

DOI: 10.11779/CJGE20231293

单裂隙低渗透地层原位氧化修复机制与适用性研究

郑奇腾^{2,3}, 张旭², 冯世进^{*1,2}, 陈宏信^{2,3}, 张晓磊^{2,3}

(1. 土木工程防灾减灾全国重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学地下建筑与工程系, 上海 200092; 3. 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 低渗透地层具有渗透性差、物质传输困难等特点, 传统氧化修复技术 (ISCO) 难以满足需求, 而压裂可以形成优势渗流通道, 提升注入氧化剂的影响范围, 但目前对压裂协同氧化机制的认识仍不足, 相应的设计指南也极为缺乏。因此, 考虑复合溶质对流、扩散、反应和天然需氧量 (NOD), 建立了单裂隙低渗透地层 ISCO 修复二维轴对称模型, 揭示了氧化剂沿孔隙-裂隙多尺度结构的迁移转化与修复机制, 研究了注入压力、氧化剂猝灭、污染物非平衡吸附、基质渗透和扩散系数及污染物分布特征对修复效率的影响规律, 结果表明压裂 ISCO 修复技术更适用于基质渗透系数 $\leq 10^{-7}$ m/s 且扩散系数 $\leq 8.4 \times 10^{-10}$ m²/s 的低渗透污染地层, 且裂隙宜布置在污染羽中下层、氧化剂注入后需持续维持水头, 否则修复效果欠佳。最后, 对比了不考虑和考虑反应条件下氧化剂的径向和垂向影响范围, 提出了相应的设计思路, 为压裂增渗协同修复技术的完善提供一定的理论依据。

关键词: 低渗地层; 压裂氧化; 迁移转化; 修复机制; 适用性

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)05-1036-09

作者简介: 郑奇腾 (1991—), 男, 博士, 助理教授, 硕士生导师, 主要从事环境岩土工程的教学与科研工作。E-mail: 089itengzheng@tongji.edu.cn。

Mechanism and application of in-situ oxidation in low-permeability strata with a single fracture

ZHENG Qiteng^{2,3}, ZHANG Xu², FENG Shijin^{1,2}, CHEN Hongxin^{2,3}, ZHANG Xiaolei^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Shanghai 200092, China; 2. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of the Ministry of Education, Shanghai 200092, China)

Abstract: The low-permeability strata are characterized by poor permeability and difficulty in substance transport. The traditional in-situ chemical oxidation (ISCO) techniques often fall short in addressing these challenges. Hydraulic fracturing creates advantageous flow channels, enhancing the ranges of injected oxidants. However, the current understanding of the synergistic mechanism between fracturing and oxidation remains limited, leading to a lack of corresponding design guidelines. Thus, this study considers compound solute advection, diffusion, reactions and natural oxidant demand (NOD) to establish a two-dimensional axisymmetric model for ISCO remediation in low-permeability strata with a single fracture. It reveals the migration and transformation mechanisms of oxidants across pore-fracture multiscale structures, investigating the influences of injection pressure, oxidant quenching, non-equilibrium adsorption of contaminants, matrix permeability, diffusion coefficients and pollutant distribution on remediation efficiency. The results indicate that the hydraulic fracturing ISCO is more suitable for low-permeability contaminated strata with matrix permeability $\leq 10^{-7}$ m/s and diffusion coefficients $\leq 8.4 \times 10^{-10}$ m²/s. Placing fractures in the lower layer of the contaminant plume is suggested, maintaining hydraulic head post-oxidant injection for optimal remediation. Finally, comparisons of radial and vertical ranges of oxidants between with and without considering reaction conditions are made, proposing the corresponding design strategies to refine synergistic hydraulic fracturing-enhanced remediation technologies based on the theoretical foundations.

Key words: low-permeability stratum; fracturing oxidation; migration transformation; remediation mechanism; applicability

0 引言

随着中国城市化进程的加速发展, 工业结构调整和空间格局重构导致大批污染企业搬迁、改造或关闭,

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目 (42227804); 国家自然科学基金面上项目 (42377152)

收稿日期: 2023-12-28

*通信作者 (E-mail: fsjgly@tongji.edu.cn)

在城市及其周边地区遗留大量污染场地^[1]。中国沿海及内陆流域广泛分布低渗土地层（一般渗透系数 $\leq 1 \times 10^{-6}$ m/s），与中国工业污染场地集中区域重合度较高。这类地层具有渗透性能差、物质传输困难等特点，传统原位修复技术效果不佳，且场地修复后往往出现污染物浓度反弹现象，难以满足修复目标。因此，亟需针对该类地层中污染物时空传输特征、原位修复机制及强化修复技术等难点问题开展研究工作。

中国是石化产品生产和供应大国，普遍存在氯苯类和烃类污染场地案例^[2]，而原位氧化技术（ISCO）对这类污染场地较为适用^[3]，部分去除率可在短期内达到80%以上^[4-5]。ISCO技术的修复效果受许多影响因素的限制，例如，非均质地层中的优势渗流、氧化剂难以与污染物接触^[6]、场地天然需氧量（NOD）导致氧化剂猝灭消耗^[7]、高压注入低渗层导致的井壁反浆以及修复拖尾现象严重^[8]。为了弥补传统氧化剂的局限性，一些学者采用新型的技术和材料改进ISCO^[9]，如加热强化和土壤压裂增渗^[10]等。

压裂增渗协同修复技术是通过高压注入气液形成裂隙网络，有助于提高低渗土局部的渗透性，缩短氧化剂传输距离，提升ISCO技术的适用性^[11-12]。Schulenberg等^[13]通过原位试验证明水力压裂可以提高低渗层中污染物的去除率。此外，压裂增渗技术已用于改善零价铁和高锰酸钾等氧化药剂与表面活性剂在原位修复中的利用率^[14]，从而提高修复效果^[15]。但是，目前压裂增渗ISCO技术仍存在过量注入、后期反弹等问题^[16]。

综上，本文考虑复合溶质对流、扩散、反应和NOD赋存，建立了单裂隙低渗透地层ISCO修复二维轴对称模型，研究了注入压力、氧化剂猝灭、污染物非平衡吸附、基质渗透和扩散系数及污染物分布特征对修复效率的影响规律，识别了压裂ISCO修复技术的适用条件，提出的约束条件和设计思路为压裂增渗协同修复技术的完善提供理论依据。

1 孔隙-裂隙系统中ISCO修复模型

1.1 控制方程

考虑重质非水相有机物（DNAPLs）通常处于水位以下，模型主要考虑含水层区域且忽略气相的存在，则饱和介质渗流方程为

$$\frac{\partial(n\rho_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_w \mathbf{v}_w) = Q_w \quad (1)$$

式中： n 为孔隙率； ρ_w 为水的密度； \mathbf{v}_w 为地下水平均流速（m/s）； Q_w 为源汇项（kg/m³/s）； t 为时间（s）。

在孔径为 d_a （m）的裂隙中，流体质量守恒方程可以修正为

$$d_a \frac{\partial(n_f \rho_w)}{\partial t} + \nabla_\tau \cdot (d_a \rho_w \mathbf{v}_f) = d_a Q_w \quad (2)$$

式中： n_f 为裂隙孔隙率； \mathbf{v}_f 为裂隙中流体的平均渗流速度（m/s）。采用Darcy定律描述多孔介质和裂隙中地下水渗流速度为

$$\mathbf{v}_w = -\frac{k}{\rho_w g} \nabla (P + \rho_w g z) \quad (3)$$

$$\mathbf{v}_f = -\frac{k_f}{\rho_w g} \nabla_\tau (P + \rho_w g z) \quad (4)$$

式中： μ 为地下水的动力黏滞系数（kg/m/s）； g 为重力加速度（m/s²）； k 和 k_f 分别为基质和裂隙渗透系数（m/s），与固有渗透率 K （m²）相关如下：

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{K \rho_w g}{\mu} \\ k_f &= \frac{d_a^2 \rho_w g}{12 \mu} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

综合基质-裂隙体系中的对流、扩散和化学反应，溶解态污染物和氧化剂的质量守恒方程可表示为

$$\frac{\partial(nR_d c_i)}{\partial t} = \nabla \cdot (nD_i \cdot \nabla c_i) - \nabla \cdot (\mathbf{v}_w c_i) + R_i + S_i \quad (6)$$

$$d_a \left(\frac{\partial n_f c_i}{\partial t} + \nabla_\tau \cdot (-D_i \nabla c_i) + \nabla_\tau \cdot (\mathbf{v}_f c_i) \right) = d_a R_i + d_a S_i \quad (7)$$

式中： c_i 为组分 i 的浓度（mol/m³）； D_i 为组分 i 的扩散系数（m²/s）； R_{di} 为阻滞因子，用以量化土骨架对扩散的弱化作用，采用Freundlich等温线性方程表示为

$$R_d = 1 + \frac{\rho_s K_d}{n} \quad (8)$$

式中： ρ_s 为土体介质的干密度（kg/m³）； K_d 为土体中溶质平衡吸附系数（m³/kg）。

原位化学氧化中最核心的反应是氧化剂与目标污染物之间的反应。对于常见的高锰酸盐、双氧水和过硫酸盐等氧化剂，一般将其与污染物的反应用二阶动力学方程描述。简化考虑如下：①不考虑激活过程，假设药剂与污染物接触时已处于完全活化状态；②仅考虑主要反应，不考虑中间产物和酸碱环境变化导致的部分沉淀或淬灭等。

本文主要以高锰酸钾修复三氯乙烯（TCE）的情况为例，采用如下方程式描述：

$$r_{\text{TCE} \& \text{MnO}_4^-} = -\frac{\partial C_{\text{TCE}}}{\partial t} = -\frac{1}{N} \frac{\partial C_{\text{MnO}_4^-}}{\partial t} = k_{\text{TCE} \& \text{MnO}_4^-} C_{\text{TCE}} C_{\text{MnO}_4^-} \quad (9)$$

式中： $k_{\text{TCE} \& \text{MnO}_4^-}$ 为二阶反应速率常数（mol/m³/s）； N 为氧化剂与污染物化学计量数比（本文 $N=2$ ）； C_{TCE} 为溶解态TCE的浓度；且 $C_{\text{MnO}_4^-}$ 为液相中 MnO_4^- 的浓度。

工程中一般都会将过量氧化剂注入污染场地, 设 P 为高锰酸根和污染物的浓度比, 根据 Mahmoodlu 等^[17]的研究, 当 $P/N > 40$ 时, 伪一阶反应式的计算误差低于 5%, 即可表示为

$$-\frac{\partial C_{TCE}}{\partial t} = -k_{TCE \& MnO_4^-} C_{TCE} \times 40NC_{TCE_0} \quad (P/N > 40)。(10)$$

注入的氧化剂会与土壤有机质和无机矿物质、溶解性离子之间发生而反应消耗, 该消耗被称为自然需氧量 (NOD)。现有的 NOD 动力学模型可分为零阶、一阶、伪一阶和二阶的, 也可根据其反应速率快慢分为快速反应和慢速反应。其中快速反应受到对流的影响较大, 一般在氧化剂注入前期占主要作用; 慢速反应一般发生在后期, 土体中氧化剂存在时间越长, 影响也越大^[18]。综上, 考虑裂隙对流和黏土基质扩散作用的影响, 采用慢速二阶和快速二阶方程描述 NOD 反应:

$$r_{NOD \& MnO_4^-} = -\frac{\partial N_F}{\partial t} - \frac{\partial N_S}{\partial t} = \frac{\rho_s}{n_s} C_{MnO_4^-} (k_{N_F} N_F + k_{N_S} N_S)。(11)$$

式中: N_F 和 N_S 分别为快速和慢速反应的 NOD (mol/kg); k_{N_F} 和 k_{N_S} 为快速和慢速反应 NOD 分别与氧化药剂的二阶反应常数 (m³/mol/s)。因此, 可依据式 (11) 建立快速和慢速反应 NOD 的质量守恒方程。

1.2 注入边界条件

为了模拟液体氧化剂的注入情况, 在注入井筛处采用法向流入速度进行描述:

$$\left. \begin{aligned} -n \cdot \rho_w u &= \rho_w U_0, \\ U_0 &= \begin{cases} u_{in} & (t \leq t_{in}) \\ 0 & (t > t_{in}) \end{cases} \end{aligned} \right\} (12)$$

式中: u_{in} 为氧化剂注入速度 (m/s); t_{in} 为注入时长 (s)。

采用常浓度表示井筛入口处的浓度如下:

$$(-nD_i \nabla C_i + uC_i)|_f = n(uC_{MnO_4^-}^a), (13)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{MnO_4^-}^a &= \begin{cases} C_{in} & (t \leq t_{in}) \\ 0 & (t > t_{in}) \end{cases}, \\ C_{MnO_4^-}^f &= 0 \quad (t = 0) \end{aligned} \right\} (14)$$

式中: C_{in} 为液体氧化剂注入的浓度 (mol/m³); C_i^f 为组分 i 的边界面浓度; C_i^a 为组分 i 的外界浓度。

1.3 模型参数与工况

本文采用大型有限元仿真 COMSOL Multiphysics 软件进行模型建立和计算。模型的主要参数选自相关的试验和数值模拟文献, 如表 1。裂隙和基质中溶质迁移反应模块已被作者前文^[19]所验证, 故不再赘述。采用现场数据统计的近似函数^[20-21]确定弥散度为

$$\alpha_L \approx 0.1L_{zone}。(15)$$

式中: L_{zone} 为迁移距离 (m); α_L 为纵向弥散度 (m), 取 0.5 m; 横向弥散度 α_T 一般为 α_L 的 (6~20) 倍^[28], 故本文取 $\alpha_T = 10$ m。

表 1 模拟所用的基本参数

参数	符号含义	单位	参数值	文献
土体参数	n_s	基质孔隙率	1	0.42 文献[22]
	k_s	基质渗透系数	m/s	10^{-8} 文献[22]
	ρ_d	土体干密度	kg/m ³	1700
裂隙参数	d_f	裂隙孔径	cm	1 文献[25]
	D_f	裂隙深度	m	5 文献[27]
	n_f	裂隙孔隙率	1	0.7 文献[25]
反应物基本参数	$M_{MnO_4^-}$	高锰酸钾摩尔质量	g/mol	158 文献[23]
	M_{TCE}	TCE 摩尔质量	g/mol	131 文献[23]
	$D_{MnO_4^-}$	氧化剂扩散系数	m ² /s	1.4×10^{-9} 文献[24]
	D_{TCE}	TCE 扩散系数	m ² /s	8.4×10^{-10} 文献[24]
	k_{react}	反应速率常数	m ³ /mol/s	6.5×10^{-4} 文献[26]
	a	理想状态下摩尔比	1	2
	C_s	高锰酸钾溶解度	kg/m ³	63.99

为了模拟压裂污染黏土的氧化修复, 建立了考虑复合溶质扩散-弥散-反应的二维轴对称数值模型, 如图 1 所示 (含边界条件)。其中, 水力裂隙深度 d_f 为 10 m, 裂隙下方 5 m 为不透水层, 注入井处理区半径 L 为 5 m, 井径 r_w 为 0.1 m, 裂隙面半径 r_f 为 3.5 m。

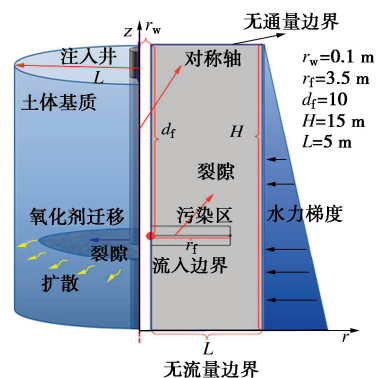


图 1 压裂黏土地层中氧化修复二维轴对称模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a two-dimensional axisymmetric model for ISCO in a fractured clay stratum

2 压裂低渗基质中溶质迁移转化机制

本节主要揭示单裂隙-低渗透基质系统中氧化剂和污染物迁移转化机制, 为后续的参数敏感性分析奠定基础。TCE 浓度一般介于几十至上千微克每升^[27, 29], 选 700 ug/L 为 TCE 初始污染物浓度, 污染区厚度为 1 m, 而裂隙位于污染区域中间。

图 2 对比了考虑和不考虑 TCE-KMnO₄ 反应的氧化药剂注入工况。当不考虑反应时（图 2（a）），连续 2 d 注入高锰酸钾饱和溶液（63.99 kg/m³），注入总量可达 5.2 mol，土体基质内的氧化剂总量持续增大；注入停止后，裂隙内残留的氧化剂慢慢向基质中迁移，在 50 d 后逐渐趋于稳定。图 2（b）展示了考虑 TCE-KMnO₄ 反应时氧化剂总量变化，可以发现基质内氧化剂总量先增加，然后在 5 d 后出现急剧下降，这是因为氧化剂反应的消耗量大于裂隙迁移至基质的总量。注入总量与基质内药剂总量之差不再与裂隙内氧化剂的总量重合，两者的差值即为氧化剂消耗部分（图 2（b）的灰色区域）。

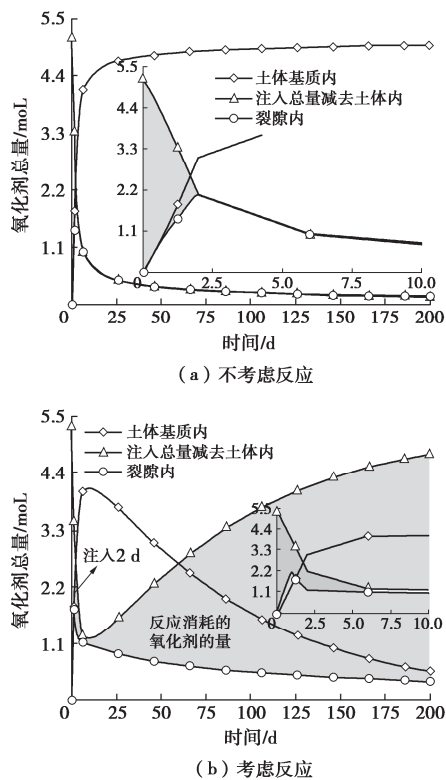


图 2 氧化剂总量时变曲线

Fig. 2 Time-varying curves of total amount of oxidant (a) ignoring and (b) considering reaction

图 3 展示了不同注入条件下第 200 天土体基质中污染物浓度分布。当注入药剂 2 d 后仍在井筛维持高水头，在对流和扩散作用下沿裂隙延伸方向形成了较为尖锐的氧化剂修复区，即注入端修复范围广，裂隙末端修复范围窄。若注入药剂 2 d 后停止水头保持，氧化剂仍可向裂隙入口处的两侧扩散，但是修复范围较小且呈半椭圆形。对比持续注入 200 d 纯水的工况（无氧化剂），对流和扩散作用下溶解态污染物向裂隙两端迁移，仅呈现较窄的一段低浓度区。因此，后续的计算中，药剂注入后仍维持注入水压促进扩展氧化剂沿裂隙方向的影响范围。

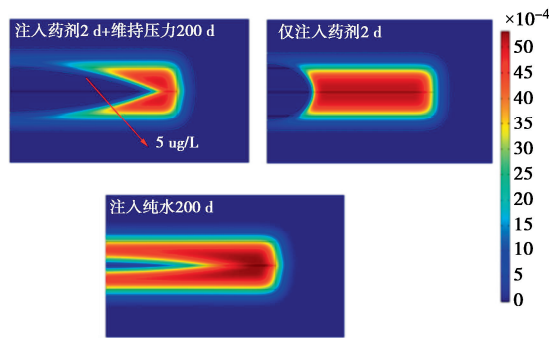


图 3 不同注入条件下第 200 天污染物浓度分布

Fig. 3 Distribution of contamination concentration on 200th day under different injection conditions

图 4 对比了猝灭和非平衡吸附对污染物残余率的影响。其中，猝灭采用一阶动力学模型($r_{\text{oxi}} = -k_{\text{de}}C_{\text{oxi}}$)，非平衡吸附参考王浩越等^[30]的两点吸附模型，如式（16）所示，嵌入 COMSOL Multiphysics 的常微分方程方程模块，参数定义和取值见表 2。由图 4 可以发现，注入氧化剂 2 d 后维持高水头可以减少约 30% 的 TCE 残余率，而考虑非平衡吸附会增加 6% 的污染物残余率。同时，由于注入的氧化剂浓度较高，更易失活，当考虑氧化剂猝灭后 TCE 残余率在 120 d 后迅速达到平台期（即残余率基本不变），增加了约 17%。因此，从重要程度的角度上看，对流作用尤为重要，其次是氧化剂猝灭的影响，最后是污染物非平衡吸附。

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = k_s [(1-F)K_F C_{\text{TCE}} - S_k] \quad , \quad (16a)$$

$$\rho_s k_s [(1-F)K_F C_{\text{TCE}} - S_k] = - \frac{\partial n C_{\text{TCE}}}{\partial t} \quad . \quad (16b)$$

表 2 氧化剂猝灭和非平衡吸附参数

Table 2 Values of parameters-related oxidant quenching and nonequilibrium adsorption

符号	参数含义	参数值	单位	来源
k_{de}	猝灭系数	0.01	1/d	
k_s	非平衡吸附动力学系数	1.75×10^{-4}	1/s	文献[30]
S_k	非平衡吸附相上吸附浓度	—	mol/kg	文献[30]
K_F	Freundlich 分配系数	4×10^{-4}	m ³ /kg	文献[30]
F	平衡吸附占比	0.22	—	文献[30]

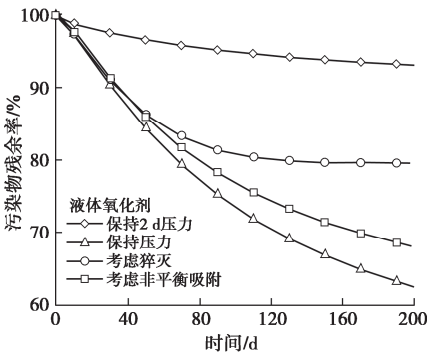


图 4 不同注入条件下 TCE 残余率的时变曲线

Fig. 4 Time-varying curves of TCE residual rate under different injection conditions

3 压裂低渗基质 ISCO 修复的影响因素

3.1 基质渗透和扩散系数的影响

图 5 展示了不同基质渗透系数 k_s 下第 200 天 TCE 沿裂隙和垂直于裂隙的分布情况。可以看到, 裂隙中 TCE 已基本被去除, 仅在末端仍有残余, 基质渗透系数越大 (如 $k_s=5\times 10^{-7}$ m/s), 残余 TCE 范围越大且浓度越高, 当 k_s 为 10^{-8} , 10^{-9} m/s 时曲线基本重合。这是因为当时基质渗透系数较大时, 氧化剂更倾向于在裂隙入口处向土体基质迁移, 导致沿裂隙方向的影响减弱; 当 $k_s\leq 10^{-8}$ m/s 时, 对流作用逐渐无法影响裂隙中的溶质分布。在垂直于裂隙方向, 裂隙上层的污染羽基本被彻底修复, 达到饮用水标准^[31] ($5\text{ }\mu\text{g/L}$, 图 5 (b) 红线), 而裂隙下层的污染羽仅部分工况 ($k_s\geq 10^{-7}$ m/s) 可达到修复标准, 当 $k_s<10^{-7}$ m/s 时底层仍有 TCE 残留, 基质渗透系数越低, 残留浓度越高。这是因为在高水头注入条件下, 向顶部零水头边界的流线更为密集, 而向底部不透水边界的较为稀疏, 且存在大量的绕流。因此, 裂隙布置在污染羽中下区域更为合理。

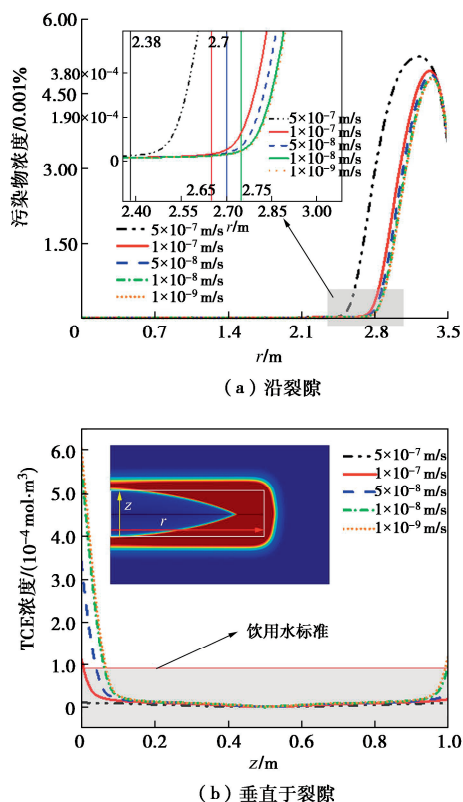


图 5 不同基质渗透系数下第 200 天沿裂隙和垂直于裂隙的 TCE 浓度分布

Fig. 5 Distribution of TCE concentration (a) in fracture and (b) perpendicular to fracture on 200th day for different values of matrix permeability

由图 6 可以看到, 受水力裂隙的影响, 基质渗透系数 k_s 越低, TCE 的残余率反而越低, 代表修复效果更好。当 k_s 介于 $10^{-7}\sim 10^{-9}$ m/s 时, TCE 残余率仅差 3% 左右, 但是当 $k_s=5\times 10^{-7}$ m/s 时, 残余率升高了 5%~8%, 这与图 5 (a) 观察的现象保持一致, 即垂直于裂隙方向的影响范围大, 而沿裂隙方向的影响范围小, 导致裂隙末端的污染物大量残余。

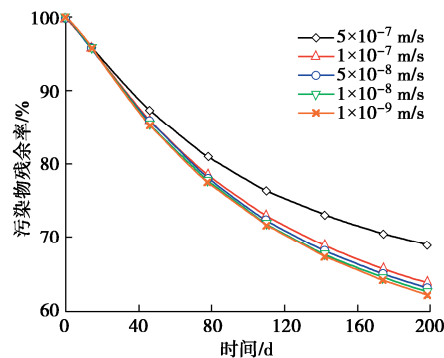
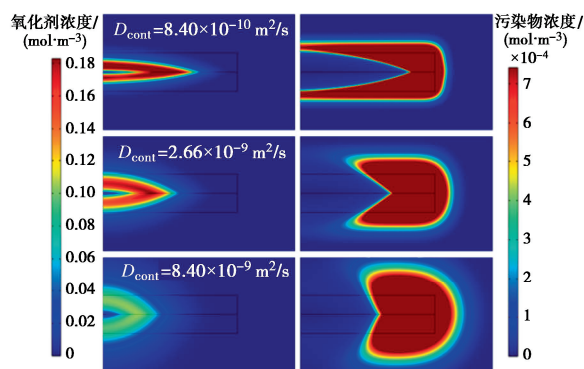


图 6 不同基质渗透系数下 TCE 残余率时变曲线

Fig. 6 Time-varying curves of TCE residual rate under different values of matrix permeability

图 7 对比了基质扩散系数 (污染物与氧化剂同步变化) 对修复效率的影响。可以发现, 当扩散系数 $D_{\text{cont}}\geq 2.66\times 10^{-10}$ m²/s 时, 污染物与氧化剂均沿垂直于裂隙方向的影响范围显著增大, 而沿裂隙方向的修复效果大幅降低, 即当基质扩散系数越小, 药剂更容易沿裂隙方向迁移并浓度积聚, 形成一个尖锐锋面。图 7 (b) 对比了 TCE 残余率随时间的变化, 可以发现在修复前期 (50 d 内), D_{cont} 越大, 残余率越小, 因为裂隙入口周边被快速去除修复; 在 50 d 后, 低扩散系数条件下 (小于 8.4×10^{-10} m²/s) TCE 仍持续被去除, 而高扩散系数条件下 (大于 2.66×10^{-9} m²/s) 去除速率大幅变缓, 导致 $D_{\text{cont}}=8.4\times 10^{-9}$ m/s 时的残余率高于 $D_{\text{cont}}=2.66\times 10^{-9}$ m/s 的。因此, 当单条水力裂隙穿过污染区域时, 压裂增渗 ISCO 修复技术更适用于基质渗透系数 $\leq 1\times 10^{-7}$ m/s 且扩散系数 $\leq 8.4\times 10^{-10}$ m²/s 的污染地层。



(a) 氧化剂和污染物浓度空间分布

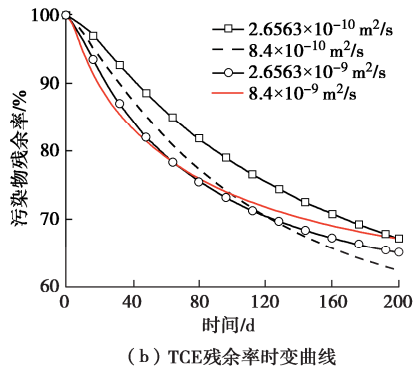


图7 不同基质扩散系数下第200天氧化剂和污染物浓度空间分布和TCE残余率时变曲线

Fig. 7 (a) Spatial distribution of oxidant and contamination concentration on 200th day and (b) time-varying curves of TCE residual rate, for different matrix diffusion coefficients

3.2 污染物分布特征和注入压力的影响

为了分析裂隙入口处氧化剂的修复效果,保持裂隙长度、污染羽体量和氧化剂注入量不变,对比污染羽厚度从1 m增加到1.5, 2, 2.5 m的工况,污染羽宽度同步减小 $2^{0.5}$ 倍(二维轴对称)。当基质渗透系数 $\geq 1 \times 10^{-7}$ m/s,裂隙入口范围的修复效果更好,因此本节采用 $k_s = 1 \times 10^{-6}$ m/s。

由图8可以发现,垂直于裂隙方向的修复距离沿裂隙方向呈逐渐减小的趋势,裂隙入口处的垂向修复距离可达2 m(当注入5.2 mol的 KMnO_4)。沿裂隙方向的最大修复距离约为2.5 m。综合判断,当 $k_s = 1 \times 10^{-6}$ m/s时,3.5 m长的水力裂隙适合修复1.5~2 m厚、2.5 m半径的污染区域。对比TCE残余率也可以观察到,厚度为1.5~2 m时残余率最低,厚度为1 m时最高,相差5%。总体上,污染分布特征有一定程度的影响,但因为此时整体残余率仍有70%以上,修复效果一般,应结合污染分布特征和裂隙修复距离进行设计,使得修复区域尽可能覆盖整个污染羽。

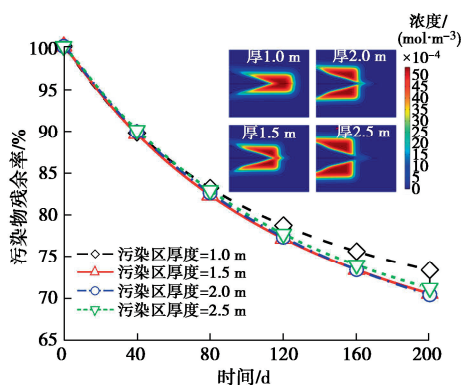
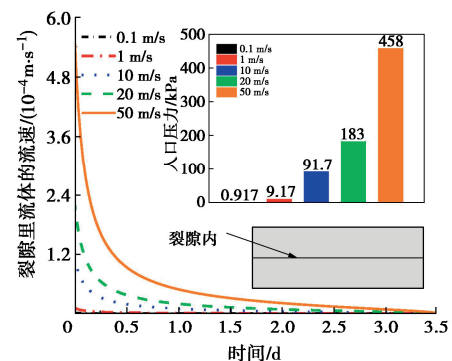


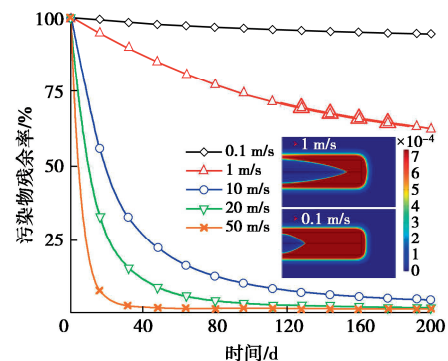
图8 不同污染分布特征下TCE残余率的时变曲线

Fig. 8 Time-varying curves of TCE residual rate under different characteristics of contamination distribution

图9(a)展示了不同泵入流速下裂隙内流速分布和所需注入压力。受裂隙末端闭合的影响,裂隙内流速自入口开始急剧下降,到裂隙末端时趋于零,而注入压力随泵入流速的增大呈指数级增长(从0.1 m/s的0.9 kPa增加至50 m/s的458 kPa)。由图9(b)可知随着泵入流速从0.1 m/s增大至1 m/s, TCE残余率降低了近30%,当流速继续增加至10 m/s时,第200天的TCE残余率降低至10%以下。对比0.1 m/s和1 m/s注入流速下第200天的污染物浓度分布(图9(b)中的云图),可以发现流速的增大主要是促进了氧化剂沿裂隙方向的影响距离。当泵入流速继续增大至50 m/s时,第200天的TCE残余率减少不足5%,而所需注入压力提高了近370 kPa,虽然修复速度增大了很多,但是过大的注入压力极可能引起反浆且修复成本过高。



(a) 裂隙中流速分布



(b) TCE残余率时变曲线

图9 不同注入流速下裂隙中流速分布和TCE残余率时变曲线

Fig. 9 (a) Distribution of velocity distribution in fracture and (b) TCE residual rate, for different injection velocities

4 压裂ISCO修复的应用展望

由于裂隙优势渗流通道的存在,注入的氧化剂呈半梭形的分布形态,前端尖锐,后端宽大,难以采用平均距离或修复半径来评价。若不考虑化学反应,沿裂隙的氧化剂分布可通过解析解^[32]提出相应的设计方法,本节主要侧重在对比不考虑和考虑化学反应的

氧化剂分布差异。首先,取氧化剂的 0.1 mol/m^3 为有效浓度,其等值线沿裂隙方向的径向长度和入口处垂向高度是两个重要的范围指标,其中将不考虑反应和考虑反应条件下氧化剂影响范围在径向的差值定义为 FD,在垂向的差值定义为 VD (图 10 (a))。由于本文分析的污染区域为局部污染,而当氧化剂的影响范围超过污染区时,结果有较大的差异,因此设置全域污染工况作对比 (图 10 (a))。

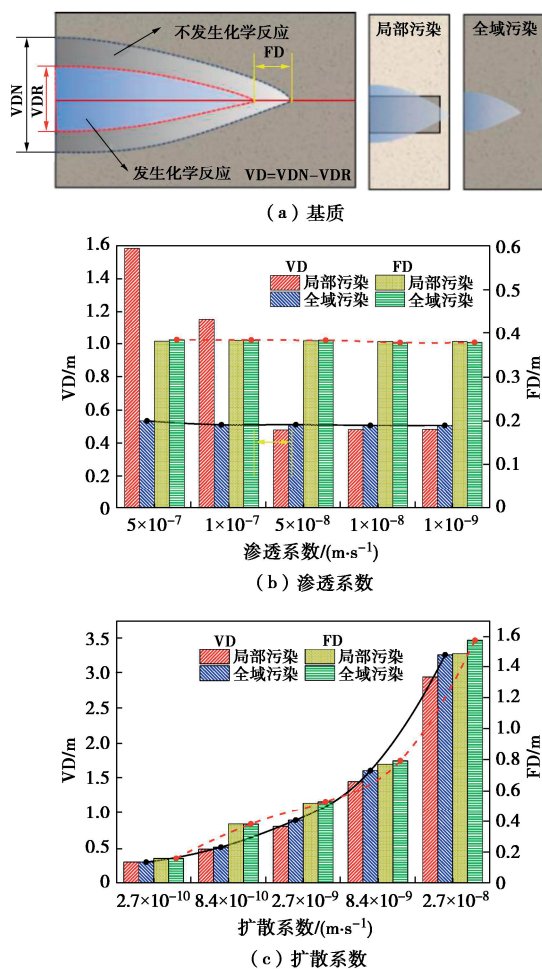


图 10 氧化剂迁移范围说明以及垂向 VD 和径向 FD 随基质渗透系数和扩散系数的变化

Fig. 10 (a) Explanation of migration area and parameters of oxidants; The relationship between vertical VD and radial FD of partial and total pollution of soil with (b) permeability and (c) diffusion coefficient on 200th day

由图 10 (b) 可知,当低渗透地层 ($k_s = 5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$) 全域污染时,恒定水头下第 200 天的氧化剂影响范围垂向差值 VD 和径向差值 FD 与基质渗透系数 k_s 几乎不相关,垂向 VD 约为 0.5 m,径向 FD 约 0.38 m。当局部污染时,径向差值 FD 也保持在 0.38 m,而垂向 VD 随着基质渗透系数超过 10^{-7} m/s 后而显著增大,如当 $k_s = 5 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 时 VD 接近 1.6 m。由

图 10 (c) 可知,随着基质扩散系数的增大,垂向 VD 和径向 FD 呈幂函数增大,这可能是因为受反应速率的影响,氧化剂浓度大幅度降低,导致浓度梯度驱动的迁移距离大幅减小。同时,局部污染与全域污染的差别也逐渐增大,这是因为扩散系数较大时,氧化剂迁移范围超出了局部污染区,但相对来说影响不大。因此,后续可通过研究不考虑反应时氧化剂迁移范围,结合径向 FD 和垂向 VD 修正,进行压裂 ISCO 的裂隙设计。

5 结 论

本文以 TCE 和 KMnO_4 为代表性污染物和氧化剂,考虑复合溶质对流、扩散、反应和 NOD 赋存,建立了单裂隙低渗透地层 ISCO 修复二维轴对称模型,研究得到以下 4 点结论。

(1) 受裂隙末端闭合的影响,沿裂缝注入氧化剂溶液会产生尖锐迁移面,导致末端残留大量污染物,即裂隙注入入口处的垂向修复范围远大于末端的。持续在入口处保持恒定水压可大幅增加氧化剂沿裂隙方向的迁移范围,大幅提升修复效率。考虑氧化剂猝灭和污染物非平衡吸附均会降低修复效果,前者的影响更为显著,会导致残余率逐渐达到稳定状态。

(2) 当基质渗透系数或扩散系数增大时,入口处垂直于裂隙方向的修复距离增大,而沿裂隙方向的距离减小,导致污染物残余率可能升高。因此,当单裂隙穿过污染域时,压裂 ISCO 修复技术更适用于基质渗透系数 $\leq 1 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 且扩散系数 $\leq 8.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 的污染低渗透地层,且裂隙宜布置在污染羽中下层。

(3) 以本文工况为例,当基质渗透系数 $= 1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 时,3.5 m 长的裂隙适合修复厚 1.5~2 m、半径 2.5 m 的污染羽;而增大入口压力或流速,主要是增大氧化剂沿裂隙的径向影响范围,大幅提高修复效率 (本文的 91.7 kPa 或 10 m/s 对应 90% 以上修复率)。但是,过大的注入压力极可能引起反浆且导致修复成本过高,应结合污染分布特征和裂隙修复距离进行设计,使得修复区域尽可能覆盖整个污染羽。

(4) 对比了不考虑和考虑反应的氧化剂影响范围:垂向差值 VD 和径向差值 FD。两者几乎与基质渗透系数 k_s 无关 ($\text{VD} \approx 0.5 \text{ m}$, $\text{FD} \approx 0.38 \text{ m}$),仅当 $k_s > 10^{-7} \text{ m/s}$ 时,局部污染条件下 VD 显著增大;同时,两者均随着基质扩散系数的增大呈幂指数增长,这是因为氧化剂的消耗导致浓度梯度大幅降低。后续可通过解析方法研究不考虑反应时氧化剂迁移范围,结合径向 FD 和垂向 VD 修正,进行压裂 ISCO 的裂隙设计。

参考文献:

- [1] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(9): 1689-1692. (CHEN Nengchang, ZHENG Yuji, HE Xiaofeng, et al. Analysis of the report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(9): 1689-1692. (in Chinese))
- [2] 孟宪荣, 许伟, 张建荣. 化工污染场地氯苯分布特征[J]. 土壤, 2019, **51**(6): 1144-1150. (MENG Xianrong, XU Wei, ZHANG Jianrong. Distribution characters of chlorobenzene in polluted chemical industrial site[J]. Soils, 2019, **51**(6): 1144-1150. (in Chinese))
- [3] SIEGRIST R L A C. In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation[M]. New York: Springer, 2011.
- [4] YE H C K J, WU H M, CHEN T C. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **96**(1): 29-51.
- [5] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. Nature Nanotechnology, 2007, **2**(9): 577-583.
- [6] LEE E S, SCHWARTZ F W. Characteristics and applications of controlled-release KMnO_4 for groundwater remediation[J]. Chemosphere, 2007, **66**(11): 2058-2066.
- [7] HEIDERSCHIEDT 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.
- [8] REECE J, CHRISTENSON M, KAMBHU A, et al. Remediating contaminated groundwater with an aerated, direct-push, oxidant delivery system[J]. Water, 2020, **12**(12): 3383.
- [9] 蒲生彦, 唐菁, 侯国庆, 等. 缓释型化学氧化剂在地下水 DNAPLs 污染修复中的应用研究进展[J]. 环境化学, 2020, **39**(3): 791-799. (PU Shengyan, TANG Jing, HOU Guoqing, et al. The application progress of sustained-release chemical oxidants in the remediation of DNAPLs contaminated groundwater[J]. Environmental Chemistry, 2020, **39**(3): 791-799. (in Chinese))
- [10] HU J, MOOD C G, MEAR M E. An efficient computational framework for height-contained growing and intersecting hydraulic fracturing simulation via SGBEM - FEM[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2024, **419**: 116653.
- [11] LHOTSKÝ O, KUKAČKA J, SLUNSKÝ J, et al. The effects of hydraulic/pneumatic fracturing-enhanced remediation (FRAC-IN) at a site contaminated by chlorinated ethenes: a case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **417**: 125883.
- [12] MURDOCH L C, SLACK W W. Forms of hydraulic fractures in shallow fine-grained formations[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2002, **128**(6): 479-487.
- [13] SCHULENBERG J W, REEVES H W. Axi-symmetric simulation of soil vapor extraction influenced by soil fracturing[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, **57**(3/4): 189-222.
- [14] HAUSWIRTH S C, BOWERS C A, FOWLER C P, et al. Modeling cross model non-Newtonian fluid flow in porous media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2020, **235**: 103708.
- [15] HORST J, DIVINE C, SCHNOBRICH M, et al. Groundwater remediation in low-permeability settings: the evolving spectrum of proven and potential [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 2019, **39**(1): 11-19.
- [16] FAN D M, GILBERT E J, FOX T. Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **204**: 793-803.
- [17] MAHMOODLU M G, HASSANIZADEH S M, HARTOG N. Evaluation of the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate[J]. Science of the Total Environment, 2014, **485**: 755-763.
- [18] 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.
- [19] FENG S J, ZHANG X, ZHENG Q T, et al. Modeling the spreading and remediation efficiency of slow-release oxidants in a fractured and contaminated low-permeability stratum[J]. Chemosphere, 2023, **337**: 139271.
- [20] GELHAR L W. Stochastic subsurface hydrology from theory to applications[J]. Water Resources Research, 1986, **22**(9): 135-145.
- [21] 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.

- [22] 朱学愚, 钱孝星. 地下水水文学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005. (ZHU Xueyu, QIAN Xiaoxing. Groundwater Hydrology[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2005. (in Chinese))
- [23] LUCKENBACH R. The Beilstein handbook of organic chemistry: the first hundred years[J]. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 1981, **21**(2): 82-83.
- [24] YUAN B L, LI F, CHEN Y M, et al. Laboratory-scale column study for remediation of TCE-contaminated aquifers using three-section controlled-release potassium permanganate barriers[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, **25**(5): 971-977.
- [25] TZOVOLOU D N, AGGELOPOULOS C A, THEODOROPOULOU M A, et al. Remediation of the unsaturated zone of NAPL-polluted low permeability soils with steam injection: an experimental study[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, **11**(1): 72-81.
- [26] YAN Y E, SCHWARTZ F W. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, **37**(3/4): 343-365.
- [27] CHRISTENSON M D, KAMBHU A, COMFORT S D. Using slow-release permanganate candles to remove TCE from a low permeable aquifer at a former landfill[J]. Chemosphere, 2012, **89**(6): 680-687.
- [28] KLOTZ D, SEILER K P, MOSER H, et al. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments[J]. Journal of Hydrology, 1980, **45**(3/4): 169-184.
- [29] CHRISTENSON M, KAMBHU A, REECE J, et al. A five-year performance review of field-scale, slow-release permanganate candles with recommendations for second-generation improvements[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 239-247.
- [30] 王浩越, 陈宏信, 冯世进, 等. 非平衡吸附条件下双分子反应性溶质运移规律研究[J]. 岩土工程学报, 2023, **45**(12): 2547-2555. (WANG Haoyue, CHEN Hongxin, FENG Shijin, et al. Migration of bimolecular reactive solutes considering nonequilibrium sorption[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023, **45**(12): 2547-2555. (in Chinese))
- [31] GOMEZ-TAYLOR M. National primary drinking water regulation for nitrate and nitrite[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1989, **197**.
- [32] CHEN H, FENG S J, ZHENG Q T, et al. Enhanced delivery of amendments in fractured clay sites based on multi-point injection: an analytical study[J]. Chemosphere, 2022, **297**: 134086.