



低渗透区中三氯乙烯反向扩散强化方法

于春雯¹, 宁克², 熊玲³, 冯晨¹, 刘菲^{1,✉}

1. 中国地质大学(北京)水利部地下水保护重点实验室(筹), 北京 100083; 2. 光大环保(中国)有限公司, 深圳 518000; 3. 四川省冶勘设计集团检测有限公司, 成都 610051

摘要 由于地下介质的非均质性, 低渗透区(low-permeability zones, LPZ)中重质非水相液体(dense nonaqueous phase liquids, DNAPLs)的反向扩散是导致相应地下水污染源区修复时间长, 修复效率低的主要原因。对此, 本研究将混合表面活性剂体系($2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaCl}+4\%\ \text{Tween80/MA-80}(1:1)$)及加入黄原胶后的耦合体系运用到被 NAPL 相三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)污染的砂箱中, 结合光透法(light transmission method, LTM)探究高-低渗透介质差异对 TCE 反向扩散的影响、水动力增强及表面活性剂耦合体系对 TCE 反向扩散的强化效果、同时阐明表面活性剂对低渗透区中 TCE 的作用机理。结果表明, 高-低渗透区的渗透系数相差越大, 低渗透区传质难、流速慢的特点越难以克服。在不同渗透系数比值下, 表面活性剂对非均质条件下低渗透带中 TCE 的增溶增流效果不同, 耦合体系可以提高波及效率, 进一步强化低渗透区中 TCE 的反向扩散。本研究结果可在实际应用中为受 DNAPL 污染的非均质地层选择合适的修复手段提供参考。

关键词 低渗透区; 渗透系数比; 反向扩散; 表面活性剂

地下水是我国重要的战略资源, 然而随着人类生产活动的进行, 越来越多的重质非水相液体(dense nonaqueous phase liquids, DNAPLs)进入土壤和地下水中, 对生态环境和人类健康造成潜在威胁^[1-4]。其中, 三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)是地下水中常见的 DNAPL 污染物, 具有致癌、致畸、致突变和免疫毒性作用, 而 TCE 的强迁移能力和缓慢的生物降解速度导致其具有较高的修复难度^[5-7]。在非均质含水层中, 介质粒径分布不均, 渗透系数相差较大, 导致修复试剂和污染物的迁移情况复杂^[8-9]。低渗透区(low-permeability zones, LPZ)如低渗透地层与透镜体对非水相液体(non-aqueous phase liquids, NAPLs)的储存容量很大, 在主要污染源消除后, 低渗透区内难以被去除的污染物会在浓度梯度的作用下反向扩散^[10-11], 造成污染物的“拖尾反弹”效应, 并成为活跃、持久的二次污染源^[12-14]。因此, 探究在含水层介质渗透系数差异下如何强化 DNAPL 的反向扩散具有重要的现实意义^[15-16]。

将修复试剂注入到非均质含水层时, 容易绕开低渗透区流动(“绕流”), 而优先流经高渗透区(high-permeability zones, HPZ)(“优先流”)。目前, 表面活性剂耦合聚合物技术已被证实可以有效去除低渗透介质中的 DNAPL 污染物^[17-19]。有许多实验室实验和数值模拟验证了使用剪切稀化聚合物可以强化修复剂向低渗透区的输送, 提高波及效率^[20-21]。KANANIZADEH 等^[22]通过数值模拟验证了较高的高锰酸盐浓度和较慢的剪切增稠的非牛顿流体流速可提高氧化剂进入低渗透区并与 TCE 发生反应的能力; THOMAS 等^[23]发现加入黄原胶的表面活性剂大大降低了砂层非均质性的影响, 避免了绕流和粘性指进现象。另外, 光透法(light transmission method, LTM)在室内二维均质介质中流体迁移规律监测当中被广泛应用^[24-26], 国内目前也比较关注利用 LTM 对 NAPL 迁移规律及饱和度进行研究^[26-29]。然而针对在不同渗透系数比的非均质环境中, 应如何因地制宜地采用不同的修复手段尚不清楚, 目前对渗透系数差异下, 低渗透区中 DNAPL 反向扩散的研究鲜见报道。

本研究将混合表面活性剂及其加入黄原胶的耦合体系运用到被 TCE 污染的砂箱中, 结合 LTM 和图像二

收稿日期: 2024-06-19 录用日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42072275)

第一作者: 于春雯(2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为地下水污染修复, 709892699@qq.com ✉通信作者: 刘菲(1969—), 女, 博士, 教授, 研究方向为地下水污染监测与修复, feiliu@cugb.edu.cn

值化技术探究高-低渗透介质差异对 TCE 反向扩散的影响,并阐明表面活性剂对低渗透区中 TCE 的作用机理。以期为有效克服非均质含水层渗透性差异,选择合适的修复方法来提高低渗透区 DNAPL 污染物长期去除效率及缩短修复时长提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

三氯乙烯(C_2HCl_3)、油红 O 染色剂($C_{26}H_{24}N_4O$)、甲醇(CH_4O)、氯化钠($NaCl$)均为分析纯;黄原胶($C_{35}H_{49}O_{29}$)为药用级;磺基琥珀酸二乙酯钠($C_{16}H_{29}NaO_7S$)、吐温 80($C_{24}H_{44}O_6(C_2H_4O)_n$)为化学纯。

1.2 实验装置

建立实验装置如图 1,砂箱左右两边各均匀分布 3 个进出水端口,在出水端与液体收集瓶之间安装三通阀,用于水样的采集,玻璃连接处均有橡胶条和玻璃胶进行密封。3 组砂箱中分别采用不同粒径等级的纯白石英砂组成非均质多孔介质系统,高渗透区均填充 20~40 目石英砂,低渗透区介质分别填充 200~300、500、1 000 目石英砂,高-低渗透区的渗透系数及高-低渗透区渗透系数比见表 1。

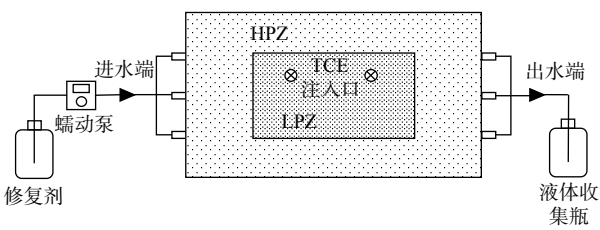


图 1 砂箱实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the sandbox experimental apparatus

表 1 3 组砂箱高-低渗透区的渗透系数

Table 1 Permeability coefficients of high and low permeability zones of three sets of sandboxes

砂箱编号	高渗透区介质	渗透系数 $k_H/(cm \cdot s^{-1})$	低渗透区介质	渗透系数 $k_L/(cm \cdot s^{-1})$	k_H/k_L
砂箱1	20~40目石英砂	7.55×10^{-2}	200~300目石英砂	7.42×10^{-4}	101.65
砂箱2	20~40目石英砂	7.55×10^{-2}	500目石英砂	1.25×10^{-4}	605.16
砂箱3	20~40目石英砂	7.55×10^{-2}	1 000目石英砂	3.37×10^{-5}	2 238.02

1.3 实验方法

砂箱顶盖密封后,通过 3 台蠕动泵以 $0.83 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速从 3 个进水端口通入背景溶液冲洗砂箱直至介质孔隙中无气泡残留。用注射器从污染物注入孔向低渗透区中注入油红 O 染色的 2.5 mL TCE。注入结束后,将砂箱静置 24 h 至 TCE 分布稳定。由于低渗透介质粒径极小,透光性差,导致无法使用光透法直接对其进行定量,所以对砂箱固定方位和角度拍照,对扩散至高渗透区的 TCE 进行定量。

依次使用背景溶液($2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$)、混合表面活性剂体系($2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}+4\% \text{ Tween80/MA-80}$ (1:1))以及耦合体系($2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}+4\% \text{ Tween80-MA-80}$ (1:1)+ $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 黄原胶)对砂箱 1、2、3 进行冲洗,每个过程直到流出口液体 TCE 浓度基本恒定,冲洗修复效果不明显时结束实验。每次停止通入各阶段溶液后,通过砂箱中染色面积的变化对高渗透区的 TCE 残留量进行定量,从而确定该冲洗阶段对低渗透区中 TCE 的溶出量。

1.4 分析方法

将每个砂箱中所有像素点相对值的总和作为 TCE 输入总量的表征,绘制出 TCE 输入量与像素点总和的线性关系如图 2,发现两者呈现较好的相关性,因此采用 LTM 有效表征注入阶段由低渗透区扩散至高渗透区中的 TCE,冲洗开始后则采用

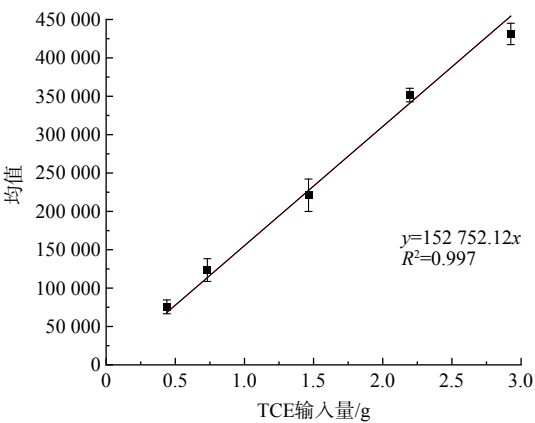


图 2 TCE 输入量与像素点相对值总和的线性关系

Fig. 2 Linear relationship between TCE input and the sum of relative values of pixel points

染色面积的比值来表征砂箱中高渗透区中剩余的 TCE 质量, 如图 3。流出液中 TCE 的浓度采用顶空气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 进行测定, 色谱柱型号为 DB-VRX (长 30 m、直径 250 μm 、厚度 1.4 μm)。采用 7697 顶空自动进样器进样, 进样器条件: 瓶区温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 定量环温度 90 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 。气相条件: 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 载气 He, 流速 4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比 5:1。质谱条件: 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 介质渗透性差异对 TCE 反向扩散的影响

如图 4, 砂箱 1 ($k_{\text{H}}/k_{\text{L}}=102$) 中低渗透区 TCE 的去除量和去除速率均在混合表面活性剂冲洗阶段最大, 而砂箱 2 ($k_{\text{H}}/k_{\text{L}}=605$) 和砂箱 3 ($k_{\text{H}}/k_{\text{L}}=2\ 238$) 在耦合体系冲洗阶段才达到最大去除量, 去除速率相比混合表面活性剂冲洗阶段下降幅度较小, 当 $k_{\text{H}}/k_{\text{L}}$ 达到 2 238 时, 耦合体系冲洗阶段低渗透区 TCE 的去除速率与混合表面活性剂冲洗阶段的最大速率只相差 0.1 $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。说明在高-低渗透区渗透性差异不同的情况下, 最适用修复手段也不同, 当 $k_{\text{H}}/k_{\text{L}}$ 较小时, 选择混合表面活性剂冲洗即可达到最佳去除效果, 而当 $k_{\text{H}}/k_{\text{L}}$ 过大时, 应当选择耦合体系进行修复。在各冲洗阶段, 随着砂箱中介质渗透系数比值的增大, 低渗透区中 TCE 的去除速率降低, 说明低渗透区渗透系数的减小、非均质含水层渗透系数比值的增大, 会使其对污染物的阻截能力变强, 令地下水或修复剂进入低渗透区时需要克服的阻力增大。

2.2 水动力强化对 TCE 反向扩散的强化效果

3 组砂箱在背景溶液冲洗阶段流出液中 TCE 的浓度变化如图 5, 在水动力强化冲洗前后, 溶解相 TCE 浓度均会先后经历增长期、下降期, 最后到达稳定期。以 0.83 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (约 0.5 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$) 的流速通入背景溶液, TCE 浓度到达峰值后开始下降, 待浓度稳定后进行水动力强化, 发现将流速提高为 1.67 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (约 1 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$) 后, 流出液中 TCE 浓度快速增长到第二个峰值, 随后下降直到保持在低浓度水平。水动力强化冲洗使 TCE 浓度达到第二个峰值, 但浓度远远低于水动力强化前的最高浓度, 主要原因是低流速阶段已经冲出一定量的 TCE 而使其总量减少。砂箱 3 ($k_{\text{H}}/k_{\text{L}}=2\ 238$) 在背景溶液冲洗阶段的峰值浓度远高于砂箱 2 ($k_{\text{H}}/k_{\text{L}}=605$), 其原因是砂箱 3 的渗透系数差异过大导致在 TCE 注入阶段扩散至高渗透区的质量是砂箱 2 的 2.4 倍。

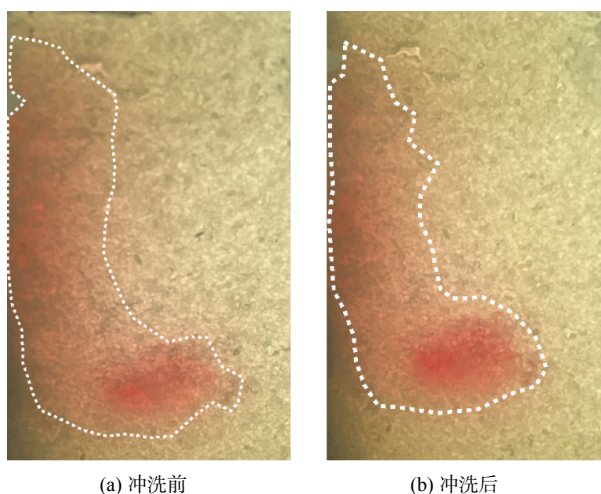


图 3 砂箱 1 背景溶液冲洗前后染色面积对比

Fig. 3 Comparison of stained area before and after flushing with background solution in sandbox 1

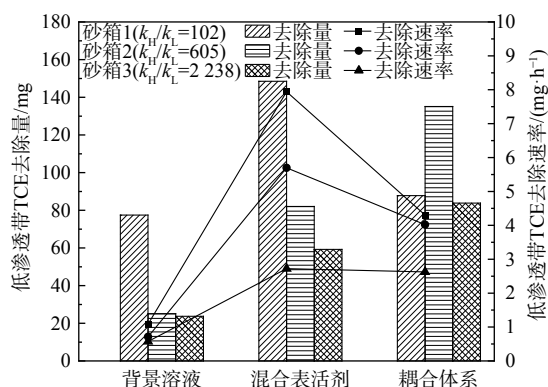


图 4 3 组砂箱在各冲洗阶段中低渗透区 TCE 的去除量和去除速率

Fig. 4 TCE removal and removal rates in low-permeability zones in three groups of sandboxes at each flushing stage

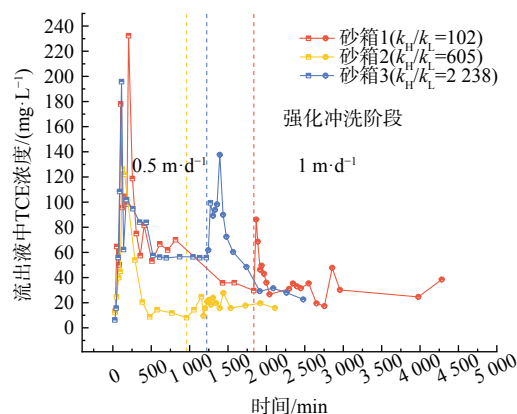


图 5 砂箱 1、2、3 背景溶液冲洗阶段流出液中 TCE 浓度变化

Fig. 5 Variation of TCE concentration in effluent during flushing stage of background solution in sandboxes 1, 2 and 3

如图 6, 地下水流速的提高使增长期、下降期和稳定期的去除速率均得到加快, 并在增长期表现最明显。但水动力强化不能达到克服介质渗透性差异来增强 TCE 反向扩散的效果, 且水动力强化阶段增长期很短, 还会造成更长的拖尾时间, 所以水动力强化对砂箱低渗透区中的 TCE 的增溶增流效果并不理想。

2.3 耦合体系对 TCE 反向扩散的强化效果

如图 7 所示, 混合表面活性剂单独输入砂箱 A 时, 可观察到明显的重力下沉现象, 混合表面活性剂主要累积在进水口下方, 上方几乎没有波及。通入过程中, 可以观察到混合表面活性剂先在砂箱下部沿水流方向不断迁移, 少量进入附近低渗透区中。随着下部高渗透区被充满, 修复剂开始逐渐向上部迁移, 同时缓慢进入低渗透区中, 高渗透区优先被全部充满, 约 3.11 PV, 整个低渗透区也被全部充满。

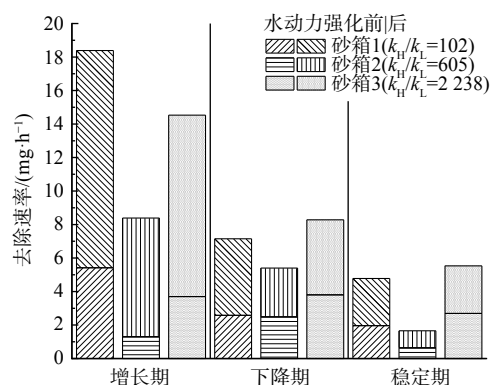


图 6 砂箱 1、2、3 背景溶液冲洗阶段增长期、下降期、稳定期的去除速率

Fig. 6 Removal rates during the growth, decline, and stabilization phases of the background solution flushing stages of sandboxes 1, 2, and 3

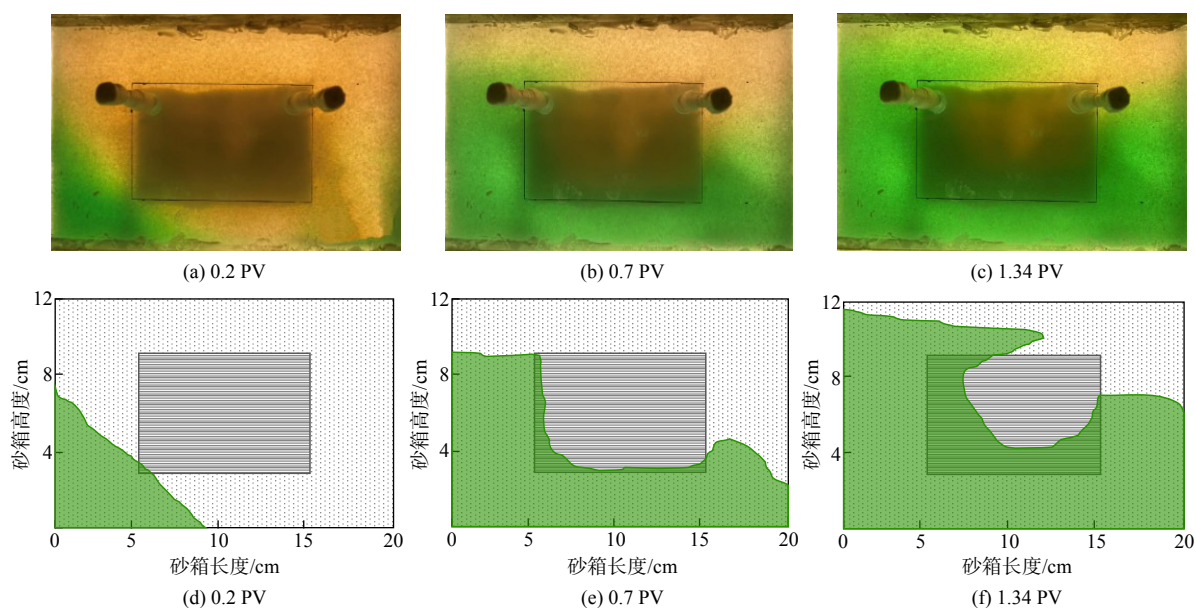


图 7 混合表面活性剂进入砂箱的波及过程

Fig. 7 Sweep process of the mixed surfactant into sandbox

将混合表面活性剂与 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 黄原胶混合后通入砂箱 B, 迁移过程如图 8 所示。未达到低渗透区前, 其迁移面几乎垂直于水流方向, 黄原胶的加入使得重力下沉现象得到明显改善。耦合体系在低渗透区中的迁移速度明显慢于高渗透区中, 约 2.88 PV, 整个低渗透区被修复剂完全波及。

引入波及效率来定量化表示低渗透介质中被修复剂占据的面积与低渗透带总面积的百分比。通过 ImageJ 软件中的面积工具对波及效率进行计算, 如图 9 所示。砂箱 B 低渗透区波及效率的增长明显快于砂箱 A, 1.5 PV 时, 砂箱 B 中低渗透带波及效率已超过 90%, 而砂箱 A 中仅 70%。因此, 将修复剂运用于低渗透区有机物的污染治理时, 为了克服其绕流, 可采用黄原胶强化修复剂向低渗透区中迁移, 从而提高低渗透区中污染物的去除效果。

图 10 反映了 3 组砂箱在整个冲洗阶段流出液中 TCE 的浓度变化。在混合表面活性剂和耦合体系冲洗阶段, 流出液中 TCE 的浓度变化的整体趋势与背景溶液冲洗阶段相似, 在水动力强化冲洗前后均会先后经历

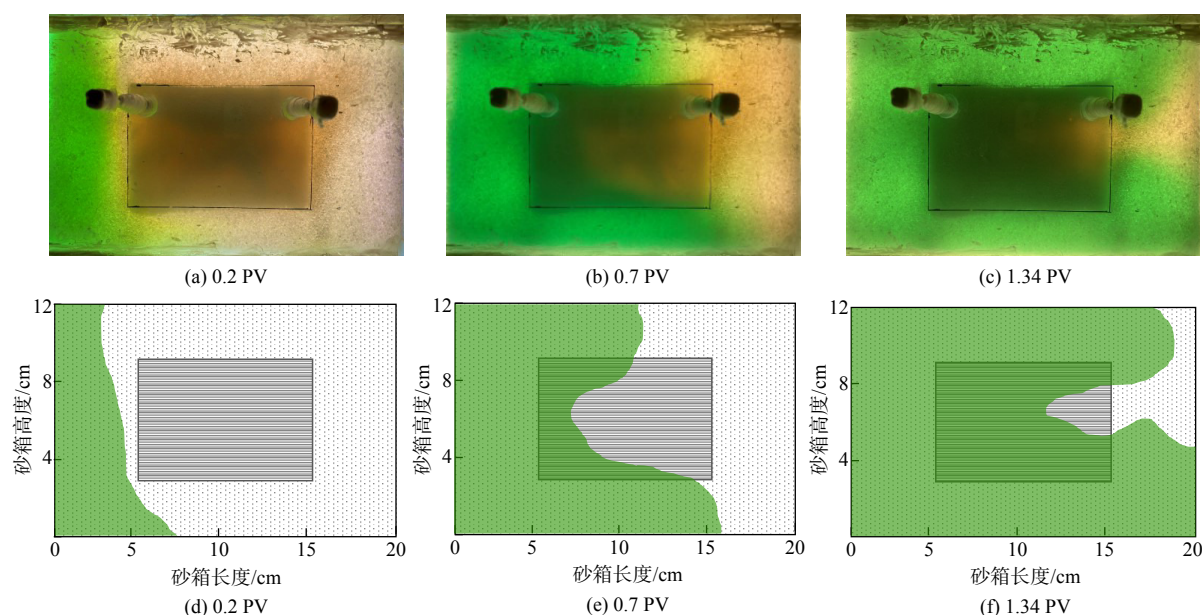


图 8 耦合体系进入砂箱的波及过程

Fig. 8 Sweep process of the xanthan gum-enhanced system into sandbox

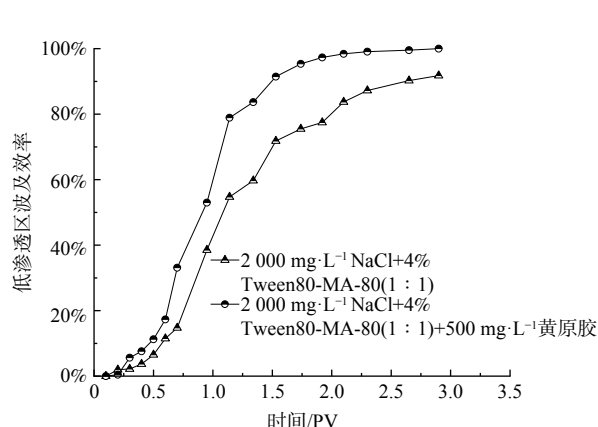


图 9 混合表面活性剂和加入黄原胶的耦合体系波及效率对比

Fig. 9 Comparison of sweep efficiency of the mixed surfactant and xanthan gum-enhanced system

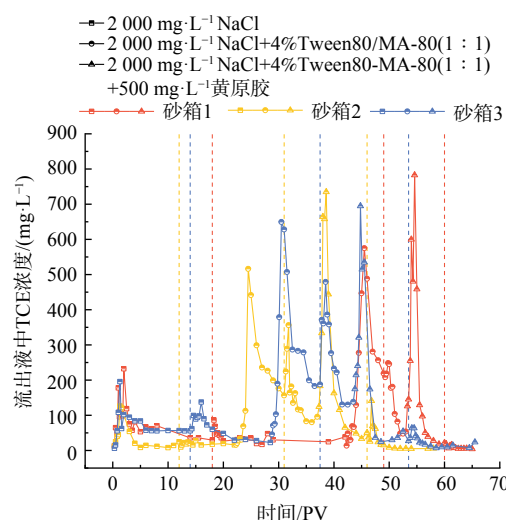


图 10 砂箱 1、2、3 流出液中 TCE 浓度变化

Fig. 10 Variation of TCE concentration in effluent from sandboxes 1, 2, and 3

增长期、下降期，最后到达稳定期。混合表面活性剂对非均质条件下低渗透区中的 TCE 有明显的增溶增流效果，冲洗过程中，TCE 的出水浓度先快速上升后随着修复时间而下降，原因是随着修复时间的增加，TCE 饱和度降低，表面活性剂不易与其接触从而使溶解相浓度降低。通入耦合体系后出水浓度峰值达到最高，砂箱 1、2、3 分别可以达到 782.845 、 734.972 、 $694.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，且去除速率和去除比例增大，验证了黄原胶的添加可以减缓修复剂的“优先流”和“绕流”现象，强化修复剂迁移进入低渗透区，一定程度上有利于低渗透区中 TCE 的去除。当 TCE 出水浓度降低、修复速率变缓时提高混合表面活性剂或耦合体系的通入速率，单位时间内进入含水层的修复剂总量增加且流速增大，可以使增流作用增强，短时间内可以提高 TCE 的去除速率，但不具有可持续性。

2.4 耦合体系对低渗透区中 TCE 的作用机理分析

在 MA-80 与 Tween80 的混合体系中, 阴离子和非离子不同疏水集团间的偶极离子吸引力会取代阴离子的静电斥力; 同时, 随着聚氧乙烯链长度的延伸, 聚氧乙烯醚基团的带电量也随之增加, 进一步增强了 MA-80 与 Tween80 中带正电的聚氧乙烯醚基团之间的吸引力, 从而有效地削弱了 MA-80 中亲水基团之间的排斥力^[30-31], 使得 M/T 混合体系的临界胶束浓度显著降低, 对 TCE 的增溶效果优于单一的 MA-80; 另一方面, MA-80 的引入会显著抑制 Tween80 在介质表面的吸附, 且 MA-80 浓度越高, 抑制作用越显著。与单一的 Tween80 溶液相比, MA-80/Tween80 混合体系中, 静电作用对胶束中表面活性剂分子的空间相互作用, 导致胶束聚集数减少, 进而促使混合胶束的尺寸减小且内核极性降低, 混合胶束表面的负电荷密度相应增加。这种负电荷的增加增强了胶束与土壤表面负电荷之间的静电斥力, 从而抑制了氢键的形成, 并降低了 Tween 80 与沙粒表面之间的静电吸引力, 最终减少了 Tween 80 在沙粒上的吸附^[18]。因此, 在修复处理的实施过程中, 通过向非离子表面活性剂中引入适当比例的阴离子表面活性剂, 可以有效降低含水层对修复剂的吸附, 实现表面活性剂修复效率的最优化。

除了促进 NAPL 相 TCE 溶解之外, 表面活性剂溶液还能显著改变 TCE 与介质间的界面性质, 增强 TCE 的流动性。通过检测不同浓度 MA-80、Tween80 及二者混合溶液中 TCE 与砂岩介质表面的接触角、TCE 与溶液间的界面张力, 来确定表面活性剂种类及浓度对 TCE 增流迁移的影响^[32], 实验结果如图 11 所示。在表面活性剂浓度均为 4% 的条件下, MA-80 溶液中 TCE-砂岩介质表面的接触角大于 Tween80 溶液中 TCE-砂岩介质表面的接触角, 而 MA-80/Tween80 混合溶液中, TCE 与介质之间的接触角正好介于二者之间。此外, 表面活性剂种类相同时, 随着表面活性剂的浓度逐渐提升, TCE 与介质间的接触角总体呈逐渐增大的趋势。根据 Young-Laplace 方程得式 (1)。

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

式中: θ 为水-DNPAL 接触角, °; 可知通过增大介质与疏水有机物之间的接触角 θ , 可以改变系统润湿性, 促进 TCE 迁移^[33-34]。而 TCE 与表面活性剂间的界面张力则呈现与接触角相反的规律, 随着表面活性剂浓度的增大, TCE 与溶液间的界面张力不断降低, 在溶液浓度均为 4% 的条件下, Tween80 溶液中 TCE 的界面张力最大, 其次是 M/T 混合溶液, 界面张力最小的是 MA-80。

可用毛细管数 N_{Ca} 来定量描述流体对含水层中 DNAPL 的增流能力, 公式如式 (2) 所示。

$$N_{Ca} = \frac{\mu \cdot u}{\sigma} \quad (2)$$

式中: μ 为流体粘度, Pa·s; u 为达西流速, m·s⁻¹; σ 为油-水两相间的界面张力, mN·m⁻¹。

根据以上公式, 降低水相溶液与疏水性有机物之间的界面张力 σ , 可以增大毛细管数 N_{Ca} , N_{Ca} 越大, 越

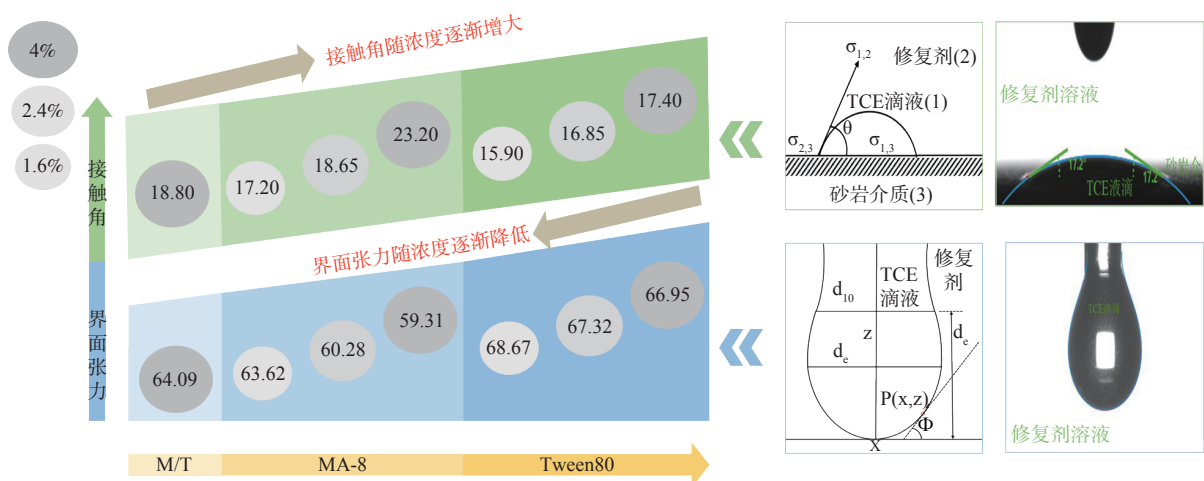


图 11 不同表面活性剂体系中 TCE 界面性质情况

Fig. 11 Interfacial properties of TCE in different surfactant systems

有利于 NAPL 相的迁移^[25,35]。因此,相较于非离子表面活性剂 Tween80,阴离子表面活性剂 MA-80 更能促进 TCE 在介质中的迁移,同时,表面活性剂浓度越高,其对 TCE 流动性的促进作用越显著。

耦合体系中的黄原胶是一种典型的剪切稀化流体,提高黄原胶溶液浓度,溶液的粘度也会相应增大,体系剪切稀化程度增加^[36]。黄原胶与表面活性剂的混合并不影响体系的剪切稀化特征,混合溶液的粘度依旧随着剪切速率的增大而逐渐降低。同时,黄原胶的浓度是影响混合溶液粘度的主导因素,表面活性剂对混合溶液粘度影响甚微。剪切稀化流体能够强化注入非均质介质中修复剂流体迁移的均匀性,减少非均质体系中的粘性指进,促进修复剂流体进入低渗透介质^[37]。同时,由于剪切稀化流体的粘度与剪切速率呈负相关关系,在低渗透区中的剪切速率通常高于高渗透区,这就使得流体在低渗透区中粘度显著低于高渗透区,相对粘度的降低有利于流体向低渗透区中流动^[38]。已有研究表明,溶液迁移均匀性的提高,不仅依赖于剪切稀化流体本身的流变特性,还受到高-低渗透介质之间渗透性差异的影响^[39]。

3 结论

1) 非均质含水层渗透系数相差越大,地下水及修复剂进入低渗透区需要克服的阻力越大,其中的 TCE 越难以去除。

2) 仅通过加快地下水流速的方法不能有效实现对低渗透区中 TCE 反向扩散的强化效果,而混合表面活性剂体系对低渗透区中的 TCE 有明显的增溶增流效果,加入黄原胶的耦合体系波及效率最高,可以进一步强化低渗透区 TCE 的反向扩散。

3) 在 MA-80/Tween80 混合体系中,提高 Tween80 的占比有利于混合体系增溶 TCE,而由于 TCE 与表面活性剂溶液间的接触角越大,界面张力越小,对 TCE 的流动越有利,所以与 Tween80 相比,MA-80 对 TCE 的增流能力更强。同时,MA-80 的混入能减少 Tween80 在介质上的吸附。

4) 针对不同的渗透系数差异性比值,不能只考虑低渗透层的渗透率和孔隙率,还需要考虑反向扩散过程中微观结构的控制机制,选择合适的增溶增流手段,以达到克服低渗透区传质难、流速慢的特点,强化低渗透区中 DNAPL 污染物反向扩散的效果。

参 考 文 献

- [1] 葛锋,张转霞,扶恒,等.我国有机污染场地现状分析及展望[J].土壤,2021,53(6):1132-1141.
- [2] 宋义正.危险化学品运输与仓储环节的环境法律制度研究[D].济南:山东大学,2017.
- [3] 席北斗,李娟,汪洋,等.京津冀地区地下水污染防治现状、问题及科技发展对策[J].环境科学研究,2019,32(1):1-9.
- [4] CHAOMENG D, KAI T W, JIE Z J, et al. Synergistic solubilization of phenanthrene using micro-nanobubbles and cationic surfactants: Universal verifying, amplifying, and strengthening the synergy[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 644: 128837.
- [5] 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.
- [6] 张国俊,孟洪,薛峰,等.TCE/PCE 的 DNAPL 污染及零价铁墙防治技术[J].环境污染治理技术与设备,2006(4):12-18.
- [7] TOMLINSON D W, RIVETT M O, WEALTHALL G P, et al. Understanding complex LNAPL sites: Illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 204(Pt 2): 748-756.
- [8] 韩慧慧.利用弱凝胶强化修复试剂在低渗透地层中的迁移研究[D].长春:吉林大学,2019.
- [9] HERON G, BIERSCHEK J, SWIFT R, et al. Thermal DNAPL source zone treatment impact on a CVOC plume[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2016, 36(1): 26-37.
- [10] CHEN F, FEI L, FUYANG H, et al. Dense nonaqueous phase liquids back diffusion controlled by biodegradation and heterogeneous sorption-desorption[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 382: 135370.
- [11] JUNXIANG S, XIAOHUI C, BO Y, et al. A comparative study of DNAPL migration and transformation in confined and unconfined groundwater systems[J]. *Water research*, 2023, 245: 120649.
- [12] 侯德义.我国工业场地地下水污染防治十大科技难题[J].环境科学研究,2022,35(9):2015-2025.
- [13] YANG M, ANNABLE M D, JAWITZ J W. Field-scale forward and back diffusion through low-permeability zones[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 202: 47-58.
- [14] C B M, EUNICE Y, JUNQI H. Strategies for managing risk due to back diffusion[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2021, 41(1): 76-98.
- [15] XIANG H D, SHI J F. Contaminant back-diffusion from layered aquitards subjected to barrier-controlled source zones[J]. *Water Research*, 2023, 238: 120021.
- [16] ENGELMANN C, HÄNDEL F, BINDER M, et al. The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems-discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 375: 233-240.

- [17] XUHUI M, RUI J, WEI X, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. *Journal of hazardous materials*, 2015, 285: 419-435.
- [18] KANG S, LIM H S, GAO Y, et al. Evaluation of ethoxylated nonionic surfactants for solubilization of chlorinated organic phases: Effects of partitioning loss and macroemulsion formation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 223: 103475.
- [19] 程洲, 徐红霞, 吴吉春, 等. 地下水中 Tween80 对 DNAPL 运移和分布的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3): 1068-1077.
- [20] 黄霄伊, 代朝猛, 游学极, 等. 地下水低渗透区重非水相液体 (DNAPL) 的增渗增移技术综述[J]. *材料导报*, 2024, 38(6): 246-253.
- [21] FLEIFEL H. Investigation of tracer-surfactant-foam processes in shallow subsurface environmental remediation: History-matching and performance prediction[D]. Louisiana: Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2020.
- [22] KANANIZADEH N, CHOKEJAROENRAT C, LI Y, 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.
- [23] ROBERT T, MARTEL R, CONRAD S H, et al. Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, 86(1-2): 3-31.
- [24] 刘艺超, 陆玥, 徐红霞, 等. 盐度对 PCE 在饱水单裂隙中运移分布及质量溶出的影响[J]. *南京大学学报 (自然科学)*, 2021, 57(3): 426-436.
- [25] COLOMBANO S, DAVARZANI H, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Comparison of thermal and chemical enhanced recovery of DNAPL in saturated porous media: 2D tank pumping experiments and two-phase flow modelling[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143958.
- [26] 乔文静, 叶淑君, 吴吉春. 非均质孔隙介质中两相流的光透法应用研究[J]. *水文地质工程地质*, 2015, 42(02): 112-119.
- [27] 刘菲, 宋光东, 代云容, 等. 一种定量二维砂箱中 DNAPL 源区质量的方法: CN202210615392.7[P]. 2023-04-07.
- [28] 章艳红, 叶淑君, 吴吉春. 光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用[J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2120-2128.
- [29] 赵勇胜, 陈震, 张佳文, 等. 有色示踪剂模拟槽实验图像分析法[J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 2018, 48(3): 846-853.
- [30] ZHENG F, GAO B, SUN Y, et al. Removal of tetrachloroethylene from homogeneous and heterogeneous porous media: Combined effects of surfactant solubilization and oxidant degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 595-603.
- [31] 王媛, 田志海, 孙馨, 等. 不同类型表面活性剂对三氯乙烯的增溶作用[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 1051-1055.
- [32] 吕瑞超, 刘红, 高久良, 等. 醇水混合冷却剂表面张力和接触角的测定[J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(3): 709-714.
- [33] NOWROUZI I, MANSHAD A K, MOHAMMADI A H. Effects of dissolved binary ionic compounds and different densities of brine on interfacial tension (IFT), wettability alteration, and contact angle in smart water and carbonated smart water injection processes in carbonate oil reservoirs[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 83-92.
- [34] OMIRBEKOV S, COLOMBANO S, ALAMOOTI A, et al. Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2023, 252: 104120.
- [35] 张婧懿. 原位微乳液对四氯乙烯污染含水层的强化冲洗修复研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [36] ZHONG L, OOSTROM M, TRUEX M J, et al. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 160-170.
- [37] HAUSWIRTH S C, MILLER C T. A comparison of physicochemical methods for the remediation of porous medium systems contaminated with tar[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 167: 44-60.
- [38] 廉静茹. 流体粘度调控下 KMnO_4 对 TCE 非均质含水层污染的强化修复机理与效能[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [39] ZHONG L, SZECSODY J, OOSTROM M, et al. Enhanced remedial amendment delivery to subsurface using shear thinning fluid and aqueous foam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 191(1): 249-257.

(责任编辑: 金曙光)

The strengthening method for trichloroethylene back diffusion from low-permeability zones

YU Chunwen¹, NING Ke², XIONG Ling³, FENG Chen¹, LIU Fei^{1,*}

1. Key Laboratory of Groundwater Conservation of Ministry of Water Resources (in preparation), China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Everbright Environmental Protection (China) Limited, Shenzhen 518000, China; 3. Sichuan Yekan Design Group Testing Co., Ltd, Chengdu 610051, China

*Corresponding author, E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

Abstract Due to the heterogeneous underground media, the back diffusion of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs) in low-permeability zones (LPZ) is the primary cause of prolonged remediation time and reduced remediation efficiency in the corresponding groundwater pollution source area. In this study, a mixed surfactant system ($2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl+4% Tween80/MA-80 (1:1)) and a xanthan gum-enhanced system were applied to a sand box contaminated with NAPL-phase trichloroethylene (TCE). These systems were combined with the light transmission method (LTM) to investigate that the effect of permeability contrast between high and low permeability media on the back diffusion of TCE, the impacts of hydrodynamic enhancement and the surfactant compounding system on the back diffusion of TCE, and the mechanism of surfactant action on TCE in low-permeability zones. The results demonstrated that a greater contrast in permeability coefficients between high and low permeability zones increased the difficulty in overcoming the characteristics of low-permeability zones, specifically the challenges of mass transfer and slow flow. Under different permeability coefficient ratios and heterogeneous conditions, surfactants exhibited different solubilization and mobilization effects on TCE in low-permeability zones. The compounding system can improve the sweep efficiency and further promote TCE back diffusion in these zones. The findings of this study could provide insights into selecting appropriate DNAPL remediation strategies in low-permeability zones in heterogeneous formations with varying permeability coefficient ratios for practical applications.

Keywords low-permeability zones; permeability coefficient ratios; back diffusion; surfactant