performance against hydrophilic organic pollutants than hydrophobic organic pollutants. This is because of smaller partition coefficient between the hydrophilic organic pollutants and the HDPE geomembrane. For the hydrophobic organic pollutants, the barrier performance can be significantly improved by increasing the retardation factor of bentonite and the barrier thickness. It is found that when the retardation factor of bentonite increases by ten times and the thickness of barrier increases from 0.6 m to 1.0 m, the performance of the enhanced barrier against the hydrophobic organic pollutants can reach the excellent level for the hydrophilic organic pollutants. In engineering practice, the performance of the composite barrier can be improved by making a surface treatment of HDPE geomembrane to decrease the partition coefficient or enlarging the retardation capacity of the bentonite.

Keywords: organic contaminant; HDPE geomembrane-bentonite composite barrier; one-dimensional diffusion; analytical solution

1 引言 (Introduction)

我国固体废弃物产量巨大, 目前年产城市生活

垃圾 2.4 亿吨、污泥 2000 多万吨、工业固体废弃物 12 亿吨、尾矿 6 亿吨, 这些固体废弃物以填埋处置为主, 全国城镇废弃物集中式处理设施达 4790 个

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51378466); 国家“863”计划课题 (No. 2012AA062601)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51378466) and the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (No. 2012AA062601)

作者简介: 曾兴 (1987—), 男, 博士研究生, E-mail: xzeng@zju.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhanlt@zju.edu.cn

Biography: ZENG Xing (1987—), male, Ph. D. candidate, E-mail: xzeng@zju.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: zhanlt@zju.edu.cn

(中华人民共和国环保部,2010).近年来固体废弃物处置场污染液泄漏造成环境污染事故频发,2010年福建上杭县紫金矿业强酸性废液泄漏造成的汀江重大污染事件引发了社会与环境危机,并造成重大经济损失.这类事故中污染物多通过地下途径泄漏和扩散出去,采用竖向防污帷幕及时对污染源进行围封,阻断其扩散途径是最为经济、有效的污染控制方法之一.

国内外常用的防污帷幕类型根据材料的不同可分为:土-膨润土防渗墙、塑性混凝土防渗墙、水泥-膨润土防渗墙、HDPE膜-膨润土泥浆复合防渗墙,其中HDPE膜-膨润土复合防污帷幕被认为是目前最为安全有效的地下污染源阻隔技术(EPA,1998;龙晓燕等,2000).该复合防污帷幕是在传统的土-膨润土墙或水泥膨润土墙中插入1.5~3mm厚HDPE膜形成的,利用HDPE膜卓越的防渗性能($k \leq 1.0 \cdot 10^{-12} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)、抗化学腐蚀性能和使用寿命长(≥ 100 年)等特点,与膨润土的高吸附性能和自愈合性能结合,形成一种很好的竖向屏障,从而对地下污染源实现有效的封堵(Thomas *et al.*, 1996; Rumer *et al.*, 1995).

该技术于20世纪末开始在欧美发达国家应用(Jefferis,1997),我国最近几年引进该技术,并在福建上杭县紫金矿业废液泄漏治理工程中得到应用.与其它传统的竖向帷幕相比,目前国内外对HDPE膜-膨润土复合防污帷幕服役性能的研究还不够深入.

污染物在竖向防污帷幕中的迁移机制包括渗流、分子扩散和机械弥散,帷幕材料对污染物的吸附作用还起到一定的阻滞作用,上述迁移过程一般用对流-弥散控制方程来描述(Shackelford,1990).针对传统的竖向防污帷幕,当帷幕深入到隔水层时,污染物通过竖向防污帷幕的迁移可简化为一维边值问题.针对单一介质的竖向防污帷幕,Rabideau等(1998)获得了不同边界条件下一维对流-弥散问题的解析解,但目前还未见有针对HDPE膜-膨润土复合防污帷幕三层结构的解析解.对于污染物通过水平向防污衬垫中的迁移问题,有不少研究者获得了不同工况条件下的解析解.Ogata等(1961)、Shackelford(1990)假设下部为半无限边界获得了一维对流-扩散问题的解析解,Foose(2002)、陈云敏等(2006)针对水平向复合衬垫获得了污染物在双层介质中一维扩散解析解,Li等(2010)针对各种边界

组合获得了污染物在双层土中的一维扩散解析解.这些研究成果对本文研究有重要的参考价值.

本文推导了有机污染物在HDPE膜-膨润土复合防污帷幕三层结构中一维扩散的解析解,并分析HDPE膜和膨润土墙的有关参数对帷幕服役性能的影响,为这种新型帷幕设计、施工及推广应用提供理论支撑.

2 解析解模型 (Analytical model)

2.1 问题描述

传统的防渗帷幕中污染物迁移常常以对流和扩散为主,而HDPE膜-膨润土复合防污帷幕中迁移途径有所不同:①复合帷幕中HDPE膜的渗透系数极低($k \leq 1.0 \cdot 10^{-12} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),膨润土渗透系数也要求小于 $1.0 \times 10^{-7} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,当HDPE膜完整时,通过复合帷幕的对流作用可忽略不计,只需考虑扩散作用;②已有文献报道重金属等无机离子通过HDPE膜的扩散作用也可以忽略,只要考虑有机污染物通过HDPE膜的扩散(Haxo,1990;Rowe *et al.*, 1995; Sangam *et al.*, 2001);③HDPE膜很薄,其吸附作用可以忽略,只需考虑膨润土的吸附作用.因此,对于完整的HDPE膜-膨润土复合防污帷幕,只需考虑有机污染物的扩散过程及膨润土吸附阻滞作用.

如图1所示,有机污染物在完整的HDPE膜-膨润土复合防污帷幕中的迁移分5步:①在膜上游侧膨润土中的扩散,②在HDPE膜上游界面孔隙水和膜的分配,③在HDPE膜内的分子扩散,④在HDPE膜下游界面孔隙水与膜的再分配,⑤在膜下游侧膨润土中的扩散.

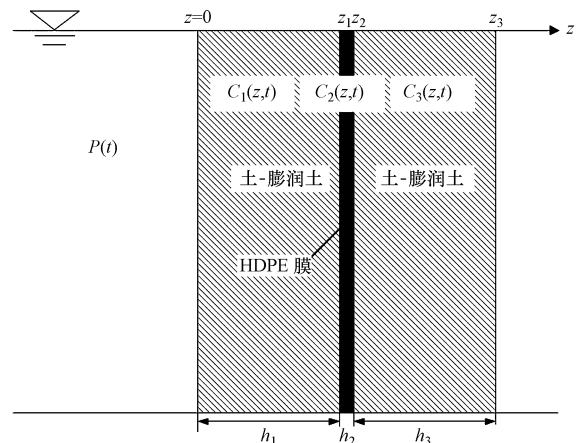


图1 复合竖向帷幕简图

Fig.1 Schematic diagram of Geomembrane-bentonite composite barrier wall

对于污染物在 HDPE 膜界面和孔隙水间的分配, HDPE 膜中污染物的平衡浓度 C_g 与邻近孔隙水中的平衡浓度 C_r 之间有一个确定的关系, 通常采用 Henry 定律表示 (Sangam *et al.*, 2001):

$$C_g = S_{gf} C_r \quad (1)$$

式中, S_{gf} 为分配系数, 其值主要受流体的化学组成、HDPE 膜分子结构、环境温度等影响。

如前所述, 当防污帷幕插入底部隔水层时, 可认为污染物在防污帷幕中为一维运移。故本文研究对象为有机污染物在复合帷幕三层结构中的一维扩散问题。

2.2 基本控制方程及求解条件

上述一维扩散问题的控制方程 (Crank, 1979; Shackelford *et al.*, 1991) 如下:

上游膨润土中:

$$\frac{\partial C_1(z,t)}{\partial t} = \frac{D_1^*}{R_{d1}} \frac{\partial^2 C_1(z,t)}{\partial z^2}, 0 < z < z_1 \quad (2)$$

HDPE 膜中:

$$\frac{\partial C_2(z,t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(z,t)}{\partial z^2}, z_1 < z < z_2 \quad (3)$$

下游膨润土中:

$$\frac{\partial C_3(z,t)}{\partial t} = \frac{D_3^*}{R_{d3}} \frac{\partial^2 C_3(z,t)}{\partial z^2}, z_2 < z < z_3 \quad (4)$$

式中, $C_i(z,t)$ 为第 i 层介质中污染物的浓度; D_1^* 、 D_3^* 分别为上下膨润土中的有效扩散系数, D_2 为 HDPE 膜中的分子扩散系数; R_{d1} 、 R_{d3} 分别为上、下游膨润土对污染物的阻滞因子; t 为时间; z 为水平方向坐标。

初始条件: 初始时刻, 假定污染物在介质中的浓度分布为:

$$C_i(z,0) = f_i(z), i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

式中, $f_i(z)$ 均为 z 的函数, 若初始时刻帷幕中无污染物, 则为 0。

边界及交界面连续条件:

①假定上游污染物浓度已知, 为 $P(t)$ 。则上游浓度边界为

$$C_1(0,t) = P(t) \quad (6)$$

式中, $P(t)$ 为常数或 t 的函数。若上游源浓度保持不变, 则 $P(t)$ 为常数。

②上游膨润土和 HDPE 膜界面处, 满足污染物浓度连续 (Henry 定律) 和通量连续条件:

$$S_{gf} C_1(z_1,t) = C_2(z_1,t) \quad (7)$$

$$n_1 D_1^* \frac{\partial C_1(z_1,t)}{\partial z} = D_2 \frac{\partial C_2(z_1,t)}{\partial z} \quad (8)$$

式中, n_1 为上游膨润土的孔隙率, S_{gf} 为上游膨润土和 HDPE 膜之间的分配系数。

③类似, 下游膨润土和 HDPE 膜界面处, 满足下列条件:

$$C_2(z_2,t)/S_{gf}' = C_3(z_2,t) \quad (9)$$

$$n_3 D_3^* \frac{\partial C_3(z_2,t)}{\partial z} = D_2 \frac{\partial C_2(z_2,t)}{\partial z} \quad (10)$$

式中, n_3 为下游膨润土的孔隙率, S_{gf}' 为下游膨润土和 HDPE 膜之间的分配系数。当上下使用相同的膨润土材料时, S_{gf} 和 S_{gf}' 相等。

④下游膨润土边界条件假设为 Dirichlet 边界条件 (零梯度边界):

$$C_3(z_3,t) = 0 \quad (11)$$

该边界条件适用于地层渗透性较好、地下水较活跃的场地, 下游边界出流的污染物会被下游地下水快速稀释或带走。由于污染物扩散较快多发生在地层渗透性较好的地方, 因此本文模型采用 Dirichlet 边界条件。还有一种常用的下游出流边界为 Neumann 边界条件 (零梯度边界):

$$\frac{\partial C_3(z_3,t)}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

当下游土层渗透性差, 地下水不活跃时可采用。由 Neumann 边界得到的污染通量偏小, 由 Dirichlet 边界得到的污染通量偏大, 而实际边界条件处于这两种情况中间。由于 Dirichlet 边界条件得到的解析解计算的污染通量较实际情况偏大, 其结果偏安全, 常被推荐用于保守设计 (Rabideau *et al.*, 1998)。

2.3 方程求解

由于污染物浓度在膨润土与 HDPE 膜的界面上存在一个分配过程, 使得土-膜界面上的浓度连续条件不同于土-土界面的浓度连续条件。

令 $C_1^*(z,t) = S_{gf} C_1(z,t)$, $C_2^*(z,t) = C_2(z,t)$, $C_3^*(z,t) = S_{gf}' C_3(z,t)$, $n_1^* = n_1/S_{gf}$, $n_3^* = n_3/S_{gf}'$, $n_2^* = n_2$ 。

根据叠加原理 (Ozisik, 1993), 将非齐次边界条件转化为齐次边界条件, 设:

$$C_i^*(z,t) = \theta_i(z,t) + \varphi_i(z)P(t), i = 1, 2, 3 \quad (13)$$

可求得污染物浓度和通量表达式分别如下:

$$C_i^*(z,t) = (P_i + Q_i z)P(t) + \sum_{m=1}^{\infty} C_m g_{im}(z) e^{-\lambda_m^2 T}, i = 1, 2, 3 \quad (14)$$

$$J_i^* = -n_i D_i^* \frac{\partial C_i^*}{\partial z} = -n_i D_i^* \left[Q_i P(t) + \frac{\mu_i}{z_1} \sum_{m=1}^{\infty} C_m \lambda_m \left[A_{mi} \cos(\mu_i \lambda_m \frac{z}{z_1}) - B_{mi} \sin(\mu_i \lambda_m \frac{z}{z_1}) \right] e^{-\lambda_m^2 T} \right] \quad (15)$$

上述函数的具体求解过程及浓度和通量表达式中的系数见附录。

3 模型比较(Comparison analysis)

3.1 与解析解的比较

下面将本解析解与 Li 等(2010)获得的双层土扩散解比较. Li 等(2010)的解析解针对双层模型,本解为三层的解析解,可通过对三层介质中的下游侧两层(层2和层3)取相同的参数,使模型实际上变成双层介质.对比模型直接选取 Li 等(2010)文中的算例.模型条件:初始浓度 $f_i(z)$ 为 0,上游为常浓度源,即 $P(t)$ 为常数,取分配系数 $S_{gf} = S'_{gf} = 1$,其他参数见下表 1.

表 1 解析解比较所用的计算参数

Table 1 Calculation parameters for comparison of analytical solution

项目	D^* $/(m^2 \cdot s^{-1})$	n	R_d	层厚/m	
本解析解	层 1	5×10^{-10}	0.4	2.0	0.50
	层 2	40×10^{-10}	0.4	2.0	0.25
	层 3	40×10^{-10}	0.4	2.0	0.25
Li, 2010	层 1	5×10^{-10}	0.4	2.0	0.50
	层 2	40×10^{-10}	0.4	2.0	0.50

图 2 给出了 $t = 10$ 年时的帷幕内部的浓度分布.可以看出,因为同为解析解,所以两者的结果完全一致,故可判断本解析解的求解正确.

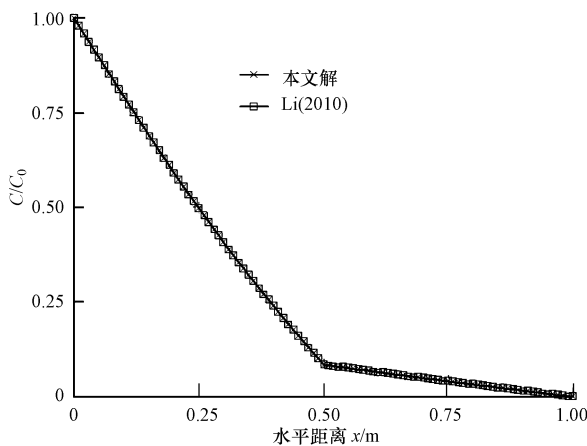


图 2 两层介质中 10 年时的浓度分布比较

Fig.2 Comparison of concentration profiles in the double-layered media for $t = 10$ a

3.2 与试验结果的比较

Kalbe 等(2002)报道了一系列历时 12 年的有

机物通过水平复合衬垫的模型试验结果.为了进一步说明本文模型假设的合理性,本文选取了 Kable 等(2002)给出的 4 组试验结果进行模拟,包括 2 种不同矿物组成的压实粘土(粘土 1 和粘土 2)和 2 种粘土厚度(15 cm 和 30 cm).模拟污染物选取原文中推荐的丙酮,运移参数取值均同原文一致,主要材料参数取值如下:土工膜厚 0.23 cm,压实粘土衬垫厚度有 15 cm 和 30 cm 两种,土工膜和丙酮溶液之间的分配系数 $S_{gf} = 0.022$,丙酮在土工膜和下伏压实粘土孔隙水之间的分配系数为 $S'_{gf} = 0.032$,丙酮在土工膜中扩散系数为 $0.6 \times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$,丙酮在压实粘土衬垫中的扩散系数为 $3.5 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$,丙酮在压实粘土衬垫中阻滞因子为 1.0,压实粘土的孔隙率取 0.4.介质中丙酮初始浓度为 0,下边界为零浓度边界.原文中给出的污染物实测值为土中浓度,单位为 $mg \cdot kg^{-1}$,模拟时取含水量为 25%,将其转化成了孔隙水浓度.本文的计算模型为三层结构,水平复合衬垫为双层结构,采用本文的模型模拟时需要参数取值做些设计.这里通过取土工膜上游侧土层为厚度足够小(0.023 cm),孔隙率极大($n = 1$,扩散系数取 $35 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$)的介质,可忽略这一层介质对运移的影响,从而相当于复合衬垫的效果.具体模拟结果如图 3 所示.

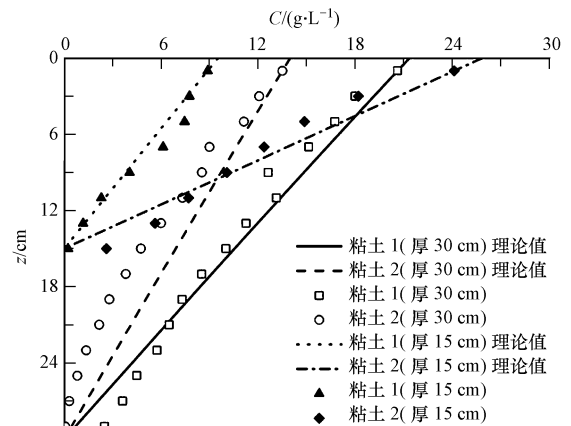


图 3 12 年以后粘土层中丙酮浓度分布曲线比较

Fig.3 Concentration profiles of acetone in clay layer after about 12 years

图 3 显示了本文解析解和 Kalbe 等(2002)的试验结果的比较,其中理论值为本文模型模拟结果,散点为 Kalbe 等(2002)的试验结果.如图所示,按本

文解析解计算得到的压实粘土层中的丙酮浓度分布曲线与 Kalbe 等(2002) 的试验结果较为接近, 说明本文模型假设的合理性.

4 HDPE 膜-膨润土复合帷幕防污性能分析 (Performance analyses of HDPE geomembrane-bentonite composite barrier)

4.1 分析方案及参数取值

下面利用本文的解析解分析 HDPE 膜-膨润土复合帷幕对亲水性和疏水性两类有机污染物的防污效果的差异. 分析时考虑上游为常浓度源, 即 $P(t)$ 为常数, 初始浓度为 0 的情况. 具体分析方案见表 2.

分析方案中, 参数取值参考有关文献 (Sangam *et al.*, 2001; Park *et al.*, 1993; 谢海建, 2008): 有机污染物在 HDPE 膜中的扩散系数取值范围 $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在膨润土中的有效扩散系数在 $0 \sim 9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 典型值为 $(1.5 \sim 6.0) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 乙醇、有机酸类、醛类、酮类等亲水性有机污染物和 HDPE 膜之间的分配系数典型值为 $0.01 \sim 0.02$; 芳香烃、卤代烃等疏水性有机污染物和 HDPE 膜之间的分配系数的典型值为 $10 \sim 300$. 膨润土对有机污染物的阻滞因子 R_d 范围在 1 到几十之间. 分析中, 变量参数的具体取值见表 2, 常量参数: HDPE 膜厚度 1.5 mm , 膨润土中分子扩散系数取 $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, HDPE 膜中分子扩散系数取 $2.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, HDPE 膜的阻滞因子 $R_d = 1$, 膨润土中孔隙率 $n = 0.5$, HDPE 膜中 $n = 1$, 浓度源 $P(t) = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

表 2 分析工况及参数取值

Table 2 Scheme and input parameter for analysis

工况 编号	厚度 h/m		$R_{d\pm}$	S_{gf}
	上游膨润土	下游膨润土		
1	0.3	0.3	3.3	0.015
2	0.3	0.3	3.3	100
3	0.3	0.3	3.3	1
4	0.3	0.3	33	100
5	0.5	0.5	33	100

4.2 分析结果及讨论

工况 1、2 为 HDPE 膜-膨润土复合帷幕对亲水性和疏水性两类有机污染物的防污效果的比较工况. 工况 3 为土工膜无分配作用时的对比工况.

图 4 显示了工况 1、2、3 对应帷幕中污染物扩散浓度分布. 在每个图中对 HDPE 膜范围 ($x =$

$0.3000 \sim 0.3015 \text{ m}$) 分布图进行放大, 以显示污染物在 HDPE 膜上分配及扩散浓度.

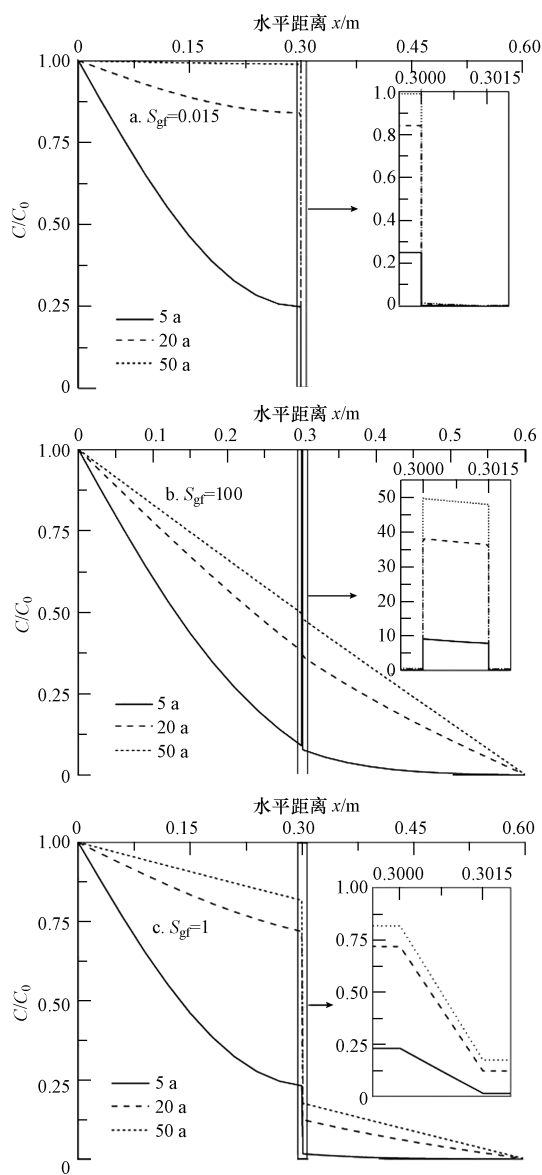


图 4 帷幕中污染物的扩散浓度剖面图

Fig. 4 Profile of concentration of pollutants through barrier wall

由图 4 可见, 对应相同的时间, $S_{gf} = 0.015$ 时, HDPE 膜两侧界面浓度相差很大, 有一个明显阶跃; $S_{gf} = 1$ 时, HDPE 膜两侧界面浓度的阶跃变小; $S_{gf} = 100$ 时, HDPE 膜两侧界面浓度基本连续, 阶跃现象不明显. 因此, HDPE 膜对分配系数小的亲水性有机物起到了很好的阻隔作用, 而对分配系数大的疏水性有机物的阻隔作用不明显.

由图 4 的局部图可见, 在上游土与 HDPE 膜界面上, 图 4a 中存在一个向下的跳跃, 图 4b 中存在一个向上的跳跃; 在 HDPE 膜与下游土界面上, 则相

反。而 $S_{gf} = 1$ 时, HDPE 膜与上、下游土界面上浓度连续。这是由污染物在孔隙水与 HDPE 膜之间的分配造成的, 因此浓度在土膜界面上会发生跳跃, 界面上 HDPE 膜中污染物浓度与膨润土中的浓度之比为分配系数的值。

因此, HDPE 膜对有机物的阻隔效果主要是受上游土膜界面的分配系数的大小影响。分配系数越小, 从上游孔隙水进入 HDPE 膜的污染物就越少。HDPE 膜对亲水性有机物有很好的阻隔作用, 对疏水性有机物的阻隔作用不明显。无机离子的分配系数在 $0.0001 \sim 0.001$ 之间, 远小于 0.01 , 故无机污染物如重金属认为几乎不能穿过完整的 HDPE 膜。

图 5a 显示了 3 种不同分配系数取值时帷幕下游边界的瞬时通量随时间变化。可见, 随着时间的增加, 通量值从 0 逐渐增大, 当时间达到一定值, 污染通量增加变缓, 最后趋于一个稳定值。 $S_{gf} = 0.015$ 对应的下游瞬时通量稳定值为 $0.0088 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $S_{gf} = 1$ 对应的下游瞬时通量稳定值为 $0.3774 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $S_{gf} = 100$ 对应的下游瞬时通量稳定值为 $1.0328 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。 $S_{gf} = 100$ 对应的稳定值远大

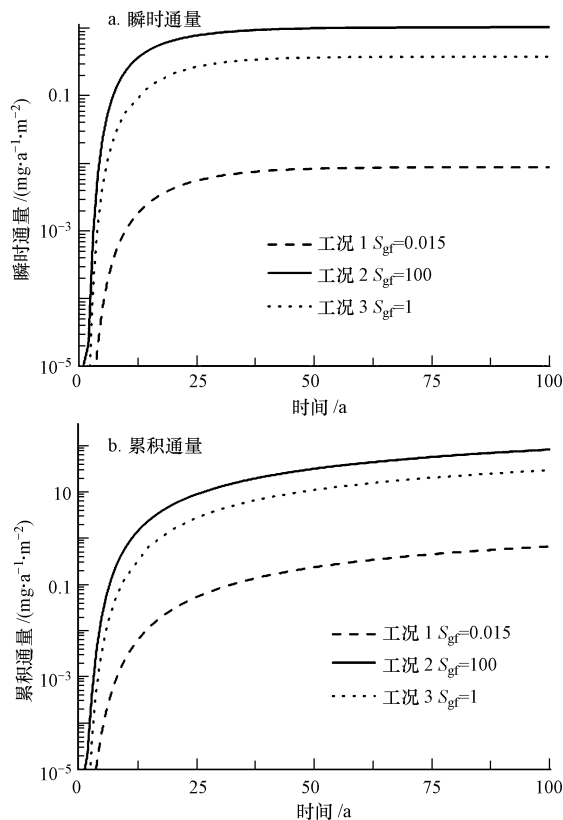


图 5 亲水性有机物和疏水性有机物的瞬时通量比较

Fig. 5 Comparison of instantaneous mass flux and cumulative mass discharged for hydrophilic organics and hydrophobic organics

于 $S_{gf} = 0.015$, 约为 $S_{gf} = 0.015$ 的 118 倍。

图 5b 显示了 3 种分配系数对应的累积通量。可以看出, $t = 100 \text{ a}$ 时, $S_{gf} = 0.015$ 对应的累积通量为 $0.6693 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $S_{gf} = 1$ 对应的累积通量为 $29.88 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $S_{gf} = 100$ 对应的累积通量为 $83.14 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。 $S_{gf} = 0.015$ 对应的累积通量远小于 $S_{gf} = 100$, 约为 $S_{gf} = 0.015$ 的 $1/124$ 。

从图 5 可知, 瞬时通量和累积通量均随着分配系数增大而增大, 故 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕对亲水性有机物的阻隔效果远优于对疏水性有机物的阻隔效果。从工程实践的角度考虑, 复合竖向帷幕的服役年限可取 100 年, 根据上面分析可知, 实际应用中应尽可能减小 HDPE 膜的分配系数, 例如, 针对不同的目标污染物, 应尽量选用合适的 HDPE 膜材料或者措施对 HDPE 膜表面进行处理 (Sangam *et al.*, 2005; Shimotori *et al.*, 2006), 使 HDPE 膜的分配系数变小。

鉴于复合竖向帷幕对疏水性有机物的阻隔效果相对较差, 工况 4、5 分析了增大膨润土的阻滞因子和帷幕厚度对复合帷幕阻隔性能的改善效果, 与工况 2 相比, 工况 4 中将复合帷幕中膨润土的阻滞

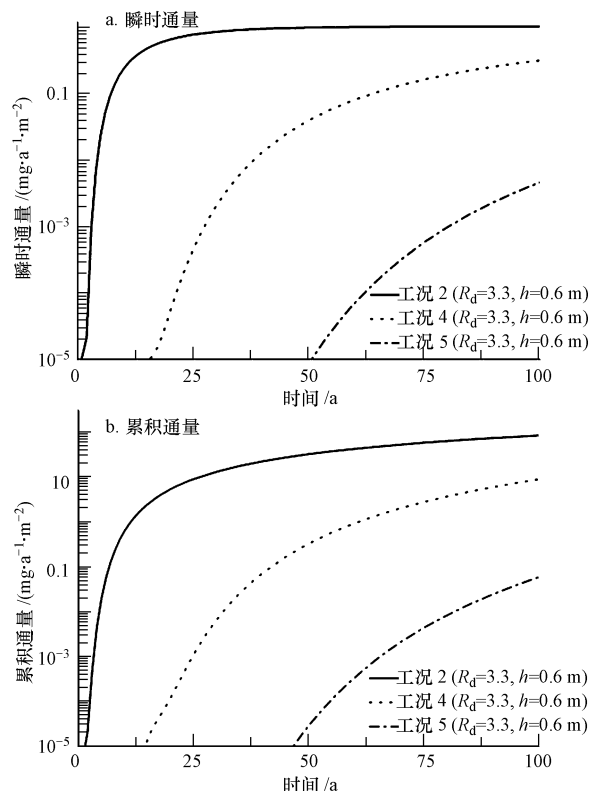


图 6 疏水性有机物不同工况的瞬时通量和累积通量比较

Fig. 6 Comparison of cumulative mass discharged and instantaneous mass flux of different cases for hydrophobic organics

因子从 3.3 增大为 33, 工况 5 是在此工况基础上再将帷幕厚由 0.6 m 增大为 1.0 m, 具体见表 2。

图 6a 显示了 100 年内工况 2、4、5 的瞬时通量的变化情况。如图所示, 与工况 2 相比, 工况 4、5 下游污染物的出现时间显著推后, 100 年内, 工况 4、5 均未达到稳定瞬时通量。t = 100 a 时, 工况 4 的瞬时通量为 $0.3196 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 工况 5 的瞬时通量为 $0.0046 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 远低于工况 2 的情况。比较图 5a、6a 可知, 工况 5 的瞬时通量比工况 1 ($S_{\text{ef}} = 0.015$) 的瞬时通量还小。

图 6b 为 100 年内工况 2、4、5 的累积通量的变化情况。t = 100 a 时, 工况 4 的累积通量为 $8.78 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 约为工况 2 的 1/10, 工况 5 的累积通量为 $0.058 \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 约为 1/1430, 且明显低于工况 1 ($S_{\text{ef}} = 0.015$) 亲水性有机物的情况。

从对图 6 的分析可知, 增大复合帷幕中膨润土的阻滞因子和墙厚(工况 5)可以显著提高帷幕的阻隔能力, 使复合帷幕对疏水性有机物的阻隔能力达到对亲水性有机物(工况 1)的阻隔水平。在工程实践中, 考虑成本等因素可以通过膨润土改性提高其对污染物的吸附能力(金婉香等, 2003; 张可能等, 2004; 杜延军, 2011), 从而增大阻滞因子, 来弥补复合帷幕对疏水性有机物阻隔能力的不足; 而对于防污要求很严格的工程, 也可以考虑增加膨润土墙的厚度。

5 结论(Conclusions)

1) 本文针对帷幕底部嵌入不透水层的情况, 推导了有机污染物在 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕三层结构中的扩散解析解。本解适用于地层透水性好, 地下水活跃的场地。本文比较了该解析解与已有的双层介质解析解, 两者结果完全一致, 说明本文模型的求解正确。对已有文献中的试验结果进行了模拟, 与试验结果较为吻合, 验证了本文模型的合理性。

2) 文章利用本文的解析解分析比较了 HDPE 膜-膨润土复合防污帷幕对亲水性和疏水性两类有机污染物的阻隔效果, 分析结果表明: 由于亲水性有机物与 HDPE 膜间的分配系数(0.01 ~ 0.02)显著低于疏水性有机物(10 ~ 300), 该复合防污帷幕对亲水性有机物阻隔效果显著优于疏水性有机物。而对于疏水性有机物, 可通过增大膨润土的阻滞因子和帷幕厚度来改善其阻隔效果: 当复合帷幕中膨

润土的阻滞因子从 3.3 增大为 33, 100 年累积通过帷幕的污染物总量降为原来的 1/10; 在此工况基础上再将帷幕厚由 0.6 m 增大为 1.0 m, 100 年的累积通量进一步降低至原来的 1/1430, 达到原帷幕对低分配系数亲水性有机物的阻隔水平。工程实践中可通过 HDPE 膜进行表面处理以降低其分配系数或膨润土改性以增大其阻滞因子等措施来增强该复合帷幕阻隔效果。

责任作者简介: 詹良通(1972—), 男, 博士, 现为浙江大学岩土工程所教授, 博士生导师。1995 年毕业于河海大学勘测系水文地质及工程地质专业; 2003 年在香港科技大学土木工程系获得岩土工程专业博士学位。目前在浙江大学主要从事环境岩土工程、非饱和土力学及边坡工程的教学、科研工作。

参考文献(References):

- 陈云敏, 谢海建, 柯瀚, 等. 2006. 挥发性有机化合物在复合衬里中的一维扩散解[J]. 岩土工程学报, 28(9): 1076-1080
- Crank J. 1979. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Clarendon Press. 27-28
- 杜延军, 范日东. 2011. 改性土-膨润土竖向隔离墙材料的压缩及渗透特性试验研究[J]. 岩土力学, 32(1): 49-54
- EPA. 1998. Evaluation of Subsurface Engineered Barriers at Waste Sites[R]. EPA-542-R-98-005. USA; EPA. 11-23
- Foose G J. 2002. Transit-time design for diffusion through composite liners[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 128(1): 90-601
- Haxo H E. 1990. Determining the transport through geomembranes of various permeants in different applications[C]. Proceedings of ASTM Symposium on Geosynthetic Testing for Waste Containment Applications. USA: 75-94
- Jefferis S A. 1997. The Origins of the slurry trench cut-off and a review of cement-bentonite cut-off walls in the UK[J]. Land Contamination & Reclamation, 5(3): 239-245
- 金婉香, 章晓桦. 2003. 掺膨润土塑性混凝土用于防渗墙的试验研究[J]. 浙江水利科技, 1: 67-68
- Kalbe U, Muller W, Berger W, et al. 2002. Transport of organic contaminants within composite liner systems[J]. Applied Clay Science, 21: 67-76
- Li Y C, Cleall P J. 2010. Analytical solutions for contaminant diffusion in double-layered porous media[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering-ASCE, 136(11): 1542-1554
- 龙晓燕, 胡中雄. 2000. 垂直隔离工程控制污染物运移的应用研究[J]. 工程勘察, 1: 8-12
- Ogata A, Banks R B. 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media[Z]. Washton D C: US Geological Survey. 411-A
- Ozisik. 1993. Heat conduction[M]. New York: John Wiley and Sons. 317-340

- Park J K, Nibras M. 1993. Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes[J]. Water Environmental Research, 65 (3): 227-237
- Rabideau A, Khandelwal A. 1998. Boundary conditions for modeling transport in vertical barriers [J]. Journal of Environmental Engineering, 124 (11): 1135-1139
- Rowe R K, Hrapovic L, Kosaric N. 1995. Diffusion of chloride and dichloromethane through an HDPE geomembrane[C]. Geosynthetics International. USA. 507-536
- Rumer R R, Mitchell J K. 1995. Assessment of barrier containment technologies: a comprehensive treatment for environmental remediation applications [M]. Washington D C: U S Department of Commerce. 98-100
- Sangam H P, Rowe R K. 2001. Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes [J]. Geotextiles and Geomembranes, 19(6): 329-357
- Sangam H P, Rowe R K. 2005. Effect of surface fluorination on diffusion through a high density polyethylene geomembrane [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 131(6): 694-704
- Shackelford C D. 1990. Transit-time design of earthen barriers [J]. Engineering Geology, 29(1): 79-94
- Shackelford C D, Daniel D E. 1991. Diffusion in saturated soil. I: Background[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 117(3): 467-484
- Shimotori T, Cussler E L, Arnold W A. 2006. High-density polyethylene membrane containing FeO as a contaminant barrier[J]. Journal of Environmental Engineering, 132(7): 803-809
- Thomas R W, Koerner R M. 1996. Advances in HDPE barrier walls[J]. Geotextiles and Geomembranes, 14(7/8): 393-408
- 谢海建. 2008. 成层介质污染物的运移机理及衬垫系统防污性能研究[D]. 杭州: 浙江大学. 189-213
- 张可能, 田庆余, 邓飞跃, 等. 2004. 土柱试验研究粘土固化注浆帷幕的阻滞性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 35(3): 473-477
- 中华人民共和国环保部, 国家统计局, 农业部. 2010. 第一次全国污染源普查公报[Z]. 北京: 中华人民共和国环保部, 国家统计局, 农业部

附录:

在控制方程(2)、(3)和(4)求解过程中为了推导方便,不妨设 HDPE 膜中阻滞因子 $R_{d2} = 1.0$, 孔隙率 $n_2 = 1$, 不影响解答.

求解过程

$$\text{令 } C_1^*(z, t) = S_{gf} C_1(z, t), C_2^*(z, t) = C_2(z, t),$$

$$C_3^*(z, t) = S'_{gf} C_3(z, t), n_1^* = n_1/S_{gf},$$

$$n_3^* = n_3/S'_{gf}, n_2^* = n_2.$$

根据叠加原理,将非齐次边界条件转化为齐次边界条件,设

$$C_i^*(z, t) = \theta_i(z, t) + \varphi_i(z)P(t), i = 1, 2, 3 \quad (13)$$

(1) 函数 $\varphi_i(z)$ 的求解

函数 $\varphi_i(z)$ 与原问题定义域相同,在 $z=0$ 处有非齐次边界条件:

控制方程为:

$$\frac{\partial^2 \varphi_i(z)}{\partial z^2} = 0, i = 1, 2, 3 \quad (16)$$

边界条件:

$$\textcircled{1} \frac{\varphi_1(0)}{S_{gf}} = 1 \quad (17)$$

$$\textcircled{2} \varphi_1(z_1) = \varphi_2(z_1) \quad (18)$$

$$\textcircled{3} \frac{n_1 D_1^*}{S_{gf}} \frac{\partial \varphi_1(z_1)}{\partial z} = n_2 D_2 \frac{\partial \varphi_2(z_1)}{\partial z} \quad (19)$$

$$\textcircled{4} \varphi_2(z_2) = \varphi_3(z_2) \quad (20)$$

$$\textcircled{5} \frac{n_3 D_3^*}{S_{gf}} \frac{\partial \varphi_1(z_2)}{\partial z} = n_2 D_2 \frac{\partial \varphi_2(z_2)}{\partial z} \quad (21)$$

$$\textcircled{6} \varphi_3(z_3) = 0 \quad (\text{Dirichlet 边界条件}) \quad (22)$$

求解函数 $\varphi_i(z)$, 设 $\varphi_i(z) = P_i + Q_i z$:

代入边界条件方程,得:

$$\textcircled{1} \frac{P_1}{S_{gf}} = 1 \quad (23)$$

$$\textcircled{2} P_1 + Q_1 z_1 = P_2 + Q_2 z_1 \quad (24)$$

$$\textcircled{3} \frac{n_1 D_1^*}{S_{gf}} Q_1 = n_2 D_2 Q_2 \quad (25)$$

$$\textcircled{4} P_2 + Q_2 z_2 = P_3 + Q_3 z_2 \quad (26)$$

$$\textcircled{5} \frac{n_3 D_3^*}{S_{gf}} Q_3 = n_2 D_2 Q_2 \quad (27)$$

$$\textcircled{6} P_3 + Q_3 z_3 = 0 \quad (\text{Dirichlet 边界条件}) \quad (28)$$

联立上面 6 个方程,解线性方程组,可得到 $P_1, Q_1, P_2, Q_2, P_3, Q_3$.

(2) 函数 $\theta_i(z, t)$ 的求解

函数 $\theta_i(z, t)$ 为齐次问题,满足以下条件:

$$\text{控制方程 } \frac{\partial \theta_i(z, t)}{\partial t} = \frac{D_i^*}{R_{di}} \frac{\partial^2 \theta_i(z, t)}{\partial z^2} \quad (29)$$

具有边界条件:

$$\textcircled{1} \theta_1(0, t) = 0 \quad (30)$$

$$\textcircled{2} \theta_1(z_1, t) = \theta_2(z_1, t) \quad (31)$$

$$\textcircled{3} \frac{n_1 D_1^*}{S_{gf}} \frac{\partial \theta_1(z_1, t)}{\partial z} = n_2 D_2 \frac{\partial \theta_2(z_1, t)}{\partial z} \quad (32)$$

$$\textcircled{4} \theta_2(z_2, t) = \theta_3(z_2, t) \quad (33)$$

$$\textcircled{5} \frac{n_3 D_3^*}{S_{gf}} \frac{\partial \theta_3(z_2, t)}{\partial z} = n_2 D_2 \frac{\partial \theta_2(z_2, t)}{\partial z} \quad (34)$$

$$\textcircled{6} \theta_3(z_3, t) = 0 \quad (\text{Dirichlet 边界条件}) \quad (35)$$

初始条件: $\theta_i(z, 0) = f_i(z) - \varphi_i(z)P(0)$

求解函数 $\theta_i(z, t)$, 根据齐次热传导问题, 设 $\theta_i(z, t) =$

$$\sum_{m=1}^{\infty} C_m g_{im}(z) e^{-\lambda_m^2 T}, i = 1, 2, 3$$

$$T = \frac{D_1^* t}{R_{d1} z_1^2},$$

$$g_{im}(z) = A_{im} \sin\left(\mu_i \lambda_m \frac{z}{z_1}\right) + B_{im} \cos\left(\mu_i \lambda_m \frac{z}{z_1}\right) \quad (36)$$

$$\text{代入控制方程可得 } \mu_i = \sqrt{\frac{D_1^* R_{di}}{D_i^* R_{d1}}}, \mu_1 = 1, \mu_2 = \sqrt{\frac{D_1^* R_{d2}}{D_2^* R_{d1}}},$$

$$\mu_3 = \sqrt{\frac{D_1^* R_{d3}}{D_3^* R_{d1}}}$$

代入边界条件方程

$$\textcircled{1} B_{im} = 0 \quad (37)$$

$$\textcircled{2} A_{1m} \sin\left(\mu_1 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) + B_{1m} \cos\left(\mu_1 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) =$$

$$A_{2m} \sin\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) + B_{2m} \cos\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) \quad (38)$$

$$\textcircled{3} \frac{n_1}{S_{gf}} \frac{D_1^* \mu_1 \lambda_m}{z_1} \left(A_{1m} \cos\left(\mu_1 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) - B_{1m} \sin\left(\mu_1 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) \right) = D_2 \frac{\mu_2 \lambda_m}{z_1} \left(A_{2m} \cos\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) - B_{2m} \sin\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_1}{z_1}\right) \right) \quad (39)$$

$$\textcircled{4} A_{2m} \sin\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) + B_{2m} \cos\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) = A_{3m} \sin\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) + B_{3m} \cos\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) \quad (40)$$

$$\textcircled{5} D_2 \frac{\mu_2 \lambda_m}{z_1} \left(A_{2m} \cos\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) - B_{2m} \sin\left(\mu_2 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) \right) = \frac{n_3}{S_{gf}}$$

$$\frac{D_3^* \mu_3 \lambda_m}{z_1} \left(A_{3m} \cos\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) - B_{3m} \sin\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_2}{z_1}\right) \right) \quad (41)$$

$$\textcircled{6} \text{Dirichlet } A_{3m} \sin\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_3}{z_1}\right) + B_{3m} \cos\left(\mu_3 \lambda_m \frac{z_3}{z_1}\right) = 0 \quad (42)$$

$$\text{令 } A_i = \sin\left(\mu_i \lambda_m \frac{z_{i-1}}{z_1}\right), B_i = \sin\left(\mu_{i-1} \lambda_m \frac{z_{i-1}}{z_1}\right)$$

$$E_i = \cos\left(\mu_i \lambda_m \frac{z_{i-1}}{z_1}\right), F_i = \cos\left(\mu_{i-1} \lambda_m \frac{z_{i-1}}{z_1}\right)$$

$$\eta_2 = \frac{n_1}{S_{gf}} \sqrt{\frac{D_1^* R_{d1}}{D_2 R_{d2}}}, \eta_3 = \frac{S_{gf}}{n_3} \sqrt{\frac{D_2 R_{d2}}{D_3^* R_{d3}}}$$

联立方程组,可求解系数 A_{im}, B_{im} .

$$[A_{1m} \ B_{1m}]^T = [1 \ 0]^T,$$

$$[A_{im} \ B_{im}]^T = S_i [A_{(i-1)m} \ B_{(i-1)m}]^T, i = 2, 3$$

$$S_1 = [1 \ 0]^T,$$

$$S_2 = \begin{bmatrix} A_2 B_2 + \eta_2 E_2 F_2 & A_2 F_2 - \eta_2 B_2 F_2 \\ E_2 B_2 - \eta_2 A_2 F_2 & E_2 F_2 + \eta_2 A_2 B_2 \end{bmatrix},$$

$$S_3 = \begin{bmatrix} A_3 B_3 + \eta_3 E_3 F_3 & A_3 F_3 - \eta_3 B_3 F_3 \\ E_3 B_3 - \eta_3 A_3 F_3 & E_3 F_3 + \eta_3 A_3 B_3 \end{bmatrix},$$

$$S_4 = [B_4 \ F_4]$$

λ_m 为超越方程 $S_4 S_3 S_2 S_1 = 0$ 的正根.

根据正交关系,有

$$C_m = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{n_i^* R_{di}}{n_1^* R_{d1}} \int_{z_{i-1}}^{z_i} g_{im}(z) \cdot \theta_i(z, 0) dz}{\sum_{i=1}^n \frac{n_i^* R_{di}}{n_1^* R_{d1}} \int_{z_{i-1}}^{z_i} g_{im}^2(z) dz}.$$