

地下含水层中过硫酸盐运移数值模拟及其影响半径综合模型研究

司明睿¹, 卢阳阳¹, 韩爽¹, 席普宇², 荣泽明³, 谢晴¹, 蔡喜运^{1*}

1.大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁大连 116024

2.上海洁壤环保科技有限公司, 上海 201615

3.大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024

摘要: 过硫酸盐被广泛应用于有机污染土壤和地下水的原位化学氧化(ISCO)修复. 过硫酸盐在地下含水层中发生复杂的物理和化学过程, 其运移受地下含水层介质和氧化药剂输送技术参数的影响, 过硫酸盐影响半径(即地下水中 1 g/L 过硫酸盐的边界处)预测与评价的技术难度大. 该研究围绕 ISCO 过硫酸盐单孔连续注射情景, 采用 FEFLOW 软件, 开展了过硫酸盐在砂质、粉质含水层等代表性场地含水层中运移数值模拟研究. 考虑了 11 个涉及地下含水层介质、氧化剂消耗和输送技术参数的影响, 筛选了相关的参数及其组合项, 分别表征地下水弥散、过硫酸盐衰减及二者复合作用对含水层中过硫酸盐影响半径的影响. 基于模拟结果数据, 构建了地下含水层中过硫酸盐影响半径时空演变的综合模型, 涵盖了氧化剂注射作用地下水弥散、过硫酸盐衰减及二者复合作用的影响, 其拟合优度 R^2 为 0.990($n=2\ 083$), 对流-弥散方程的模型外部验证结果 R^2 为 0.992($n=11$). 参数敏感性分析显示, 地下含水层介质的有效孔隙度、过硫酸盐注入流量及注入时间、含水层厚度等参数对扩散阶段过硫酸盐影响半径的影响较大, 它们的影响随扩散时间呈现不同的变化趋势. 单次连续注射研究显示, 代表性砂质含水层中过硫酸盐第 30 d 纵向影响半径可达 5.2~7.7 m, 而代表性粉质含水层中过硫酸盐纵向影响半径为 0.7~3.8 m. 该综合模型可应用于不同地下含水层中过硫酸盐输送技术及其水动力辅助输送技术参数的匹配优化, 提高过硫酸盐原位化学氧化修复效果.

关键词: 地下含水层; 原位化学氧化; 过硫酸盐; 影响半径; 数值模拟

中图分类号: X523

文章编号: 1001-6929(2022)00-00-00

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.09.03

Numerical Simulations on Persulfates Transport in Aquifers and Developments of Predictive Models for the Radius of Influence of Persulfates

SI Mingrui¹, LU Yangyang¹, HAN Shuang¹, XI Puyu², RONG Zeming³, XIE Qing¹, CAI Xiyun^{1*}

1.Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2.Shanghai Jierang Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201615, China

3.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract: *In situ* chemical oxidation (ISCO) using persulfates is widely used for remediation of soil and groundwater contaminated by organic pollutants. During ISCO, injected persulfates transport in aquifers and undertake complex physical and chemical processes, dependent of aquifer characteristics and injection systems. How the transport and distributions of persulfates in aquifers vary with aquifers and injection systems remains poorly understood. As a result, it is difficult to predict the radius of influence (ROI) of persulfates in aquifers, denoted as the border at which 1 g/L persulfates occur and is the lower limit to ensure the performance of persulfates. In this study, we developed continuous single-well injection system scenarios in distinctly different aquifers with different injection parameters, and carried out numerical simulations on the transport and distributions of persulfates in aquifers using the numerical model FEFLOW. Totally 11 parameters were taken in considerations, related to aquifer characteristics, persulfate consumption and/or injection systems. Different combination equations of individual and/or interaction items of the 11 parameters were proposed to represent the impacts of hydrodynamic dispersion, persulfates consumption and their interactions on persulfate ROI in aquifers, respectively. By using the combination equation and mathematical simulating result data, we developed a comprehensive model for the temporal and spatial distributions of persulfate ROI in aquifers, with the determining degree (R^2) of 0.990 ($n=2\ 083$).

The external verification of transport of persulfates in aquifers had a R^2 value of 0.992 ($n=11$), based on the Advection-Dispersion Equation of persulfates in aquifers used by the model FEFLOW. Sensitivity analyses indicated that effect porosity and thickness of aquifers and injection flow rate and injection time of persulfates have great positive or negative impacts on persulfate ROI. Their impacts decreased or increased in magnitude over time, and the decreasing or increasing rates drastically varied with aquifers. Effects of injection and hydrodynamic parameters on persulfate ROI in typical aquifers were discussed to identify the best design of alternative injection approaches. Simulations on continuous single-well injection system scenarios showed that persulfate ROI values were 5.2~7.7 m in sandy aquifer on 30th day, as compared with 0.7~3.8 m in silty aquifer. The finding may have practical interest in the evaluation and optimization of persulfate-based ISCO, based on the site-specific conditions including aquifer permeability and heterogeneity as well as natural oxidant demand.

Keywords: aquifers; *in situ* chemical oxidation; persulfates; radius of influence; numerical simulation.

收稿日期: 2022-06-02 修订日期: 2022-08-18

作者简介: 司明睿(1999-), 男, 山东日照人, smr1999@mail.dlut.edu.cn.

* 责任作者, 蔡喜运(1978-), 男, 山东菏泽人, 教授, 博士, 博导, 主要从事土壤污染化学与修复研究, xiyuncai@dlut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2019YFC1803803); 国家自然科学基金(No.21976025)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2019YFC1803803); National Natural Science Foundation of China (No.21976025)

原位化学氧化(ISCO)技术具有可快速实施、对环境扰动小和修复周期短等特点, 被广泛应用于有机污染场地的地下水修复^[1-2]. ISCO 技术是将过硫酸盐、高锰酸盐、过氧化氢等氧化剂注入地下含水层, 使氧化剂将有害污染物转化为无害或毒性较低的化合物^[3-4]. 过硫酸盐可以直接作为氧化剂, 也可以被活化提高氧化活性^[5-8], 降解地下水中总石油烃、多环芳烃、多氯联苯等多种污染物^[9-11]. 近年来, ISCO 工程实例证实采用未活化的过硫酸盐是最为经济和可持续的方法^[12].

ISCO 技术关键在于将氧化药剂高效输送至地下污染区^[13], 常见的输送方法包括高压旋喷注射法、固定井法、直压式注射法和水力压裂法等^[14]. 高压旋喷注射修复技术具有注入流量大、适用土层范围广和机械成本低的优点, 在污染场地修复领域有着明确的应用前景^[15]. 然而, 氧化药剂在地下水中的运移受地下水对流、弥散及自身衰减作用的影响, 与地下含水层介质、氧化剂消耗和氧化剂输送技术参数有关, 场地间差异性大^[16].

氧化剂的影响半径是评价 ISCO 技术效果的一个关键参数. 通常将注射点距氧化剂羽 1% 初始浓度边界处的最大距离定义为影响半径, 多采用经验法则或示踪剂测试判断影响半径范围^[17]. 经验法则对于水文地质条件复杂的污染场地判断精度很低. 示踪剂法成本高, 费时费力, 也只能判断药剂的即时扩散情况, 不能反映药剂在地下水中的迁移扩散过程及规律. 数值模拟方法具有灵活性和低成本的特点, 可应用于复杂情形地下水中的溶质运移研究. Vallner 等^[18]采用 Visual MODFLOW 软件建立了 Kohtla-Jarve 油页岩区垃圾填埋场的三维地下水流和溶质运移模型, 通过水动力场与水化学场的双向耦合, 对填埋场的不同封顶措施地下水中总溶解性固体(TDS)的分布进行了模拟, 其结果有助于识别地下水环境污染风险, 优化地下水资源管理. 刘玲等^[19]以某铬污染场地为研究对象, 根据现场试验及已有研究所获数据, 基于 FEFLOW 软件定量描述了六价铬在土壤-地下水中的迁移规律, 结果表明, 垂向上土壤中的六价铬仅需 15.6 h 即可下渗至潜水面, 而在第 6 天将贯穿含水层. 有关 ISCO 修复的模拟较少, 且大多针对高锰酸盐进行研究^[20-23]. 过硫酸盐在含水层介质中运移和转化的试验研究较少^[24-25], 对过硫酸盐在场地地下水中运移模拟鲜有

报道.

该研究围绕 ISCO 高压旋喷单孔连续注射应用优化, 开展过硫酸盐在代表性场地地下含水层中运移数值模拟研究. 考察地下含水层介质性质参数(含水层厚度、渗透系数、有效孔隙度、纵向弥散度、水力梯度、有机质含量、纵横弥散度比)、氧化剂消耗速率参数及输送技术参数(氧化剂注入浓度、注入流量和注入时间)对未活化过硫酸盐在未污染地下含水层介质中运移的影响, 阐明过硫酸盐在地下水中的运移分布规律, 并构建过硫酸盐影响半径变化的综合模型, 以期过硫酸盐 ISCO 技术应用优化提供技术参考.

1 研究方法

1.1 地下含水层中过硫酸盐运移概念模型

过硫酸盐在地下含水层介质中的运移, 受到地下水对流和弥散作用及地下含水层特性的影响, 还受到药剂输送技术参数的影响. 同时, 过硫酸盐还与地下含水层介质中还原性物质反应而被消耗. 为考察不同地下含水层介质、过硫酸盐消耗及输送技术参数对过硫酸盐在地下水中运移的影响规律, 该研究构建了高压旋喷单孔连续注射情况下过硫酸盐在不同承压含水层中的运移情景. 由于高压喷射流对土层的破坏位于初期区域末端和主要区域, 而在终期区域能量衰减很大, 不再切割土层^[26], 因此该研究主要关注高压旋喷中处于渗流状态的流体运动. 概念模型如图 1 所示, 设置 100 m×100 m 的研究区, 假设地下含水层介质等厚、均质和各向同性. 为考虑地下水流动的影响, 将研究区左侧、右侧设为定水头边界, 其余设为隔水边界, 以保证研究区内存在一个初始稳定的地下水流动场. 研究区中心作为过硫酸盐注入位置, 恒定浓度(C_0)的过硫酸盐以恒定流量(Q)被连续注入至地下含水层中, 经过注入时间(t_{inj})后注射停止, 随后, 过硫酸盐在原始稳定的地下水流动场下继续运移. 实际 ISCO 工程中, 高压注入过硫酸盐的流量与地下含水层性质、注入压力及喷嘴直径、井径等注入设备参数有关^[26]. 该研究采用注入流量, 以消除不同注入设备技术参数的影响, 确定注入流量参数后通过相关经验关系或结合现场试验可以反推注入压力等参数.

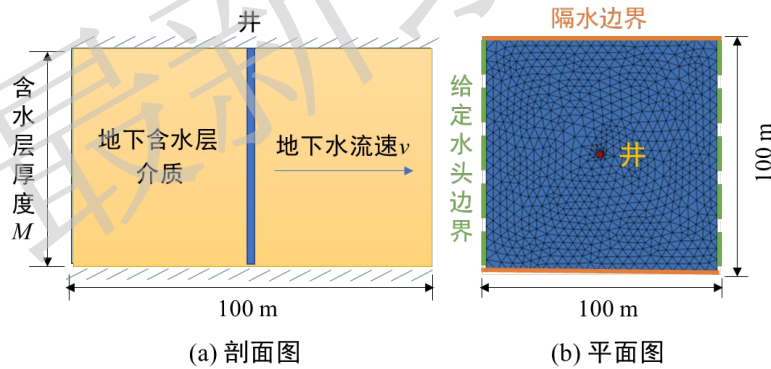


图 1 地下含水层中过硫酸盐运移的概念模型

Fig.1 The conceptual model of persulfates transport in aquifers

1.2 地下水中过硫酸盐运移的控制方程

过硫酸盐在地下水中的运移遵循对流-弥散方程〔见式(1)〕. 过硫酸盐浓度的变化包括由地下水对流作用引起的浓度变化(等式右端第二项)、地下水弥散作用引起的浓度变化(等式右端第一项)和过硫酸盐衰减作用引起的浓度变化(等式右端第三项).

$$\frac{\partial n_e C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_e D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (n_e v_i C) - n_e \Gamma_i, j=x, y, z \quad (1)$$

式中: C 为过硫酸盐的质量浓度, g/L; t 为扩散时间, d; x_i 为距离, m; D_{ij} 为弥散系数张量, m^2/d ; v_i 为地下水流速, m/d; n_e 为有效孔隙度; Γ 为过硫酸盐由于反应所造成的消耗项.

在未污染的地下含水层介质中, 过硫酸盐的消耗途径主要包括氧化剂自身的水解、与铁锰矿物和有机质反应^[24]. 通常情况下, 过硫酸盐自身水解反应的一级速率常数为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ ^[27], 水解消耗贡献小, 可忽略不计. 地下含水层介质中的铁锰矿物含量通常较有机质很小, 并且在有机质存在的情况下, 过硫酸盐将优先与有机质反应^[28]. 因此, 一般情况下可忽略铁锰矿物的影响, 所以该研究仅考虑了有机质氧化所导致的过硫酸盐消耗. 过硫酸盐与有机质的反应可用二级动力学方程〔见式(2)~(4)〕来表示^[29].

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\text{NOM}} C_{\text{NOM}} C \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{NOM}}}{dt} = -\gamma k_{\text{NOM}} C_{\text{NOM}} C \quad (3)$$

$$C_{\text{NOM}} = \rho_s f_{\text{NOM}} \quad (4)$$

式中: γ 为过硫酸盐与有机质的质量比, γ 取值为 21.4 (即每 g 有机质可消耗 21.4 g 过硫酸盐); k_{NOM} 为过硫酸盐与有机质反应的二级速率常数, L/(g/d); C 为过硫酸盐的质量浓度, g/L; C_{NOM} 为有机质的质量浓度, g/L; f_{NOM} 为地下含水层中有机质的质量分数, g/kg; ρ_s 为地下含水层中固体的干质量, g/cm³, 取值为 2.65 g/cm³, 以代表一般的砂质/粉质土干质量^[30].

1.3 过硫酸盐运移及其影响半径变化

ISCO 实际工程中注射过硫酸盐浓度范围一般为 50~150 g/L^[31], ISCO 氧化剂扩散相关研究^[32-33]中常将氧化剂注入浓度的 1% 看作有效浓度. 因此, 该研究以 1 g/L 过硫酸盐作为有效浓度, 注射点距过硫酸盐羽 1 g/L 边界处的距离被认为是过硫酸盐影响半径. 过硫酸盐影响半径的变化本质上是过硫酸盐浓度为 1 g/L 时所处位置的变化. 基于过硫酸盐在地下水中的运移遵循对流-弥散方程〔见式(1)〕, 过硫酸盐影响半径的变化是三部分作用引起的影响半径变化的加和. 以下分别研究过硫酸盐影响半径在连续注入阶段和扩散阶段的变化.

1.3.1 连续注入阶段

连续注入过程中产生以注射点为中心的径向流场, 径向流场速度(v_r)与含水层厚度(M)、有效孔隙度(n_e)、注入流量(Q)及距注射点的径向距离(r)有关〔见式(5)〕. 通常情况下, 场地初始地下水流速远小于注射点周围的径向流场速度, 地下水流速对连续注入阶段溶质运移的影响较小, 可忽略. 连续注入阶段过硫酸盐在径向流场的影响下沿径向运移, 过硫酸盐羽分布呈以注射点为中心的圆形, 影响半径大小记为 Y_{inj} . 由于连续注入时间很短, 可忽略此过程中过硫酸盐的消耗, 则 Y_{inj} 仅由过硫酸盐所受地下水对流和弥散作用所导致〔见式(6)〕.

$$v_r = \frac{Q}{2\pi r M n_e} \quad (5)$$

$$Y_{\text{inj}} = Y_1 + Y_2 \quad (6)$$

式中: Y_1 为注入阶段地下水对流作用引起的过硫酸盐影响半径变化, m; Y_2 为注入阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化, m.

1.3.2 扩散阶段

扩散阶段的过硫酸盐羽是在注射结束后形成的过硫酸盐羽基础上发生变化(见图 2). 扩散阶段, 过硫酸

盐羽沿地下水流动方向运移, 其形状变化受地下水弥散作用的影响, 因地下含水层介质的纵向弥散度通常大于横向弥散度, 过硫酸盐所受地下水纵向弥散作用大于横向弥散作用, 故扩散阶段过硫酸盐羽的形状呈椭圆形. 将椭圆长半轴长度与过硫酸盐羽质心运移距离之和记为纵向影响半径 (Y_L), 短半轴长度记为横向影响半径 (Y_T).

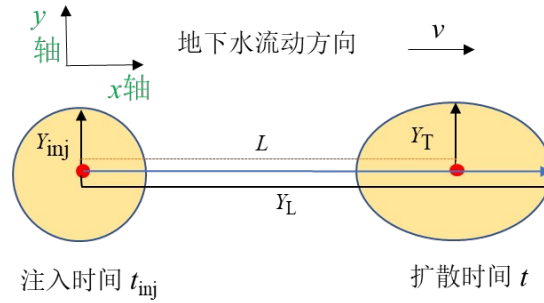


图 2 扩散阶段过硫酸盐羽分布示意

Fig.2 Scheme of distributions of persulfate plumes in the subsurface transport phase

由于概念模型中地下水流速均一、稳定, 地下水对流作用仅导致过硫酸盐羽整体沿地下水流动方向发生平移(地下水对流作用引起的影响半径变化 $L=vt$, v 为地下水流速, m/d ; t 为扩散时间, d), 但不影响过硫酸盐羽的浓度分布. 过硫酸盐的衰减作用不仅直接影响过硫酸盐的影响半径, 还会改变过硫酸盐羽的浓度分布, 间接影响过硫酸盐所受到的地下水弥散作用. 因此, 需要考虑过硫酸盐衰减与地下水弥散的复合作用对过硫酸盐影响半径变化的影响.

综上, 过硫酸盐纵向影响半径 (Y_L) 的变化包括 Y_{inj} 、 L 、 $Y_{L1}(Y_{T1})$ 、 $Y_{L2}(Y_{T2})$ 、 $Y_{L3}(Y_{T3})$ 等 5 项的贡献 [见式 (7)]. 横向影响半径 (Y_T) 与 Y_L 变化过程类似, 仅缺少地下水对流作用对影响半径的贡献 [见式 (8)]. 实际应用中更加关注 Y_L 的变化, 故该研究仅对 Y_L 的变化规律进行详细表述.

$$Y_L = Y_{inj} + L + Y_{L1} + Y_{L2} + Y_{L3} \quad (7)$$

$$Y_T = Y_{inj} + Y_{T1} + Y_{T2} + Y_{T3} \quad (8)$$

式中: $Y_{L1}(Y_{T1})$ 为扩散阶段地下水弥散作用引起的影响半径变化, m ; $Y_{L2}(Y_{T2})$ 为扩散阶段过硫酸盐衰减作用引起的影响半径变化, m ; $Y_{L3}(Y_{T3})$ 为扩散阶段过硫酸盐衰减与地下水弥散复合作用引起的影响半径变化, m .

1.4 研究参数选取与设计

基于过硫酸盐在地下水中的运移遵循对流-弥散方程 [见式 (1)], 过硫酸盐在地下水中的运移受地下含水层介质特性、过硫酸盐消耗及输送技术参数的影响. 其中, 反映地下含水层介质特性的主要参数有含水层厚度、渗透系数、有效孔隙度、水力梯度、纵向弥散度、横纵弥散度比和有机质含量; 过硫酸盐消耗主要由有机质氧化所导致, 受过硫酸盐与有机质反应的二级速率系数的影响; 输送技术参数包含氧化剂的注入浓度、注入流量和注入时间. 该研究选取上述 11 个参数, 考察其变化对过硫酸盐影响半径的影响.

参数取值范围如表 1 所示. 地下含水层介质的有效孔隙度 (n_e)、渗透系数 (K) 取值主要用于反映砂质、粉质含水层特性^[34]. 含水层厚度 (M) 和水力梯度 (I) 数值参考 Krembs 等^[31] 构建的 ISCO 修复案例数据库, 地下水流速 (v) 根据达西定律进行计算 ($v=KI/n_e$). 纵向弥散度 (α_L) 取值源于 Gelhar 等^[35] 构建的不同研究尺度下场地纵向弥散度数据库. 横向弥散度 (α_T) 值可基于纵向弥散度值估算 ($\alpha_T=\beta\alpha_L$), 其中经验系数 β 取值为 0.1~1^[35]. 不同地下含水层介质中有机质含量及种类差异较大^[36], 有机质与过硫酸盐反应活性差异较大, 与

有机质的类型、pH、矿物表面保护和黏土含量等因素有关^[37-40]。地下含水层中有机质含量(C_{NOM})及其与过硫酸盐的二级反应速率系数(k_{NOM})的取值主要依据 Sra 等^[24]开展的过硫酸盐在 7 种含水层中的消减动力学研究试验。同时，基于高压旋喷注射技术研究及其修复案例^[41-42]，确定过硫酸盐注入浓度(C_0)、注入流量(Q)和注入时间(t_{inj})等技术参数的取值范围。

对 11 个相关参数按照表 1 所示取值范围，设置 11 个因素水平(其中过硫酸盐浓度按等差设置，其他参数取值按等比设置)，构建 11 个参数、11 个因素水平的正交设计表进行模拟。

表 1 研究参数及其取值范围

Table 1 Concerned parameters used for the simulations on persulfate transfer in the subsurface.

参数	取值范围	数据来源
渗透系数(K)	0.01~50 m/d	文献[34]
有效孔隙度(n_e)	0.1~0.4	
水力梯度(I)	0.001~0.005	文献[31]
含水层厚度(M)	2~12 m	
纵向弥散度(α_L)	0.1~1 m	文献[35]
横纵弥散度比(β)	0.1~1	
有机质含量(C_{NOM})	1~15 g/L	文献[24]
二级速率系数(k_{NOM})	0.001~0.043 L/(g·d)	
注入流量(Q)	30~180 m ³ /d	文献[41-42]
注入浓度(C_0)	50~150 g/L	
注入时间(t_{inj})	1/48~1/8 d	

1.5 地下水中过硫酸盐运移的控制方程数值求解

该研究采用德国 WASY 公司研发的地下水模拟软件 FEFLOW 7.2 对过硫酸盐在地下水中的运移进行模拟。采用 Triangle 算法生成三角网格并对注入井周围区域加密，模型共离散为 41 397 个网格，20 809 个节点，使用预处理共轭梯度法(PCG)对控制方程进行求解，用前向欧拉/后向欧拉(FE/BE)时间积分法自动调节时间步长。最大迭代次数设置为 100，终止准则为残差小于 10^{-8} ，初始时间步长设为 10^{-7} d，时间步长最大变化比率限制为 2，最大时间步长为 0.1 d，终止时间 30 d。

1.6 模型参数的敏感性分析

选取典型砂质和粉质含水层介质为基准模型(见表 2)。模型参数的敏感性分析方法常采用局部分析法^[43]〔见式(9)〕。由于研究函数和变量间的关系往往是非线性的，式(9)所获得的敏感性结果受变量初始值的影响，为减小变量初始值对敏感性结果的影响，使用标度灵敏度^[44]对式(9)所得结果进行修正〔见式(10)〕，以便对不同变量的敏感性大小进行比较。

表 2 砂质和粉质含水层介质参数

Table 2 Parameters of the sandy and silty aquifer

含水层类别	渗透系数 (K)/(m/d)	有效孔隙度 (n_e)	水力梯度 (I)	含水层厚度 (M)/m	纵向弥散度 (α_L)/m	横纵弥散比 (β)	有机质含量 (C_{NOM})/(g/L)	二级速率系数 (k_{NOM})/[L/(g·d)]	注入流量 (Q)/(m ³ /d)	注入浓度 (C_0)/(g/L)	注入时间 (t_{inj})/d
砂质	9.0	0.31	0.003	4.8	0.20	0.1	1	0.001	130	100	1/48
粉质	0.3	0.19	0.001	5.8	0.33	0.2	11	0.004	90	120	1/16

$$s_{ij} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial b_j} \right) \Big|_{b_j}$$

(9)

$$ss_{ij} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial b_j} \right) b_j$$

(10)

式中： s_{ij} 为研究变量 b_j 的微小变化所引起的研究函数 F 的变化程度； ss_{ij} 为研究变量 b_j 的标度灵敏度值， ss_{ij} 值越大，表示变量 b_j 越灵敏，对函数的影响就越大。

2 结果与讨论

2.1 连续注入阶段过硫酸盐影响半径的变化

在注入阶段过硫酸盐影响半径(Y_{inj})由地下水对流作用引起过硫酸盐影响半径变化(Y_1)和地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_2)两部分组成. 连续注入过程中，过硫酸盐在地下水对流作用下呈柱形分布. 根据质量守恒，注入过硫酸盐溶液的总体积等于过硫酸盐影响区域中被过硫酸盐溶液填充的有效孔隙体积〔见式(11)〕. 进而，地下水对流作用所引起的过硫酸盐影响半径变化可根据式(12)计算. 在 ISCO 工程应用中，通常依据式(12)来设计修复药剂的影响半径.

$$Q t_{inj} = \pi Y_1^2 M n_e$$

(11)

$$Y_1 = \sqrt{\frac{Q t_{inj}}{\pi M n_e}}$$

(12)

地下水弥散作用对注入阶段过硫酸盐影响半径(Y_2)的影响较为复杂. 过硫酸盐所受地下水弥散作用与弥散通量(J)呈正相关，即弥散通量(J)越大，表明过硫酸盐所受弥散作用越强，弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_2)就越大. 基于 Fick 第一定律，弥散通量(J)依赖于纵向弥散度(α_L)、径向速度(v_r)和径向浓度梯度($\partial C/\partial r$)〔见式(13)〕. 其中，径向速度(v_r)的大小受含水层厚度(M)、有效孔隙度(n_e)和注入流量(Q)的影响〔见式(5)〕，而浓度梯度($\partial C/\partial r$)的取值受注入过硫酸盐浓度(C_0)的影响.

$$J = \alpha_L v_r \frac{\partial C}{\partial r}$$

(13)

主要单因素(α_L 、 M 、 n_e 、 Q 、 C_0)对注入阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_2)的影响如图 3 所示. 其中，基准模型参数随机选定为 $\alpha_L=0.2$ m、 $M=6$ m、 $n_e=0.2$ 、 $Q=120$ m³/d 和 $C_0=100$ g/L. 在相同的连续注入时间下， Y_2 随过硫酸盐注入流量和注入浓度的增大而增大，相比之下， Y_2 受过硫酸盐注入流量的影响更加显著〔见图 3(a)〕. 对于纵向弥散度较大、含水层厚度和有效孔隙度均较小的地下含水层介质，地下水弥散作用将产生更大的影响半径〔见图 3(b)〕. 此外，当含水层厚度和有效孔隙度变化相同比例时，地下水弥散作用对 Y_2 的影响完全相同. Y_2-t_{inj} 的演变趋势在不同参数条件下都遵循幂函数模型〔见式(14)〕，其中拟合优度 $R^2 \geq 0.999$ ，幂为 0.3. 比例系数(A)为 1.414~2.371，其取值与 α_L 、 M 、 n_e 、 Q 、 C_0 等参数有关，反映注入阶段地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径影响的强弱. 为便于比较分析，基于式 (13)，将上述 5 个参数转化为 α_L 、 $Q/2\pi M n_e$ (代表 v_r 的大小)和 C_0 (代表 $\partial C/\partial r$ 的大小)等 3 个因子项，分别反映它们对地下水弥散作用的影响. 考虑到 3 个因子项同时影响地下水弥散作用且影响规律不清楚，采用常见的幂函数法则^[45]来描述比例因子(A)与 3 个因子项的联系〔见式(15)〕.

$$Y_2 = A t_{inj}^{0.3} \quad (14)$$

$$A = x \left(\frac{Q}{2\pi M n_e} \right)^{x_1} C_0^{x_2} \alpha_L^{x_3} \quad (15)$$

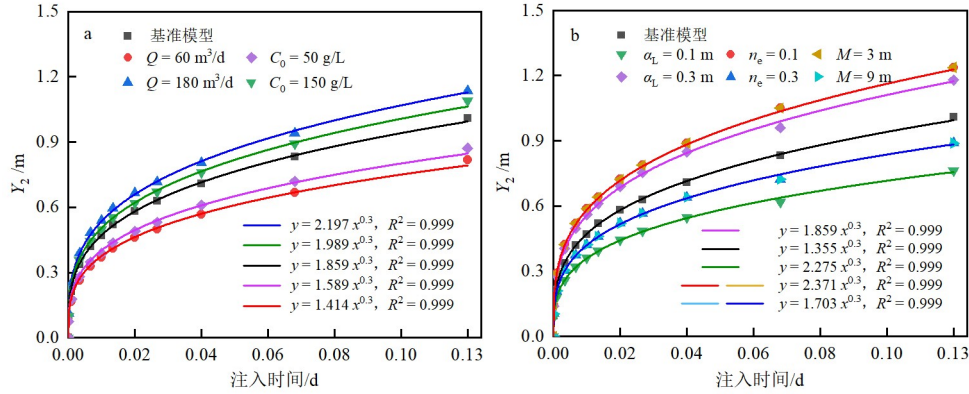


图3 主要单因素对注入阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_2)的影响

Fig.3 Influences of major parameters related to groundwater dispersion (at the injection phase) on Y_2

基于式(6)(12)(14), 对 FEFLOW 数值模拟得到的注入阶段过硫酸盐影响半径的结果开展多元非线性拟合分析, 可得式(16)($n=121$, $R^2=0.999$). 拟合方程的拟合优度(R^2)达到 0.999, 可作为注入阶段过硫酸盐影响半径随不同地下含水层介质参数和输送系统设计参数变化的综合模型. 采用 Y_2 和 Y_1 的比值 [见式(17)] 来评价地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_2)和地下水对流作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_1)的相对贡献(见图 4). 其中, Y_2/Y_1 值越大, 代表地下水弥散项的相对贡献就越大. 所开展的 121 次模拟试验的 Y_2/Y_1 值的平均值为 0.88, 90%以上的模拟试验所得 Y_2/Y_1 值均大于 0.5. 特别是, 在含水层纵向弥散度大于 0.51 m 情况下, 有 66%的模拟试验所得 Y_2/Y_1 值大于 1. 结果表明注入阶段地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径的影响较大. 若仅基于式(12)设计氧化剂的注入影响半径, 设计结果则与实际情况的偏差较大. 对于含水层厚度、有效孔隙度和纵向弥散度较大的地下含水层介质, 或者过硫酸盐注入浓度较高时, 这种偏差更大.

$$Y_{inj} = \sqrt{\frac{Q t_{inj}}{\pi M n_e} + 0.7} \left(\frac{Q t_{inj}}{2\pi M n_e} \right)^{0.3} C_0^{0.2} \alpha_L^{0.4} \quad (16)$$

$$Y_2/Y_1 = 0.72 \left(\frac{M n_e}{Q t_{inj}} \right)^{0.2} C_0^{0.2} \alpha_L^{0.4} \quad (17)$$

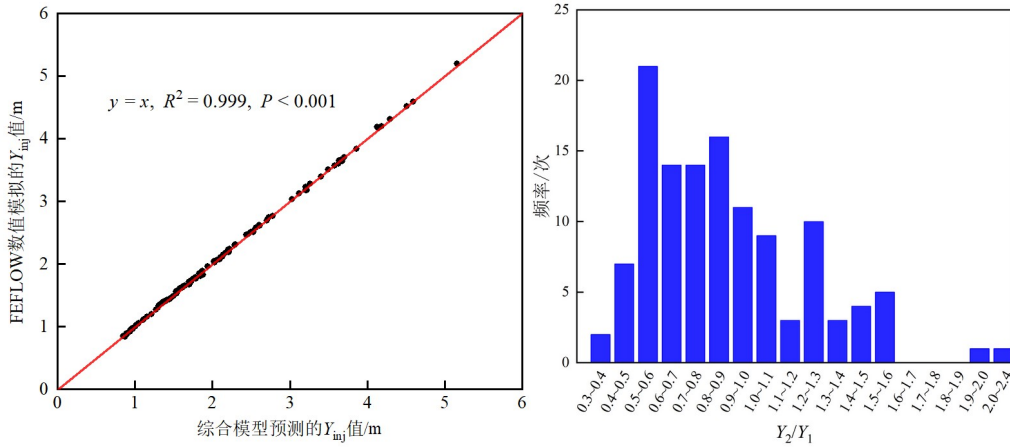


图4 综合模型预测注入阶段过硫酸盐影响半径效果及 Y_2/Y_1 频率分布

Fig.4 Performance of the predictive model of ROI of persulfates and frequency distributions of Y_2/Y_1

2.2 扩散阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L1})

根据过硫酸盐在地下水中运移的控制方程〔见式(1)〕, 扩散阶段地下水弥散作用导致的过硫酸盐浓度变化可用式(18)表示. 可见, 影响扩散阶段地下水弥散作用的参数为 D_L 、 D_T 、 $\partial^2 C/\partial x^2$ 和 $\partial^2 C/\partial y^2$. 其中, 后两个参数分别为平行与地下水流向(x 方向)、垂直于地下水流向(y 方向)上过硫酸盐浓度梯度的变化率, 它们取决于注入阶段结束后地下含水层中过硫酸盐的浓度梯度分布, 随时间、空间发生变化, 难以被直接表征. Tang 等^[46]发现单井连续注射条件下, 地下含水层中溶质的浓度梯度分布由无量纲浓度(C/C_0)、无量纲距离(r_D)和无量纲时间(t_D)所决定. 其中, 无量纲浓度(C/C_0)为注入溶质浓度(C_0)的归一化值, 无量纲距离(r_D)为距注射点的径向距离(r)与纵向弥散度(α_L)的比值($r_D=r/\alpha_L$), 无量纲时间(t_D)为溶质注入流量(Q)、注入时间(t_{inj})、含水层厚度(M)、有效孔隙度(n_e)和纵向弥散度(α_L)等参数的组合项〔 $t_D=Qt_{inj}/(2\pi Mn_e \alpha_L^2)$ 〕. 基于该研究结果, 注射结束后过硫酸盐浓度梯度分布可能与 C_0 、 α_L 和 t_D 等参数有关.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (18)$$

式中: D_L 为纵向弥散系数, m^2/d , $D_L=\alpha_L v$; D_T 为横向弥散系数, m^2/d , $D_T=\alpha_T v$.

综上, 扩散阶段影响地下水弥散作用强弱的参数有 D_L 、 D_T 、 C_0 、 α_L 及 t_D . 这些主要单因素对扩散阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L1})的影响如图5所示, 其中选取基准模型参数为 $D_L=0.02 m^2/d$ 、 $D_T=0.002 m^2/d$ 、 $C_0=100 g/L$ 、 $\alpha_L=0.2 m$ 、 $t_D=12$. 由于 D_L 、 D_T 、 C_0 、 α_L 、 t_D 不是相互独立的, 故在模拟中需改变含水层厚度(M)和水力梯度(I)等不直接影响弥散作用强弱的参数. 模拟结果显示, 相同扩散时间下, Y_{L1} 随纵向弥散系数(D_L)的增加而增大, 而随横向弥散系数(D_T)的增加而减小, 且 D_L 对 Y_{L1} 变化的影响远大于 D_T (见图5). 纵向弥散作用是导致 Y_{L1} 变化的主导原因, 故 D_L 越大, 纵向弥散作用越强, Y_{L1} 就越大. D_T 增大时, 过硫酸盐在横向上的扩散加快, 浓度梯度快速减小, 间接导致纵向弥散作用减弱, 从而降低 Y_{L1} 的增加程度. 此外, C_0 、 α_L 和 t_D 影响注入阶段结束后地下含水层中过硫酸盐的浓度梯度分布. 随 C_0 增大, Y_{L1} 的增幅将变大, 而随 α_L 和 t_D 增大, Y_{L1} 的增幅将减小. 这是由于 C_0 越大、 α_L 和 t_D 越小时, 地下含水层中过硫酸盐的浓度梯度越大, 纵向弥散作用更强, 故 Y_{L1} 增加更快.

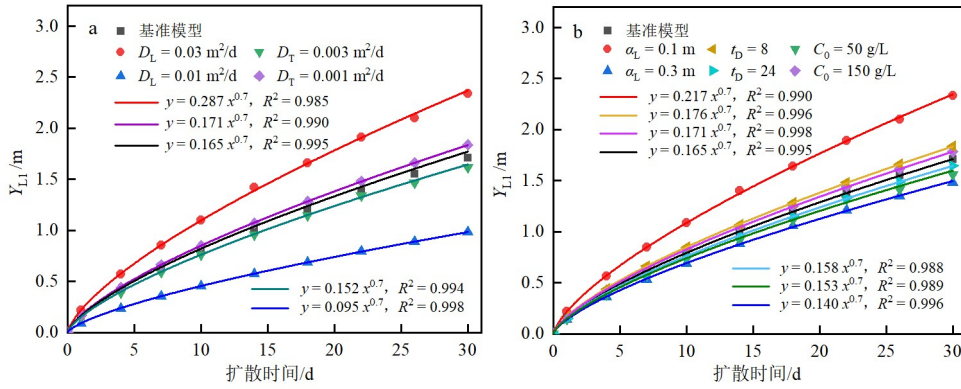


图5 主要单因素对扩散阶段地下水弥散作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L1})的影响

Fig.5 Influences of major parameters related to groundwater dispersion (at the transport phase) on Y_{L1}

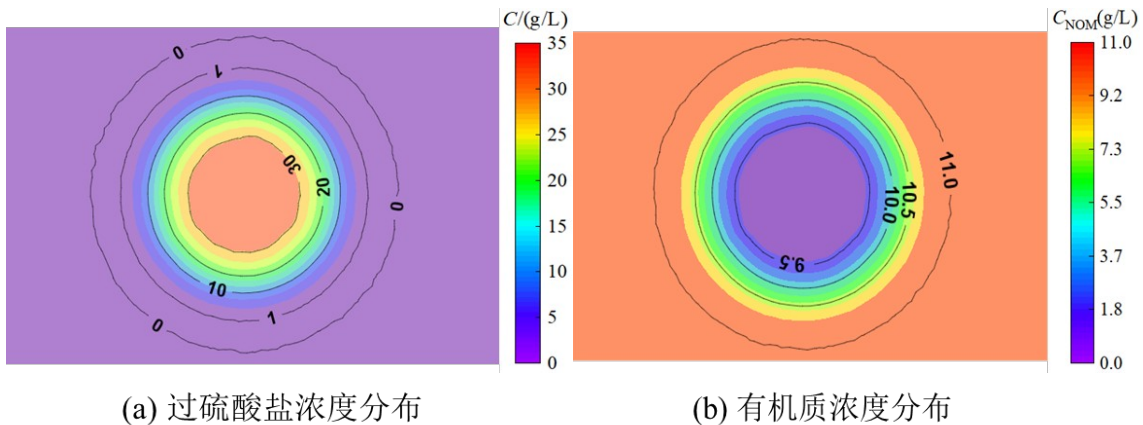
Y_{L1} 随扩散时间 t 的变化趋势分析发现, Y_{L1} - t 的演变趋势在不同参数条件下都遵循幂函数模型〔见式(19)〕, 其中拟合优度 $R^2 \geq 0.988$, 幂为 0.7. 比例系数(A_{L1})为 0.095~0.287, 其取值与 D_L 、 D_T 、 C_0 、 α_L 、 t_D 等参数有关, 反映扩散阶段地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径影响的强弱. 类似地, 考虑到上述参数同时影响扩散阶段地下水弥散作用且影响规律不清楚, 采用幂函数法则来描述比例因子(A_{L1})与 5 个参数的联系〔见式(20)〕.

$$Y_{L1} = A_{L1} t^{0.7} \quad (19)$$

$$A_{L1} = x_4 D_L^{x_5} D_T^{x_6} C_0^{x_7} \alpha_L^{x_8} t_D^{x_9} \quad (20)$$

2.3 扩散阶段过硫酸盐衰减作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L2})

在扩散阶段, 过硫酸盐可与地下含水层介质中有机质发生反应, 被不断消耗〔见式(2)~(4)〕. 模拟研究证实, 在相同条件下, 地下含水层中有机质的消耗量通常小于 10%, 其含量变化不大, 而过硫酸盐易于被消耗, 浓度变化非常显著(见图 6). 为简化分析, 可忽略地下含水层中有机质的氧化消耗, 即设定有机质含量不变, 可采用伪一级动力学方程来描述过硫酸盐的氧化消耗. 定义 k' 为伪一级衰减速率系数, 即 $k' = k_{\text{NOM}} C_{\text{NOM}}$. 可见, k' 的大小影响过硫酸盐衰减作用的强弱. 此外, 过硫酸盐衰减作用导致过硫酸盐浓度梯度发生变化. 因此, 反映过硫酸盐浓度梯度分布的 3 个参数(α_L 、 t_D 和 C_0)可用于反映过硫酸盐衰减作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L2}).



(a) 过硫酸盐浓度分布

(b) 有机质浓度分布

图6 粉质含水层模型模拟 30 d 后含水层中过硫酸盐及有机质浓度分布

Fig.6 Spatial distributions of persulfates and organic matters in silty aquifer after 30 days

综上, 扩散阶段影响 Y_{L2} 变化的参数为 k' 、 α_L 、 t_D 及 C_0 . 这些主要单因素对扩散阶段过硫酸盐衰减作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L2})的影响如图 7 所示, 其中选取基准模型参数为 $k'=0.05 \text{ d}^{-1}$ 、 $\alpha_L=0.2 \text{ m}$ 、 $t_D=12$ 、 $C_0=100 \text{ g/L}$. 由图 7 可见, k' 越大, Y_{L2} 减小得越快. 此外, Y_{L2} 的减小速率随 C_0 的减小而减小, 随 α_L 与 t_D 的增大而增大. 这是因为, 当 C_0 越小、 α_L 和 t_D 越大时, 注射结束地下含水层中过硫酸盐初始浓度梯度就越小, Y_{L2} 下降更快. 通过对 Y_{L2} 和扩散时间(t)的拟合分析发现, 通常情况下 Y_{L2} 的变化与 t 呈负线性相关. 当 k' 值较大($k'>0.1 \text{ d}^{-1}$)时, Y_{L2} 与 t 不满足线性关系. 在实际地下含水层介质中, 过硫酸盐的 k' 取值范围为 $10^{-3}\sim 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ [24], 远低于 0.1 d^{-1} . 因此, Y_{L2} 可表示为 t 的线性函数, 其中, 斜率 A_{L2} 为 $-0.021 \text{ 1}\sim -0.005 \text{ 9}$, 其取值与 k' 、 C_0 、 α_L 及 t_D 有关, 反映扩散阶段过硫酸盐衰减作用对过硫酸盐影响半径影响的强弱. 类似地, 采用幂函数法则来描述 A_{L2} 与 4 个参数的联系〔见式(22)〕.

$$Y_{L2} = A_{L2} t \quad (21)$$

$$A_{L2} = x_{10} \dot{\zeta}$$

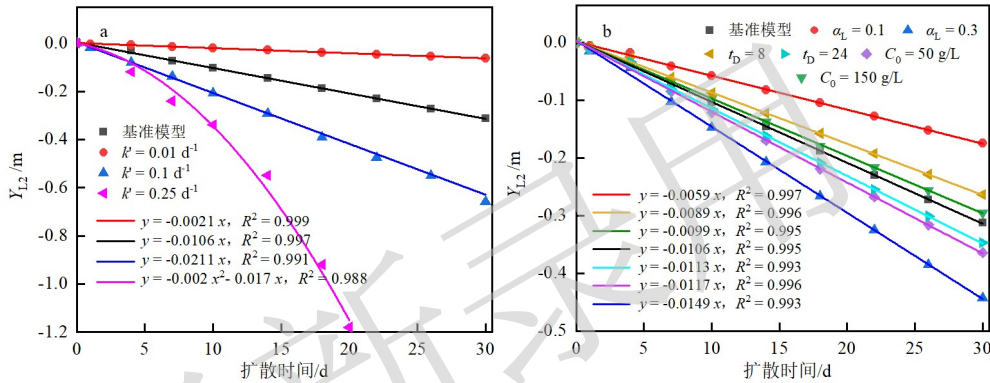


图 7 主要单因素对扩散阶段过硫酸盐衰减作用引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L2})的影响

Fig.7 Influences of major parameters related to persulfates consumption (at the transport phase) on Y_{L2}

2.4 扩散阶段过硫酸盐衰减与地下水弥散复合作用产生的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L3})

过硫酸盐衰减与地下水弥散的复合作用会加快过硫酸盐浓度梯度的下降, 不仅减小了弥散作用对过硫酸盐影响半径的增加量, 还增加了衰减作用对过硫酸盐影响半径的下降程度. 二者的复合作用对过硫酸盐影响半径变化呈现负贡献, 其所引起的过硫酸盐影响半径变化(Y_{L3})依赖于 D_L 、 D_T 、 C_0 、 α_L 、 t_D 、 k' 等反映地下水弥散、过硫酸盐衰减作用的参数. 类似地, 采用幂函数法则来描述 Y_{L3} 与上述 7 个参数的联系〔见式(23)〕.

$$Y_{L3} = x_{15} \dot{\zeta}$$

2.5 扩散阶段过硫酸盐影响半径变化的综合模型

基于式(7)(16)(19)(21)(23), 对 FEFLOW 数值模拟所得到的扩散阶段过硫酸盐影响半径研究结果开展多元非线性拟合分析, 可得式(24)($n=2083$, $R^2=0.990$). 拟合方程的拟合优度(R^2)达到 0.990, 可作为扩散阶段在平行于地下水流向(x 方向)上的过硫酸盐影响半径随不同地下含水层介质参数、输送系统设计参数及扩散时间变化的综合模型. 在垂直于地下水流向(y 方向)上的过硫酸盐影响半径的变化可用式(25) ($n=2083$, $R^2=0.990$)表示.

$$Y_L = Y_{inj} + vt + C_0^{0.1} t_D^{-0.1} \alpha_L^{-0.3} D_L^{0.8} D_T^{-0.1} t^{0.7} - 0.9 C_0^{-0.15} t_D^{0.25} \alpha_L^{0.85} (k' \dot{\zeta} \text{ NOM } C \dot{\zeta} \text{ NOM}) t \dot{\zeta} - 7 C_0^{-0.7} t_D^{-0.6} \alpha_L^{-1.2} D_L^{1.2} D_T^{0.05} (k'$$

$$Y_T = Y_{inj} + C_0^{0.1} t_D^{-0.1} \alpha_L^{-0.3} D_L^{-0.1} D_T^{0.8} t^{0.7} - 0.9 C_0^{-0.15} t_D^{0.25} \alpha_L^{0.85} (k' \dot{\zeta} \text{ NOM } C \dot{\zeta} \text{ NOM}) t \dot{\zeta} - 7 C_0^{-0.7} t_D^{-0.6} \alpha_L^{-1.2} D_L^{0.3} D_T^{0.85} (k' \text{ NOM}$$

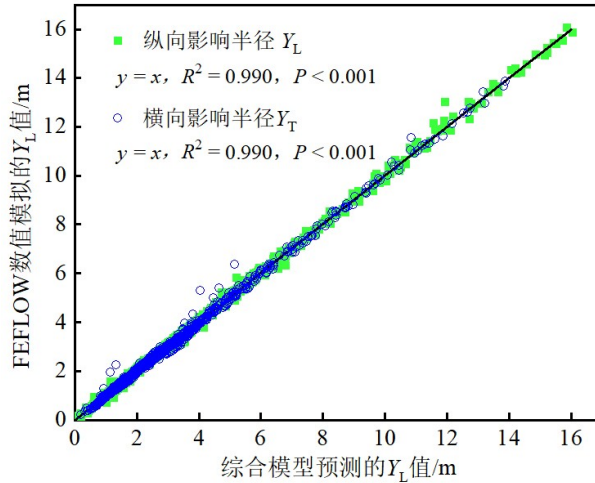


图 8 扩散阶段过硫酸盐影响半径数值模拟结果与综合模型预测结果对比

Fig.8 Performance of the predictive models of ROI of persulfates at the transport phase

以 Y_L 为例, 注射作用、地下水对流和地下水弥散作用对 Y_L 呈现正贡献, 而过硫酸盐衰减作用及其与地下水弥散的复合作用对 Y_L 呈现负贡献. 对各项取绝对值, 评价各项 (Y_{inj} 、 L 、 Y_{L1} 、 Y_{L2} 和 Y_{L3}) 的相对贡献 [见式(26)]. 参照 ISCO 工程对修复效果进行监测的时间节点设置, 选取 121 次试验中第 3、7、14 和 30 天的结果, 计算各项的平均相对贡献大小. 结果显示, 121 次试验结果中注射作用的平均相对贡献始终最大, 其次为地下水对流作用. 在扩散阶段前期, 地下水弥散作用的平均相对贡献大于过硫酸盐衰减作用, 在扩散后期则相反. 过硫酸盐衰减与地下水弥散复合作用的平均相对贡献始终最小. 此外, 随扩散时间增加, 注射作用对扩散阶段过硫酸盐影响半径的平均贡献逐渐减小, 而地下水对流、弥散、过硫酸盐衰减及地下水弥散与过硫酸盐衰减复合作用的贡献则显著增加, 但第 30 天时四者的相对贡献总计为 36.2%, 仍明显低于注射作用的相对贡献(63.8%).

$$rc_j = \frac{|Y_j|}{|Y_{inj}| + |L| + |Y_{L1}| + |Y_{L2}| + |Y_{L3}|} \quad (26)$$

式中: rc_j 分别代表注射作用、地下水对流作用、地下水弥散作用、过硫酸盐衰减作用及其与地下水弥散的复合作用对过硫酸盐影响半径的相对贡献; $|Y_j|$ 表示各项作用引起的过硫酸盐影响半径变化 (Y_{inj} 、 L 、 Y_{L1} 、 Y_{L2} 、 Y_{L3}) 的绝对值.

表 3 121 次试验结果中扩散阶段过硫酸盐影响半径方程中各项作用的平均相对贡献

Table 3 The average contributions of each term to the ROI of persulfates in the transport phase

扩散时间/d	注射作用/%	地下水对流作用/%	地下水弥散作用/%	过硫酸盐衰减作用/%	复合作用/%
3	85.6	8.2	3.6	2.1	0.3
7	77.0	13.0	4.7	4.4	0.9
14	70.4	16.9	5.4	5.8	1.4
30	63.8	20.1	6.0	8.0	1.9

第 30 天各项作用对过硫酸盐影响半径相对贡献的频率分布如图 9 所示. 121 次模拟试验中, 73% 的模拟试验中注射作用对过硫酸盐影响半径的贡献大于 50%, 可见注入阶段过硫酸盐影响半径的设计至关重要 [见式(16)]. 地下水对流作用的贡献在不同地下含水层介质中变化很大(0~85%). 当地下水流速小于 0.01 m/d 时, 地下水对流作用对影响半径的贡献几乎为 0, 而当地下水流速大于 0.1 m/d 时, 85% 的模拟试

验中地下水对流作用对影响半径的贡献大于 50%. 在含水层介质地下水流速较小($<0.01 \text{ m/d}$)、过硫酸盐消耗较快($k>0.05 \text{ d}^{-1}$)的情况下, 过硫酸盐衰减作用对影响半径的贡献均大于 20%, 最高可达到 38%. 地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径的贡献总体较小, 81%的模拟试验中其对过硫酸盐影响半径的贡献小于 10%. 过硫酸盐衰减和地下水弥散复合作用对过硫酸盐影响半径的贡献最小, 90%的模拟试验中其贡献小于 5%. 可见, 通常情况下, 扩散阶段过硫酸盐影响半径主要受到注射作用的影响. 对于砂质含水层介质, 由于其地下水流速高^[29,31], 地下水的对流作用及弥散作用是过硫酸盐影响半径的重要影响因素. 在粉质含水层中, 地下水流动缓慢且有机质含量通常较高^[31,34], 过硫酸盐衰减作用的影响增加.

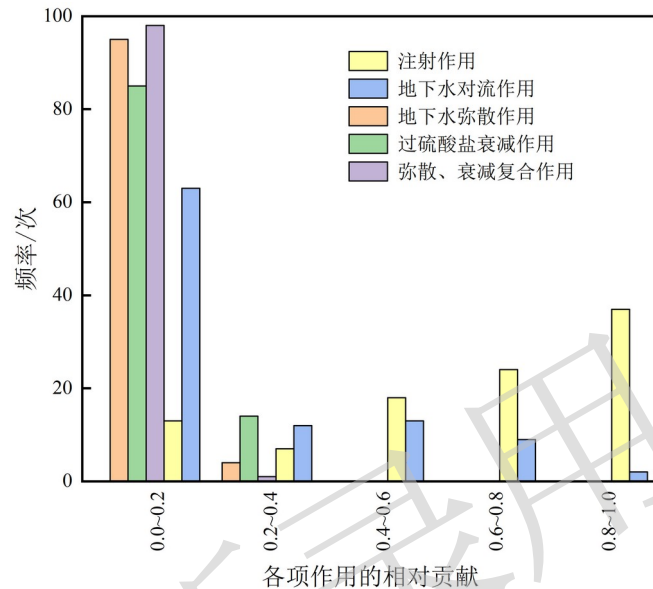


图 9 121 次模拟试验中第 30 天各项作用相对贡献大小的频率分布

Fig.9 Frequency distributions of relative contributions of the five terms to the ROI of persulfates on 30th day

2.6 地下水中过硫酸盐运移对流-弥散方程的模型验证

基于 Sra 等^[24]开展的过硫酸盐在砂质含水层中注抽试验结果及含水层地质、水文地质特征资料(见表 4), 开展了过硫酸盐运移 FEFLOW 软件模拟验证.

表 4 模型验证参数表

Table 4 Parameters used for the model validation

参数	取值	数据来源
有效孔隙度	0.33	文献[47]
含水层厚度	3 m	
纵向弥散度	0.21 m	文献[48]
注入流量	0.6 m ³ /d	文献[24]
抽取流量	0.576 m ³ /d	
注入时间	4 h	
抽取时间	1 h	
1 g/L PS 衰减速率	0.0282 d ⁻¹	
20 g/L PS 衰减速率	0.0028 d ⁻¹	

采用过硫酸盐在地下水中运移的控制方程模型, 模拟了注射点处过硫酸盐浓度随时间的变化趋势, 发现模拟结果与文献[24]的实际结果基本相同(见图 10). 模型预测结果与实测结果呈现极显著线性相关关系, 其拟合优度为 0.992、斜率为 1、P 值小于 0.001. 验证结果表明, 采用 FEFLOW 所构建的过硫酸盐在

地下水中运移的数值模型准确可靠.

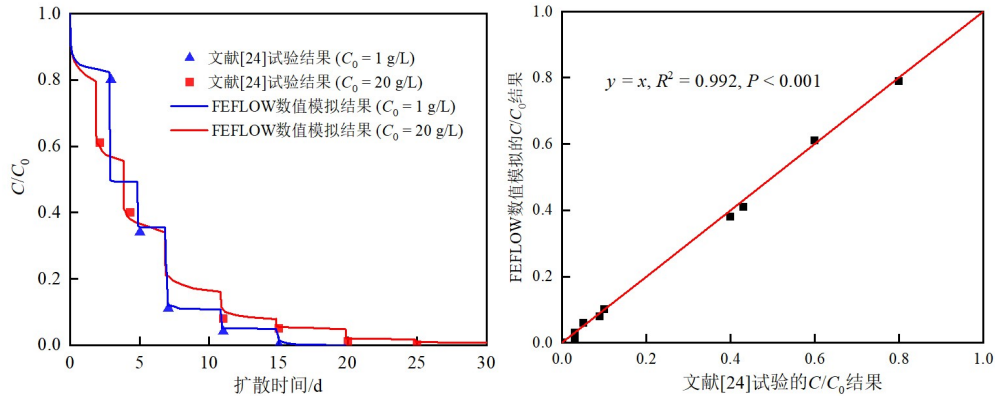


图 10 FEFLOW 数值模拟结果与文献[24]注抽试验结果的对比

Fig.10 Comparisons of FEFLOW simulation and literature [24] push-pull test data

2.7 过硫酸盐影响半径综合模型参数的敏感性分析

以典型砂质和粉质含水层为例(见表 2), 考察注入阶段过硫酸盐影响半径综合模型〔见式(22)〕的参数灵敏度. 注入阶段过硫酸盐影响半径的综合模型包括含水层厚度(M)、有效孔隙度(n_e)、纵向弥散度(α_L)、过硫酸盐注入流量(Q)、注入时间(t_{inj})和注入浓度(C_0)等参数. 在两类含水层中, 不同时间下参数灵敏度大小顺序始终表现为含水层有效孔隙度=注入流量=注入时间=含水层厚度>纵向弥散度>注入浓度. 其中, 含水层有效孔隙度、厚度和注入流量的影响较大, 这是由于三者皆影响注射过程所产生的径向速度. 而含水层纵向弥散度和过硫酸盐注入浓度仅对注入阶段地下水弥散作用产生影响, 故对过硫酸盐影响半径的影响较小.

表 5 砂质和粉质含水层中不同连续注入时间下各参数标度的灵敏度

Table 5 Scale sensitivities of parameters related to persulfate ROI (at the injection phase) in aquifers

参数	砂质含水层				粉质含水层			
	0.5 h	1 h	2 h	3 h	0.5 h	1 h	2 h	3 h
注入流量(Q)	0.51	0.69	0.93	1.12	0.48	0.65	0.89	1.07
注入时间(t_{inj})	0.51	0.69	0.93	1.12	0.48	0.65	0.89	1.07
注入浓度(C_0)	0.12	0.15	0.18	0.20	0.09	0.12	0.14	0.16
含水层厚度(M)	-0.51	-0.69	-0.93	-1.12	-0.48	-0.65	-0.89	-1.07
有效孔隙度(n_e)	-0.51	-0.69	-0.93	-1.12	-0.48	-0.65	-0.89	-1.07
纵向弥散度(α_L)	0.24	0.28	0.36	0.40	0.19	0.23	0.28	0.32

对于扩散阶段的过硫酸盐纵向影响半径综合模型〔见式(24)〕, 在所包含的 11 个参数中(见表 6), 含水层有效孔隙度(n_e)的灵敏度最大. 因为有效孔隙度不仅是影响注入阶段过硫酸盐影响半径大小的重要因素, 它还通过影响地下水流速, 进而改变扩散阶段地下水对流和弥散作用的大小. 过硫酸盐注入流量(Q)、注入时间(t_{inj})和含水层厚度(M)的灵敏度较大, 虽然符号相反但绝对值相同, 且其绝对值随时间的增加而逐渐减小. 这是因为注射作用是扩散阶段前期过硫酸盐影响半径的最重要的贡献项, 它与注入流量、注入时间和含水层厚度密切相关. 地下水对流、弥散及过硫酸盐衰减作用对过硫酸盐纵向影响半径的影响较小, 但随扩散时间增加而增加. 与粉质含水层相比, 砂质含水层中有效孔隙度、水力梯度(I)、渗透系数(K)、纵向弥散度(α_L)、过硫酸盐注入浓度(C_0)和含水层横纵弥散度比(β)等与地下水对流、弥散作用有关的参数, 其灵敏度随时间的增加而显著增加. 第 30 天, 含水层有效孔隙度、渗透系数、水力梯度和注入过硫酸盐浓度等参数的灵敏度已远大于注入过硫酸盐流量、时间和含水层厚度等参数. 而与过硫酸盐衰减作用有关

的参数〔有机质含量(C_{NOM})、过硫酸盐二级速率系数(k_{NOM})〕的灵敏度较小,且随时间的变化幅度很小.然而,在粉质含水层中, C_{NOM} 和 k_{NOM} 的灵敏度随时间变化呈现相反的变化规律,其灵敏度的绝对值随时间而快速增加.进一步表明在砂质含水层中扩散阶段过硫酸盐的运移主要受到地下水对流、弥散及注射作用的影响,在粉质含水层中则主要受到注射作用和过硫酸盐衰减作用的影响.

表6 砂质和粉质含水层中不同扩散时间下各参数标度的灵敏度

Table 6 Scale sensitivities of parameters related to persulfate ROI (at the transport phase) in aquifers

参数	砂质含水层				粉质含水层			
	3 d	7 d	14 d	30 d	3 d	7 d	14 d	30 d
渗透系数(K)	0.68	0.66	0.63	0.58	0.78	0.77	0.75	0.72
有效孔隙度(n_e)	0.68	0.66	0.63	0.58	0.78	0.77	0.75	0.72
水力梯度(I)	-0.68	-0.66	-0.63	-0.58	-0.78	-0.77	-0.75	-0.72
含水层厚度(M)	-1.16	-1.66	-2.48	-4.25	-0.79	-0.78	-0.77	-0.76
纵向弥散度(α_L)	0.18	0.21	0.25	0.34	0.14	0.14	0.15	0.17
横纵弥散度比(β)	0.49	0.64	0.84	1.19	0.26	0.25	0.23	0.19
有机质含量(C_{NOM})	-1e-3	-3e-3	-0.01	-0.02	-0.03	-0.06	-0.12	-0.25
二级速率系数(k_{NOM})	-1e-3	-3e-3	-0.01	-0.02	-0.03	-0.06	-0.12	-0.25
注入流量(Q)	0.48	1.00	1.85	3.67	7e-3	0.01	0.02	0.04
注入浓度(C_0)	0.48	1.00	1.85	3.67	7e-3	0.01	0.02	0.04
注入时间(t_{inj})	-0.03	-0.06	-0.09	-0.16	-6e-4	-1e-3	-2e-3	-3e-3

2.8 过硫酸盐影响半径综合模型的应用

在过硫酸盐影响半径综合模型包括的 11 个参数中,含水层厚度、有效孔隙度、纵向弥散度、横纵弥散度比、有机质含量、渗透系数、水力梯度等 7 个参数反映地下含水层介质的性质,过硫酸盐与有机质的二级反应速率系数反映过硫酸盐的消耗能力.通常情况下,上述 8 个参数可通过经验认识、工程资料或试验测试,易于获取.过硫酸盐注入流量、注入时间、注入浓度是过硫酸盐影响半径的 3 个重要影响因素(见表 6),也是过硫酸盐 ISCO 工程中主要关注的操作技术参数^[14-15].过硫酸盐注入流量(Q)和注入时间(t_{inj})的敏感性相同(即对过硫酸盐影响半径的影响相同,见表 6),且通过组成复合项 Qt_{inj} 影响过硫酸盐影响半径,故提出用过硫酸盐注入体积 V_{inj} (即 $V_{\text{inj}}=Qt_{\text{inj}}$)取代两个参数,开展过硫酸盐影响半径综合模型对注入技术参数的预测优化研究.

选取典型砂质和粉质含水层(见表 2)预测过硫酸盐注入体积和注入浓度对过硫酸盐纵向影响半径变化趋势的影响,结果如图 11 所示.砂质含水层中过硫酸盐纵向影响半径随扩散时间的延长而逐渐增加,在第 7、14、30 和 60 天分别为 2.0~4.5 m、3.1~5.5 m、5.2~7.7 m 和 9.9~11.5 m.在粉质含水层中,过硫酸盐纵向影响半径随扩散时间的延长而逐渐减小,在第 7、14、30 和 60 天分别为 1.0~4.2 m、0.9~4.0 m、0.7~3.8 m 和 0.6~3.4 m.这是因为砂质含水层的渗透系数较大,砂质含水层中地下水流速快,过硫酸盐纵向影响半径主要受地下水对流及弥散作用影响而不断增加.而粉质含水层中地下水流动缓慢,地下水对流及弥散作用影响较小,可忽略不计,并且粉质含水层有机质含量较高,导致过硫酸盐衰减作用的影响不断增加.同时,在砂质和粉质含水层中,过硫酸盐注入体积对不同扩散时间下过硫酸盐纵向影响半径的影响明显大于注入浓度的影响.因此,可以通过设置合适的过硫酸盐注入体积(即注入流量和注入时间)来预测不同地下含水层中过硫酸盐影响半径,指导修复药剂的精准注入,避免过量注入修复药剂.

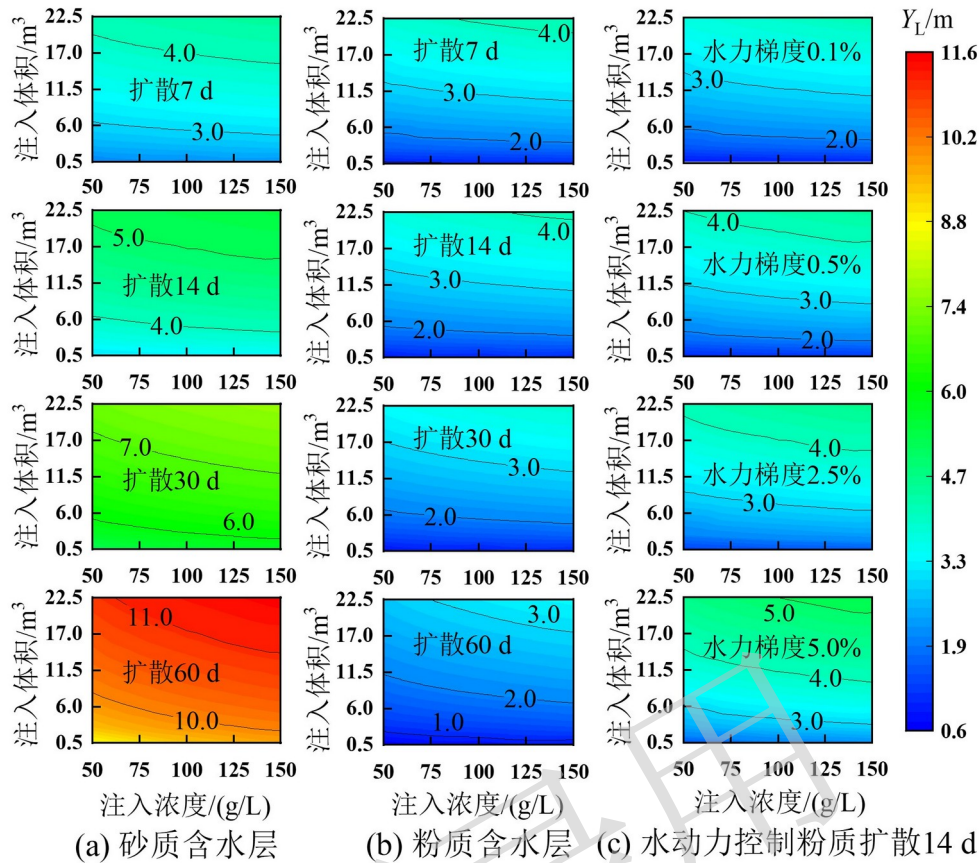


图 11 砂质和粉质含水层中不同输送技术参数下过硫酸盐纵向影响半径

Fig.11 Effects of injection parameters on the ROI of persulfates in aquifers

对于粉质含水层等渗透性较低的含水层介质，单次连续注射情况下，过硫酸盐纵向影响半径很难达到 5 m(见图 11). 若进一步增加过硫酸盐注入体积，则容易发生冒浆现象，故建议采用重复注射方式. 此外，还可以通过增大地下水的流速，加快过硫酸盐的运移. 对地下含水层介质进行加热可降低地下水的黏度^[34]，在一定程度上增加地下含水层介质的渗透系数，提高地下水的流速，更重要的是，热活化可显著提高过硫酸盐的氧化活性，大大缩短污染修复周期^[22]. 工程实际中，一般采用水动力控制方法，即通过注水井注水和抽水井抽水，增加场地地下水的水力梯度，提高地下水的流速，水力梯度通常可增至 10^{-2} 级别^[41]. 当粉质含水层介质的水力梯度从 0.1% 增至 0.5%、2.5% 和 5% 时，第 14 天过硫酸盐纵向影响半径范围从 0.9~4.0 m 分别提高到 1.1~4.4 m、1.3~4.6 m 和 1.6~5.2 m(见图 11). 过硫酸盐影响半径的增加程度与过硫酸盐注入体积和水力梯度呈正相关. 可见，结合地下含水层介质特征，通过对过硫酸盐注入体积和含水层水力梯度的优化组合，可以更为经济有效地增加过硫酸盐扩散和修复效果.

该研究证实，未污染地下含水层介质中过硫酸盐衰减作用对过硫酸盐影响半径通常影响不明显，地下含水层中有机质含量及其消耗过硫酸盐的性能的影响较小(见图 9 和表 6). ISCO 工程应用案例分析显示，地下含水层中有机污染物的浓度通常为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ g/L^[15,41-42]，远低于地下含水层中有机质含量(见表 1)，它们对过硫酸盐的消耗也显著低于有机质的消耗作用. 可见，该研究所构建的未污染地下含水层介质中过硫酸盐影响半径综合模型也能适用于污染含水层情景. 此外，该研究主要基于高压旋喷单孔注射技术参数，构建了过硫酸盐影响半径综合模型，但通过调整过硫酸盐注入流量、注入时间、注入浓度等参数，模型可适用于注入井和直压式注射法等注射技术的氧化药剂影响半径的预测和评价. 实际 ISCO 应用中，通常可将一个整块场地划分为若干性质差异较小的小块区域，每个小块区域的水文地质特征差异较小，基本上满足等厚、均质等假设，保证了该文所建立的过硫酸盐影响半径综合模型的适用性，因此，可利用该

模型进行过硫酸盐 ISCO 技术的应用优化.

3 结论

a) 围绕常见砂质、粉质含水层, 提出以含水层介质纵向弥散度(α_L)、过硫酸盐注入浓度(C_0)及注入流量(Q)、含水层厚度(M)与有效孔隙度(n_e)的组合项($Q/2\pi Mn_e$)描述注入阶段地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径的影响; 以含水层介质纵向弥散系数(D_L)、横向弥散系数(D_T)、 α_L 、 C_0 和无量纲时间(t_D)描述扩散阶段地下水弥散作用对过硫酸盐影响半径的影响; 以过硫酸盐伪一级衰减速率系数 k' 、 α_L 、 C_0 和 t_D 描述扩散阶段过硫酸盐衰减作用对过硫酸盐影响半径的影响; 以 D_L 、 D_T 、 k' 、 α_L 、 C_0 和 t_D 描述扩散阶段过硫酸盐衰减和地下水弥散复合作用对过硫酸盐影响半径的影响.

b) 构建了常见砂质、粉质含水层中过硫酸盐影响半径的综合模型, 包括能反映氧化剂注射作用、地下水弥散、过硫酸盐衰减及二者复合作用的 11 个参数, 其拟合优度(R^2)为 0.990, 过硫酸盐对流-弥散方程的模型验证结果的 R^2 为 0.992, 表明综合模型可反映过硫酸盐影响半径随不同地下含水层介质参数、输送系统设计参数及扩散时间变化的变化趋势.

c) 常见砂质、粉质含水层中含水层介质有效孔隙度、过硫酸盐注入流量、注入时间、含水层厚度等参数对扩散阶段过硫酸盐影响半径的影响较大, 它们的影响随扩散时间呈现不同的变化趋势. 可用于不同地下含水层中过硫酸盐输送及其水动力辅助输送技术参数的匹配优化, 为过硫酸盐 ISCO 技术的应用优化提供科学依据和技术参考.

参考文献(References):

- [1] 纪录,张晖.原位化学氧化法在土壤和地下水修复中的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(6):37-42.
JI L,ZHANG H.The progress in soil and groundwater remediation by *in situ* chemical oxidation[J].Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2003,4(6):37-42.
- [2] 谷庆宝,郭观林,周友亚,等.污染场地修复技术的分类、应用与筛选方法探讨[J].环境科学研究,2008,21(2):197-202.
GU Q B,GUO G L,ZHOU Y Y,et al.Classification,application and selection of contaminated site remediation technology:an overview[J].Research of Environmental Sciences,2008,21(2):197-202.
- [3] 李梦姣,刘菲,陈鸿汉,等.菱铁矿催化过氧化氢-过硫酸钠修复地下水中 1,2-二氯乙烷污染[J].环境工程学报,2014,8(4):1434-1438.
LI M J,LIU F,CHEN H H,et al.Removal of 1,2-dichloroethane in groundwater with siderite-catalyzed hydrogen peroxide and persulfate system[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2014,8(4):1434-1438.
- [4] CAI X Y,LIU Q Q,XIA C L,et al.Recyclable capture and destruction of aqueous micropollutants using the molecule-specific cavity of cyclodextrin polymer coupled with $KMnO_4$ oxidation[J].Environmental Science & Technology,2015,49(15):9264-9272.
- [5] TSITONAKI A,PETRI B,CRIMI M,et al.*In situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate:a review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2010,40(1):55-91.
- [6] MATZEK L W,CARTER K E.Activated persulfate for organic chemical degradation:a review[J].Chemosphere,2016,151:178-188.
- [7] 凌良雄,陆建,周易,等.铁基材料活化过硫酸盐降解水中抗生素的研究进展[J].环境科学研究,2022,35(1):290-298.
LING L X,LU J,ZHOU Y,et al.Persulfate activated by iron-based materials for degradation of antibiotics in water:a review[J].Research of Environmental Sciences,2022,35(1):290-298.
- [8] 陈妍希,严登明,朱明山.外场效应强化过硫酸盐氧化技术去除有机污染物的研究进展[J].环境科学研究,2022,35(1):131-140.
CHEN Y X,YAN D M,ZHU M S.Recent progress in removal of organic pollutants by external-field effect enhanced persulfate oxidation processes[J].Research of Environmental Sciences,2022,35(1):131-140.
- [9] WANG Y L,HUANG Y,XI P Y,et al.Interrelated effects of soils and compounds on persulfate oxidation of petroleum hydrocarbons in soils[J].Journal of Hazardous Materials,2021,408:124845.
- [10] 王珍霞,宋久浩,苑文仪,等.我国污染场地化学氧化修复技术应用特征及再利用潜在腐蚀风险分析[J].环境科学研究,2022,35(5):1140-1149.
WANG Z X,SONG J H,YUAN W Y,et al.Application characteristics and potential corrosion risks of chemical oxidation remediation

- technology for contaminated sites in China[J].Research of Environmental Sciences,2022,35(5):1140-1149.
- [11] 吴叔璇,韩旭,夏甫,等.草酸改性零价铁活化过硫酸盐降解地下水中 2,4-DNT 的研究[J].环境科学研究,2022,35(1):108-118.
WU S X,HAN X,XIA F,et al.Enhanced degradation of 2,4-DNT in groundwater by oxalic acid-modified zero-valent iron as persulfate activator[J].Research of Environmental Sciences,2022,35(1):108-118.
- [12] ZHOU Z,LIU X T,SUN K,et al.Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation:a review[J].Chemical Engineering Journal,2019,372:836-851.
- [13] HULING S G,ROSS R R,MEEKER PRESTBO K.*In situ* chemical oxidation:permanganate oxidant volume design considerations[J].Groundwater Monitoring & Remediation,2017,37(2):78-86.
- [14] 唐小龙,吴俊锋,王文超,等.有机污染土壤原位化学氧化药剂投加方式的综述[J].化工环保,2015,35(4):376-380.
TANG X L,WU J F,WANG W C,et al.A review of *in situ* chemical oxidation injection method for organic contaminated soil[J].Environmental Protection of Chemical Industry,2015,35(4):376-380.
- [15] 杨乐巍,张晓斌,李书鹏,等.土壤及地下水原位注入-高压旋喷注射修复技术工程应用案例分析[J].环境工程,2018,36(12):48-53.
YANG Y W,ZHANG X B,LI S P,et al.Case analysis on engineering application of soil and groundwater *in situ* injection-high pressure rotary jet injection remediation[J].Environmental Engineering,2018,36(12):48-53.
- [16] HEIDERSCHEIDT J L,CRIMI M,SIEGRIST R L,et al.Optimization of full-scale permanganate ISCO system operation:laboratory and numerical studies[J].Groundwater Monitoring & Remediation,2008,28(4):72-84.
- [17] 杨乐巍,李书鹏,张岳,等.一种污染土壤及地下水原位注入修复扩散半径确定方法:CN105973759B[P].2018-06-05.
- [18] VALLNER L,GAVRILOVA O,VILU R.Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve,Estonia[J].Science of the Total Environment,2015,524/525:400-415.
- [19] 刘玲,陈坚,牛浩博,等.基于 FEFLOW 的三维土壤-地下水耦合铬污染数值模拟研究[J].水文地质工程地质,2022,49(1):164-174.
LIU L,CHEN J,NIU H B,et al.Numerical simulation of three-dimensional soil-groundwater coupled chromium contamination based on FEFLOW[J].Hydrogeology & Engineering Geology,2022,49(1):164-174.
- [20] HENDERSON T H,MAYER K U,PARKER B L,et al.Three-dimensional density-dependent flow and multicomponent reactive transport modeling of chlorinated solvent oxidation by potassium permanganate[J].Journal of Contaminant Hydrology,2009,106(3/4):195-211.
- [21] KANANIZADEH N,CHOKEJAROENRAT C,LI Y S,et al.Modeling improved ISCO treatment of low permeable zones via viscosity modification:assessment of system variables[J].Journal of Contaminant Hydrology,2015,173:25-37.
- [22] WEST M R,KUEPER B H.Numerical simulation of DNAPL source zone remediation with *in situ* chemical oxidation (ISCO) [J].Advances in Water Resources,2012,44:126-139.
- [23] CHA K Y,BORDEN R C.Impact of injection system design on ISCO performance with permanganate-mathematical modeling results[J].Journal of Contaminant Hydrology,2012,128(1/2/3/4):33-46.
- [24] SRA K S,THOMSON N R,BARKER J F.Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials[J].Environmental Science & Technology,2010,44(8):3098-3104.
- [25] JOHNSON R L,TRATNYEK P G,JOHNSON R O.Persulfate persistence under thermal activation conditions[J].Environmental Science & Technology,2008,42(24):9350-9356.
- [26] 郭亮,肖晓春,黄均龙,等.高压旋喷工艺中喷射流切割效果影响因素的研究[J].地下空间与工程学报,2008,4(5):937-942.
GUO L,XIAO X C,HUANG J L,et al.Study on factors for cutting effect of high pressure jet flow in jet grouting[J].Chinese Journal of Underground Space and Engineering,2008,4(5):937-942.
- [27] HOUSE D A.Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J].Chemical Reviews,1962,62(3):185-203.
- [28] FANG G D,CHEN X R,WU W H,et al.Mechanisms of interaction between persulfate and soil constituents:activation,free radical formation,conversion,and identification[J].Environmental Science & Technology,2018,52(24):14352-14361.
- [29] XU X Y,THOMSON N R.A long-term bench-scale investigation of permanganate consumption by aquifer materials[J].Journal of Contaminant Hydrology,2009,110(3/4):73-86.
- [30] CHESWORTH W. Encyclopedia of soil science[M].Dordrecht: Springer,2008:504-505.
- [31] KREMB S F J,SIEGRIST R L,CRIMI M L,et al.ISCO for groundwater remediation:analysis of field applications and performance[J].Groundwater Monitoring & Remediation,2010,30(4):42-53.
- [32] INNOCENTI I,VERGINELLI I,MASETTI F,et al.Pilot-scale ISCO treatment of a MtBE contaminated site using a Fenton-like process[J].Science of the Total Environment,2014,485/486:726-738.
- [33] WU H,SUN L N,WANG H,et al.*In situ* sodium persulfate/calcium peroxide oxidation in remediation of TPH-contaminated soil

- in 3D-sand box[J].Environmental Technology,2018,39(1):91-101.
- [34] BEAR J.Dynamics of fluids in porous media[M].New York:American Elsevier Pub. Co.,1975:32-46.
- [35] GELHAR L W,WELTY C,REHFELDT K R.A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers[J].Water Resources Research,1992,28(7):1955-1974.
- [36] CHIOU C T,MCGRODDY S E,KILE D E.Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J].Environmental Science & Technology,1998,32(2):264-269.
- [37] 邱莎,张超艳,颜增光,等.过硫酸钠对我国典型土壤中多环芳烃氧化降解效果的影响[J].环境科学研究,2018,31(1):95-101.
- DI S,ZHANG C Y,YAN Z G,et al.Oxidative degradation effect of sodium persulfate on polycyclic aromatic hydrocarbons in typical Chinese soils[J].Research of Environmental Sciences,2018,31(1):95-101.
- [38] CUYPERS C,GROTHENHUIS T,NIEROP K G J,et al.Amorphous and condensed organic matter domains:the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter[J].Chemosphere,2002,48(9):919-931.
- [39] MIKUTTA R,KLEBER M,KAISER K,et al.Review:organic matter removal from soils using hydrogen peroxide,sodium hypochlorite,and disodium peroxodisulfate[J].Soil Science Society of America Journal,2005,69:120-135.
- [40] EUSTERHUES K,RUMPEL C,KLEBER M,et al.Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation[J].Organic Geochemistry,2003,34(12):1591-1600.
- [41] 谢焱,卢桂宁,党志,等.水动力控制强化碱活化过硫酸盐原位修复 1,2-二氯乙烷污染地下水[J].环境工程学报,2021,15(5):1577-1587.
- XIE T,LU G N,DANG Z,et al.Hydrodynamic control-enhanced alkali activated persulfate for *in situ* remediation of 1,2-dichloroethane contaminated groundwater[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2021,15(5):1577-1587.
- [42] 李传维,迟克宇,杨乐巍,等.碱活化过硫酸盐在某氯代烃污染场地地下水修复中的应用[J].环境工程学报,2021,15(6):1916-1926.
- LI C W,CHI K Y,YANG Y W,et al.Remediation effect of alkali-activated persulfate in groundwater of a chlorinated hydrocarbon contaminated site[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2021,15(6):1916-1926.
- [43] 束龙仓,王茂枚,刘瑞国,等.地下水数值模拟中的参数灵敏度分析[J].河海大学学报(自然科学版),2007,35(5):491-495.
- SHU L C,WANG M M,LIU R G,et al.Sensitivity analysis of parameters in numerical simulation of groundwater[J].Journal of Hohai University (Natural Sciences),2007,35(5):491-495.
- [44] HILL M C,COOLEY R L,POLLOCK D W.A controlled experiment in ground water flow model calibration[J].Groundwater,1998,36(3):520-535.
- [45] CLAUSET A,SHALIZI C R,NEWMAN M E J.Power-law distributions in empirical data[J].SIAM Review,2009,51(4):661-703.
- [46] TANG D H E,PEACEMAN D W.New analytical and numerical solutions for the radial convection-dispersion problem[J].SPE Reservoir Engineering,1987,2(3):343-359.
- [47] BALL W P,BUEHLER C,HARMON T C,et al.Characterization of a sandy aquifer material at the grain scale[J].Journal of Contaminant Hydrology,1990,5(3):253-295.
- [48] DEVLIN J F,MCMMASTER M,BARKER J F.Hydrogeologic assessment of *in situ* natural attenuation in a controlled field experiment[J].Water Resources Research,2002,38(1):1-11.