

试验研究

基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr(VI) 在包气带中迁移规律的研究

茅佳俊, 刘清

(中国船舶重工集团公司第七二三研究所, 江苏扬州 225001)

摘要:粉煤灰长时间存储于堆场,在风化和雨水淋滤的作用下,会释放出有毒有害的微量元素,污染堆场周边地下水。土壤吸附动力学实验表明,Cr(VI)溶液的初始浓度为0.5 mg/L时,在20 min左右可达到吸附平衡。等温吸附实验表明 Freundlich 吸附方程切合吸附动态,拟合相关系数为0.999。土柱实验表明,在灰土分界面和底部出水口处 Cr(VI)浓度随时间变化趋势均为先增大后减小,均在第16天达到最大值。利用 Hydrus-1D 软件对底部出水口处 Cr(VI)浓度进行了拟合,拟合相关系数为0.916。利用该软件预测了40 t内土柱各剖面出水口处 Cr(VI)浓度,结果表明,Cr(VI)在包气带不同深度处的迁移规律相似,但出水口越靠近底部,最大值出现的时间越晚。对 Cr(VI)运移进行一年的预测发现,Cr(VI)在第3个月25 cm深度处有最大的浓度,且该浓度超过了地下水V类水质标准。

关键词:粉煤灰;六价铬;包气带;迁移规律;Hydrus-1D 软件。

中图分类号:X752 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2019)01-0013-06

STUDY ON THE MIGRATION OF CHROMIUM(VI) IN THE VADOSE ZONE OF COAL ASH STACKING YARD BASED ON HYDRUS-1D

MAO Jia-jun, LIU Qing

(The 723 Research Institute of China Shipbuilding Industry Corp, Yangzhou 225001, China)

Abstract: Due to weathering and leaching of rain, the coal ash stored in the yard for a long time releases toxic and harmful trace elements, which may pollute surrounding groundwater. Soil adsorption kinetics experiments showed that when the initial concentration of Cr (VI) was 0.5 mg/L, the adsorption equilibrium would be achieved in about 20 min. The isothermal adsorption experiments indicated that the Freundlich model fitted the dynamic data well with a correlation coefficient of 0.999. The soil column experiments showed that the Cr (VI) concentration at the dust interface and bottom outlet increased first and then decreased, and the maximum concentration was reached at 16 days. Hydrus-1D Software was used to simulate the Cr (VI) concentrations at the bottom outlet and obtained a correlation coefficient of 0.916. The Cr (VI) concentrations in each cross-section outlet was predicted by Hydrus-1D for 40 days. The result showed that the migration process of Cr (VI) was similar at different depths of the vadose zone. It also showed, however, the closer the outlet was to the bottom, the later the maximum value appeared. Through simulating Cr (VI) migration for a period of one year, the maximum concentration was found at a depth of 25 cm in the third month, which exceeded the Class V Water Standard for groundwater.

Key words: Coal ash; Hexavalent chromium; Vadose zone; Migration; Hydrus-1D software.

收稿日期:2018-10-24

第一作者简介:茅佳俊(1989-),男,硕士研究生,主要从事环境污染治理。

粉煤灰是煤燃烧后在烟气中收捕下来的细灰,也是燃煤电厂排出的主要固体废物。由于粉煤灰具有高比表面积、多孔性和胶凝性等性能^[1],使得其在水泥、建材、农业、水处理等^[2-5]领域均有所应用。但是,国际著名环保组织绿色和平在京发布燃煤污染调查报告《煤炭的真实成本》称,对环境危害极大的粉煤灰综合利用率被夸大,目前实际只有 30%左右^[6]。粉煤灰中含有多种有毒有害元素,研究表明^[7-8],大量未被利用的粉煤灰长时间存储在堆场,在风化和雨水淋滤的作用下,会释放出有毒有害的微量元素,随水流迁移,污染堆场周边地下水。铬是粉煤灰中含量较高的一种重金属元素,主要有 Cr(III)和 Cr(VI)两种形态,其中 Cr(VI)危害较大,在地下水中含量超过 0.1 mg/L 时,就会对植物的生长产生抑制作用^[9],若含铬地下水被人类饮用,会对人体健康造成极大的危害。因此,探究 Cr(VI)在粉煤灰堆场包气带中的运移规律,是防治地下水污染和保护居民健康的必要前提。

Hydrus-1D 是由美国农业部、美国盐碱实验室等机构在 SUMATRA、WORM 及 SWMI 等模型的基础上创建发展而来,用来模拟地下滴灌土壤,水流及溶质运动的有限元计算机模型。该模型的水流状态为二维或轴对称三维等温饱和-非饱和达西水流,忽略空气对土壤水流运动的影响。水流控制方程采用修改过的 Richards 方程,溶质运移使用经典的对流-弥散方程来描述。近年来该软件主要应用于农业领域或室内试验模拟,如计算田间氮素流失及氮转化、农药迁移转化、重金属离子运移等^[10-12]。

徐州地区雨水的平均 pH 值为 5.6,故本文模拟 pH 值在 5.6 的条件下,粉煤灰的吸附及土柱实验,并根据室内实验的结果,利用 Hydrus-1D 软件对包气带中 Cr(VI)的运移进行模拟,以揭示 Cr(VI)在包气带中的运移特征,并预测长期淋滤下 Cr(VI)的迁移特征,为地下水污染管理提供一定依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 土壤

供试土壤选取了实验所取粉煤灰堆灰厂周边农田土,该农田常年种植玉米。取样时,刮去表面 0~5 cm 浮土,采集 5~20 cm 深土壤,拣去植物残体等,样品自然风干后研磨过 40 目筛,装袋储藏

备用。

1.1.2 粉煤灰

本实验取用的粉煤灰系徐州某电厂露天堆灰厂中较为干燥的部分,刮去表层 0~5 cm,防止有降尘或其他干扰物的存在,取适量粉煤灰,置于黑色塑料袋中运回,置于通风阴凉处自然风干备用。

供试土样及粉煤灰基本性质采用中国矿业大学现代分析与计算中心的 X 射线荧光光谱仪测定,结果见表 1。

表 1 实验材料化学成份及可溶性 Cr(VI)含量

材料	化学成分(wt%)								可溶性 Cr(VI)含量(mg/kg)
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	
粉煤灰	7.77	1.38	27.37	0.59	49.11	1.26	0.04	3.59	2.05
土壤	4.28	5.20	14.30	0.83	61.47	0.015	0.014	0.93	-

1.2 土壤吸附实验方法

1.2.1 吸附动力学实验

称取 20.0 g 土样 7 份分别于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 0.5 mg/L 的 Cr(VI)溶液 200 mL,用稀硝酸调节 pH 值为 5.6。灭菌后置于 25°C (± 0.1°C)恒温振荡培养箱中振荡,振荡频率为 200 (± 10) r/min。在吸附阶段分别于 10min、20min、40min、60 min、90 min、120 min、140 min 取出锥形瓶,过滤后滤液于 ICP-MS 上测试重金属含量,并用差减法计算土壤中 Cr(VI)的吸附量。

1.2.2 等温吸附实验

称取 20.0 g 土样 7 份分别于 250 ml 磨口锥形瓶中,分别加入不同浓度 (0.1mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L) 的 Cr (VI) 溶液 200 mL,pH 值均用稀硝酸调节为 5.6。灭菌后,震荡吸附,参数如上。达到吸附时间后,收集滤液于 ICP-MS 上测试重金属含量,并用差减法计算土壤中 Cr(VI)的吸附量。

1.3 土柱实验方法

土柱实验装置主体部分为有机玻璃柱,有机玻璃柱中填充实验用土,上层覆盖粉煤灰,用蠕动泵向柱中通入不同淋滤液,上端溢流孔控制定水头进水,实验设计通过改变进水方案研究不同条件下 Cr(VI)的运移规律。土柱高 100 cm,内径 8 cm,距底部 5 cm 处设有多孔板承托层,防止砂土下漏堵塞出水孔。土柱最上部填充 2 cm 的粗砂布水层,下部填充 3 cm 厚的砾石承托层,中间填充 50 cm 厚的土壤介质,保持 10 cm 高的定水头进水,在粉煤灰/土壤分界面和最底部设置两个取样

口,前 30 d 每隔两天取一次水样,第 35 d 和 40 d 再取一次水样,水样中的 Cr(VI)在 ICP-MS 仪进行测试。实验装置见图 1。土柱试验淋滤液以去离子水加硝酸配得,调节 pH 为 5.6,模拟酸性降雨条件下,粉煤灰中 Cr(VI)的迁移转化规律。

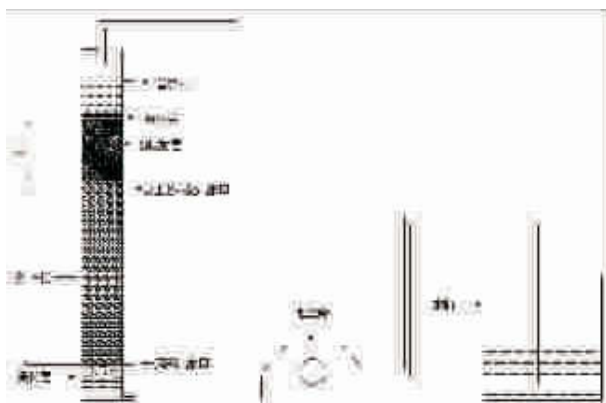


图 1 土柱实验装置

2 实验结果与讨论

2.1 土壤吸附动力学

吸附动力学实验是根据一定的吸附时间内溶液 Cr(VI)浓度的变化情况来描述土壤对 Cr(VI)的吸附特征,从而确定吸附达到吸附平衡所需要的时间,为下一步实验提供依据。根据实验结果,吸附动力学曲线如图 2。根据图 2 可以看出,土样对 Cr(VI)的吸附过程分为 2 个阶段:快速吸附阶段和吸附平衡阶段^[13]。表现为 20 min 内,随着时间的延长吸附量迅速增加,Cr(VI)能够快速到达土样颗粒的表面,迅速形成表面电荷吸附,土壤吸附的金属浓度与溶液中的金属浓度迅速达到平衡;20 min 之后,直到 120 min,溶液 Cr(VI)浓度的变化不明显,说明吸附速率与解吸速率已经接近相等,反应达到吸附平衡阶段,在这一阶段,由于金属复合体的形成,土壤表面吸附的金属扩散到土壤颗粒内部,表面沉淀的生成等因素使得土壤对重金属的吸附量持续缓慢的增加。综上所述,当 Cr(VI)溶液的初始浓度为 0.5 mg/L 时,在 20 min 左右,基本已经达到吸附平衡,其吸附率达到了 60%左右。因此,在等温吸附实验中,吸附时间确定为 20 min。

2.2 等温吸附

土壤对 Cr(VI)的吸附是一个动态平衡过程,等温吸附实验目的在于建立不同的等温吸附曲

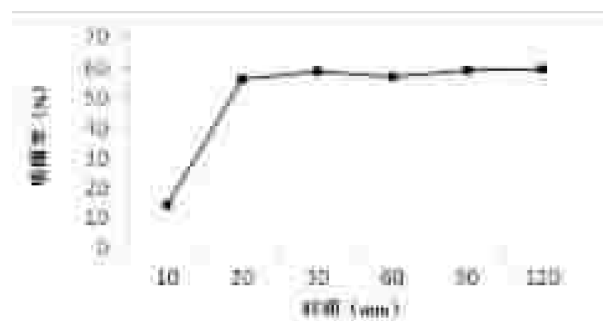


图 2 包气带土壤对 Cr(VI)的吸附动力学曲线

线,确定吸附模式,建立等温吸附方程模型,拟合吸附的整个过程。根据实验方案,所得实验结果如表 2 所示:

表 2 等温吸附实验数据

初始浓度(mg/L)	0.1	0.5	1	2	5	10
吸附后浓度(mg/L)	0.015	0.147	0.426	0.883	2.748	5.627
吸附量(μg/g)	0.85	3.53	5.74	11.17	22.52	43.73
吸附率(%)	85.00	70.60	57.40	55.85	45.04	43.73

分别用线性等温吸附方程、Langmuir 方程和 Freundlich 方程对结果进行拟合,拟合结果见图 3、4、5,并得出等温吸附方程的拟合参数,如表 3 所示。



图 3 土样对 Cr(VI)的等温吸附线性拟合曲线



图 4 土壤对 Cr(VI)的 Langmuir 等温吸附拟合曲线

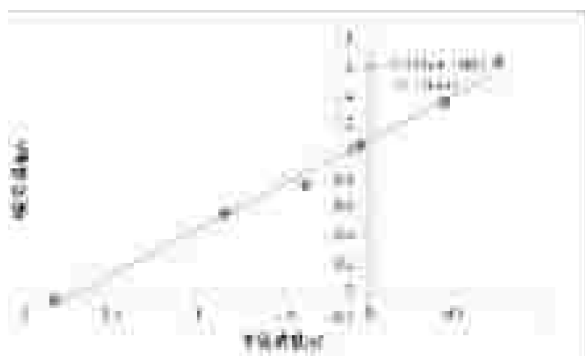


图5 土壤对 Cr(VI)的 Freundlich 等温吸附拟合曲线

表3 土样对 Cr(VI)吸附等温线拟合参数

线性等温方程			Langmuir 吸附方程			Freundlich 吸附方程		
$A=K_d C+b$			$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_m} + \frac{C}{A_m}$			$\lg A = \lg K_f + n \lg C$		
Kd	b	R ²	A _m	K _L	R ²	K _f	n	R ²
0.007	0.002	0.994	0.0625	0.3264	0.726	12.16	0.653	0.999

上述三表达式中:A:吸附量(mg/g);C:液相平衡浓度(mg/L);K_d:线性等温方程的吸附系数(L/g);K_f:Freundlich 吸附系数(L/g);K_L:Langmuir 吸附系数(L/g);n:指数项常数;A_m:最大吸附量(mg/g)。

由表3可以看出线性等温方程和 Freundlich 吸附方程对于包气带土样的吸附数据均有较好的拟合度,相关系数均达到显著水平(R²>0.9)。研究表明当土壤吸附阳离子或阴离子时, Freundlich 吸附方程要优先于 Langmuir 吸附方程^[14],本实验 Freundlich 吸附方程更切合吸附动态,拟合相关系数为 0.999,与以往的研究相符合。K_f既能体现吸附强度,也能体现吸附容量,本文所取土样的 K_f为 12.16,表明土样中所含的粘性物质较多,能大量的吸附污染物质。

2.3 土柱模拟

土柱在粉煤灰-土壤分界处、底部出水口处 Cr(VI)浓度随时间的变化见图6。由图6可知,土柱在两出水口处 Cr(VI)浓度随时间变化趋势均为先增大后减小,在 16 d 均达到最大值,其中灰土分界处最大值为 2.151,底部出水口处最大值为 1.873,这表明 Cr(VI)在土壤中的迁移速率较快,而且土壤对 Cr(VI)的吸附性能较差,土壤没有多少阻滞作用,淋滤液没有明显迁移滞后现象,实验测得土壤渗透系数为 0.87 m/d,与土柱实验结论相一致;两处出水口 Cr(VI)离子浓度在 12 d 前、20 d

后相差不大,仅在最大值出现的 16 d 前后相差较明显,且灰土分界处显著大于底部出水口处。戴树桂通过对铬在土壤中的吸附作用进行研究,结果表明 Cr(VI)在土壤中主要以阴离子形式存在,Cr(VI)进入土壤后绝大部分会游离在土壤溶液中,仅有 8.5%~36.2%被土壤胶体吸附固定,并且不同类型的土壤或粘土矿物对 Cr(VI)的吸附能力有明显的差异^[15]。Sanchez^[16]研究表明,酸性条件下不利于 Cr(VI)沉淀的生成,且酸性条件下,粉煤灰中 Fe、Al 氧化物的存在,可能改变了 Cr(VI)的吸附态^[17],导致其有着更大的浸出量。

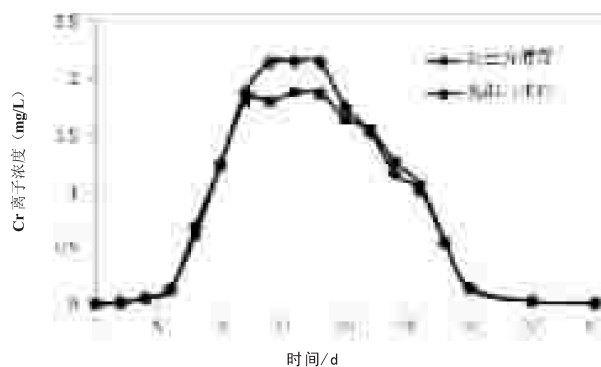


图6 土柱在灰土分界处、底部出水口处出水中 Cr 浓度

3 软件模拟与预测

3.1 软件模型

3.1.1 水分运移模型

Hydrus-1D 使用经典 Richards 方程描述一维平衡水流运动^[18],该方程式忽略热梯度作用,并假定气相作用在水分流动过程中不明显,其方程如下:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_s \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (3-1)$$

式中: θ -体积含水量, L³L⁻³;t-时间,T;h-水头,L;K-非饱和水力传导系数,LT⁻¹,由下式推导求得,

$$K = K_s \left[\frac{1 - \alpha \psi}{1 + \alpha \psi} \right]^{3/2} \left[\frac{1 - \alpha \psi}{1 + \alpha \psi} \right]^{2n} \quad (3-2)$$

式中:K_s-饱和水力传导系数,LT⁻¹;l-孔隙连通系数,一般取 0.5;α-土壤水分特征参数,L⁻¹;n-土壤水分特征指数;S_e-有效饱和度;由下式导出,

$$\theta_r = \frac{\theta_s - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3-3)$$

式中： θ_r —残留体积含水量， L^3L^{-3} ； θ_s —饱和体积含水量， L^3L^{-3} 。

3.1.2 溶质运移模型

Hydrus-1D 软件中使用经典对流-弥散方程描述一维溶质运移^[19]：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3-4)$$

式中： C 为溶质液相浓度， g/m^3 ； s 为溶质固相浓度， g/g ； D 为弥散系数， m^2/a ； q 为体积流动通量密度， m/a ； Φ 为源汇相， $g/(m^3 \cdot a)$ 。

根据 2.2 的研究结果，土壤对于 Cr(VI) 的线性拟合效果较好，则有

$$S = K_d \times C \quad (3-5)$$

式中： K_d 为分配系数，带入式 (3-4) 可得到：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3-6)$$

其中： R_d 为阻滞系数，其定义为^[20]：

$$R_d = 1 + \frac{K_d}{\theta} \quad (3-7)$$

本研究中忽略了源汇相，则 $\Phi=0$ ，最后方程可简化为：

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3-8)$$

3.2 参数的确定

3.2.1 水分运移参数的确定

利用 Hydrus-1D 软件中的神经网络预测功能获得包气带的水分运移参数，见表 4。

表 4 包气带水分运移参数

a (土壤水分特征参数, L^{-2})	n (土壤水分特征指数)	θ_r (残留体积含水量, L^3L^{-3})	θ_s (饱和体积含水量, L^3L^{-3})	K_s (饱和水力传导系数, $L T^{-1}$)
0.02	1.41	0.067	0.45	10.8

在模拟过程中，忽略根系吸水及蒸发等作用。由于本研究模拟连续长期入渗的情况，故选定水头边界为水流上边界条件，根据实验方案，顶部水头为 0.1 m，整个土壤剖面初始压力水头为 -1 m，

由于在土柱模拟的一维垂向流的连续入渗过程中，水流运动会在较短时间内达到稳定状态，故初始条件的设定不会对最终结果产生很大影响^[21]。研究中相对缺乏地下水水位的变化资料，故本次模拟忽略地下水水位变化对水流及溶质运移的影响，选择自由排水边界作为下边界条件。

3.2.2 弥散系数 D 的确定

对流-弥散方程中的弥散系数 D 可根据“三点公式”^[22] (饱和土壤的溶质迁移纵向弥散系数近似解)得到：

$$D = \frac{q^2}{8(C_2 - C_1)} (t_{0.16} - t_{0.84}) \quad (3-9)$$

式中： $t_{0.16}$ 、 $t_{0.5}$ 、 $t_{0.84}$ 分别为 C_t/C_{max} 到达 0.16、0.5、0.84 时的时间点， $t_{0.16}$ 、 $t_{0.5}$ 、 $t_{0.84}$ 三点的值可通过内插法获得。

$$\mu = \frac{E}{C_{max}} \quad (3-10)$$

根据柱 1 和柱 2 下端出水口的出水浓度进行计算，结果如表 5。

表 5 参数 μ 及 D 的求解结果

	$t_{0.16}(d)$	$t_{0.5}(d)$	$t_{0.84}(d)$	μ (孔隙水流速, m/d)	D (弥散系数, m^2/d)
土柱	6.7	9.1	11.2	0.055	0.0008

3.3 模型的预测与应用

3.3.1 模型预测效果评估

利用 HYDRUS 软件对 50 cm 处 Cr(VI) 的浓度进行拟合，结果见图 7。

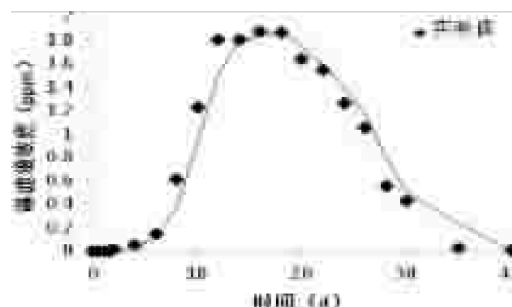


图 7 土柱的 50 cm 处 Cr 拟合值与实测值对比

HYDRUS 还可以提供模型拟合值与实测值的相关系数，土柱的相关系数为 0.916，说明该模型能够较好地模拟包气带中 Cr(VI) 的运移特征，可为 Cr(VI) 在地下水中的运移预测提供一定的依据。

3.3.2 观测点的预测

在 HYDRUS 的土壤剖面-图形编辑的模块中,可以对土壤介质的层数及剖面离散度进行相关编辑,并且可以根据实验需要设置相应的观测点,在最后的模拟结果中,会给出观测点的预测值。本实验在该模块中设置了 10 cm、20 cm、30 cm、40 cm 四个观测点,其预测结果如图 8。

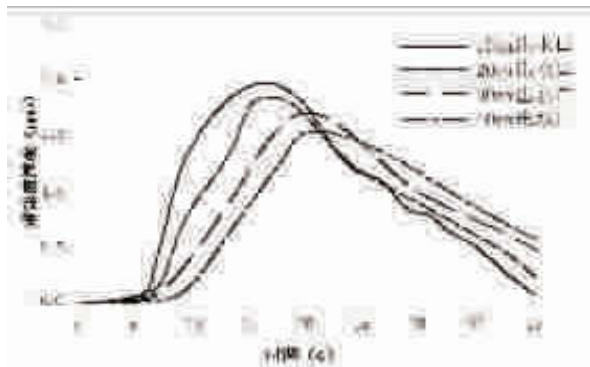


图 8 土柱的模型预测值

由图 8 可以看出,土柱预测值的浸出趋势基本一致,这主要与土壤及水分系数有关。不同观测点最大值出现的规律,均是出水口越往下,则最大值出现的时间越靠后,且最大值均有一定程度的降低,表明土壤对 Cr(VI)具有一定的吸附性。

HYDRUS 中设置预测时间,在运行结果中给出土壤剖面的预测浓度值。本论文设置 1 年的预测期,并分 4 个时间给出预测结果,分别是 3 个月、6 个月、9 个月、12 个月,见图 9。

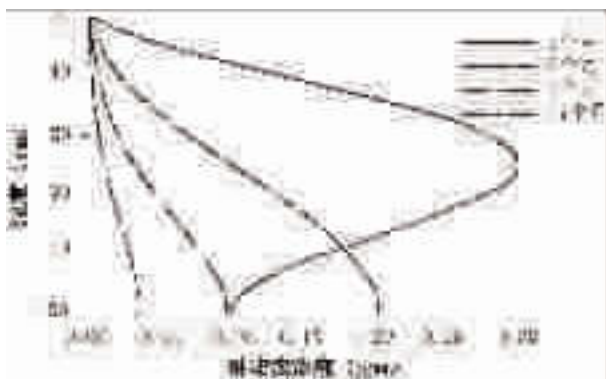


图 9 土柱长期预测浓度土壤剖面

图 9 中显示了 50 cm 的土柱剖面在不同时刻的浓度变化值,其中 3 个月,25 cm 处的 Cr(VI)浓度达到最大值,为 0.3 mg/L,超过了地下水水质的 V 类标准,达不到饮用标准,因此会对地下水水质造成一定的危害,在第 9 个月时,最大值接近

0.1 mg/L,达到 V 类标准。一年后,Cr(VI)的浓度已经小于地下水水质的 III 类标准,可以作为集中式生活饮用水水源及工、农业用水。

4 结论

土壤吸附动力学实验表明:当 pH 为 5.6,Cr(VI)溶液的初始浓度为 0.5 mg/L 时,在 20 min 左右可达到吸附平衡,吸附率达到 60%。等温吸附实验结果拟合发现,Freundlich 吸附方程更切合吸附动态,拟合相关系数为 0.999,所取土样的 Freundlich 吸附系数 Kf 为 12.16,表明土样中所含的粘性物质较多,能大量的吸附污染物质。土柱实验表明,在灰土分界面和底部出水口处 Cr(VI)浓度随时间变化趋势均为先增大后减小,均在第 16 天达到最大值;Cr(VI)在土壤中迁移速率较快,土壤对其吸附量较少,因此,在研究区需要尽快对粉煤灰堆场进行防渗处理,避免粉煤灰中更多 Cr(VI)进入地下水中。

根据土柱模拟实验,求得弥散系数 $D=0.0008$ 和孔隙水流速 $\mu=0.055$,在 HYDRUS 软件中输入各参数,得到底部出水口出水浓度的拟合值,将实测值与拟合值进行对比,得到相关系数为 0.916,表明软件中各参数的选取能较好的对土柱实验进行拟合。利用该软件进行了 40 天剖面出水浓度的预测,结果表明,Cr(VI)在包气带不同深度处的迁移规律相似,但是最大值出现区间不一致,出水口越靠近底部,最大值出现的时间越晚。本实验还在边界浓度不增加的情况下,预测了一年期间的各出水口 Cr(VI)浓度,分别在 3 个月、6 个月、9 个月、12 个月 4 个时间给出预测结果。根据预测结果发现:地下水中 Cr(VI)的浓度会逐渐减少,其中在第 3 个月 25cm 深度处会出现最大值,且超出地下水 V 类标准,严重污染地下水水质。一年后,各预测点 Cr(VI)的浓度已经小于地下水水质的 III 类标准,可以作为集中式生活饮用水水源及工、农业用水。

参考文献

- [1]王福元,吴正严.粉煤灰综合利用手册(第二版)[M].北京:中国电力出版社,2004,63.
- [2]王先进,华数君,等.碱高钙粉煤灰特种水泥的研究与应用[J].硅酸盐建筑制品,1994(1):32-35.
- [3]郭蕙蔚,陈海燕.高钙粉煤灰作填充材料研究[J].中国市政工程,

(下转第 25 页)