

特殊环境条件下复合重金属污染固化 土中离子迁移特性分析

邵 俐, 张 颖

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 运用有限元软件建立二维轴对称分析模型, 研究了重金属离子 (Cu^{2+} , Cd^{2+}) 在土壤中的迁移扩散规律, 对比了单一重金属离子 (Cu^{2+}) 和复合重金属 (Cu-Cd) 的迁移特性, 分析了固化前后重金属的扩散规律, 并考虑了温度和干湿作用的影响。结果表明: 复合重金属在渗透过程中的迁移半径大于单一重金属离子的迁移半径; 固化后的污染土对于重金属离子的扩散速率有着良好的控制作用, 固化作用对单一重金属离子扩散的影响更为明显。环境温度对于重金属离子的扩散速率和范围呈现出正相关的影响; 干湿循环作用下重金属离子的扩散范围明显增大。

关键词: 重金属离子; 迁移扩散; 渗透; 有限元法; 固化

中图分类号: X 53 **文献标志码:** A

Analysis on the ion migration characteristics in solidified soil contaminated by complex heavy metals under special environmental conditions

SHAO Li, ZHANG Ying

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A two-dimensional axisymmetric analysis model was established by using the finite element method. The migration and diffusion of heavy metal ions (Cu^{2+} , Cd^{2+}) in soil were studied. The migration characteristics of single heavy metal ions (Cu^{2+}) and composite heavy metals (Cu-Cd) were compared. The diffusion of heavy metals before and after solidification were analyzed, and the influences of temperature and dry-wet interaction were considered. The results show that the migration radius of composite heavy metals is larger than that of single heavy metal ions in the infiltration process. The solidified contaminated soil has a good control on the diffusion rate of heavy metal ions, and the effect of solidification on the diffusion of single heavy metal ions is more obvious. The environmental temperature has a positive correlation effect on the diffusion rate and range of heavy metal ions, and the diffusion range of heavy metal ions increases significantly under wet and dry cycles.

Keywords: heavy metal ion; migration and diffusion; permeation; finite element method; solidification

随着我国社会经济的不断发展和城市建设步伐的加快，许多工业厂房由城市向外搬迁，遗留的重金属污染场地成为严重的环境问题。重金属污染场地严重威胁周边生态环境与城市居民的身体健康，必须对污染场地进行治理和修复，实现污染场地再利用和现代城市可持续发展^[1-2]。固化技术作为一种有效治理与修复重金属污染土壤的方法，已被广泛运用于实际生活中。

重金属在土壤环境中的迁移形式是多种多样的，通常是多种形式同时或交替发生，并且受重金属本身的性质、不同重金属离子间的相互作用、外界环境条件及土壤物理化学性质等多种因素的影响^[3-4]。由于重金属迁移的长期性和复杂性，仅仅依靠单纯的实验研究很难阐述其规律性，利用数值模拟可以较好地反映在多种因素影响下重金属的迁移规律。

近年来，越来越多的国内外学者运用数值模拟方法研究重金属的迁移规律。孙军娜等^[5]采用系统模型研究重金属的动态变化规律，运用美国碱土实验室研制的软件 CXTFIT2.1 进行模拟，探讨不同孔隙和不同 pH 下 Cu、Pb、Zn、Cd 的迁移机理，分析单一因素变化下重金属的动态变化迁移规律。Witteveen 等^[6]通过改变氯化钠浓度来改变渗透吸力以作为控制变量，利用 ACMEG-C 模型建立了弹塑性耦合模型，模拟了重金属迁移路径，通过实验验证了模型的科学性。窦明等^[7]运用一维重金属迁移模型，对比了重金属镉离子在迁移过程中存在的不同形态的改变，得出了重金属镉离子在泥沙中迁移的半经验公式。郝芳华等^[8]借助 HYDRUS-1D 软件对污染物氮进行迁移模拟分析，对不同灌溉强度、不同表施浓度进行研究，探讨了各种影响因素下土壤氮元素的迁移转化规律。林青等^[9]运用 HYDRUS-1D 软件对 Cu、Pd、Zn、Pb 这 4 种常见重金属迁移的动态过程进行了数值模拟。Fox 等^[10]介绍了多孔介质中耦合固结和污染物迁移的实验和数值研究，使用 CST2 计算模型进行数值模拟，该模型考虑了应变固结过程中的对流、扩散和吸附。王宇等^[11]运用 Geostudio 岩土有限元软件建立了二场耦合的数值模型，模拟了重金属铬在防屋幕墙中的迁移特性。徐志成等^[12]运用 GMS 模拟软件中的 MODFLOW 和 MT3DMS 模块，针对锌污染物进行了模拟，研究其在地下水中的迁移规律，边界条件主要是基于已有的调查

数据，其中，重点考虑了对流弥散作用。此外，杜盼晓等^[13]基于 COMSOL 软件模拟了 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的对流弥散过程。

本文运用有限元数值模拟的方法研究重金属铜离子、镉离子、复合重金属 Cu-Cd 在土壤中的迁移扩散规律，探讨了固化剂固化污染土对重金属扩散的影响，对比了单一重金属和复合重金属的扩散规律，模拟了在不同环境温度和干湿循环作用下重金属的迁移扩散规律。

1 有限元模型建立

采用二维轴对称模型，以土柱为污染源，分析重金属离子在渗流作用下的迁移扩散。

1.1 几何模型与边界条件

利用对称性建立几何模型，如图 1 所示。污染土柱位于模型中心处，周围土体为砂土。根据对称性，模型宽度为 0.25 m，高度为 0.5 m。土柱尺寸为实际渗透实验中的尺寸，高为 0.1 m，直径为 0.05 m。将几何模型简化为二维轴对称模型，其中，模型左侧为对称轴，其余各边界设置为重金属离子可随流体自由流动传递的边界，观察不同时间下重金属离子的运移扩散的变化。

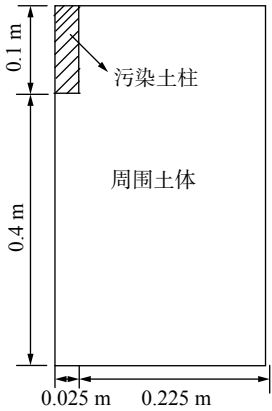


图 1 有限元模型
Fig.1 Finite element model

1.2 材料参数

选用重金属铜、镉作为迁移对象，在实际模拟中忽略渗透初期渗透液与固化污染土柱的反应。

周围土体参数来自文献^[14]，如表 1 所示， n 为土体孔隙率， c 为重金属离子的初始质量浓度， a_L 为纵向弥散度， a_T 为横向弥散度， D 为扩散系数， k 为渗透系数， R_d 为阻滞因子， K_d 为土体线性吸附系数。

表 1 材料模型参数
Tab.1 Material model parameter

参 数	土柱		周围土体
	Cu	Cd	
n	0.384	0.384	0.75
$c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.48	0.15	0
a_L/cm	1.36	1.46	100
a_T/cm	0.136	0.146	10
$D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2×10^{-10}	2×10^{-10}	2×10^{-10}
$k/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	4.0×10^{-4}
R_d	1.19	2.11	5.6
$K_d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.07	0.41	0.83

1.3 有限元网格的划分

网格划分可以选择瞬态求解器中瞬态自适应网格细化, 预定义为极端细化状态, 最大单元尺寸 0.01 m, 最小单元尺寸 0.000 03 m。对污染土柱部分进行网格细化, 网格剖分如图 2 所示。纵观网格的分布规律, 上部边界为计算边界, 存在浓度值, 下部浓度值初始状态为 0, 网格分布较为合理、均匀。

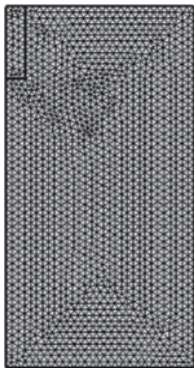


图 2 有限元网格
Fig.2 Finite element mesh

1.4 模拟过程

在渗流模拟中, 采用 20 kPa 的渗透压, 入渗时周围土体中的重金属浓度为 0, 进入土体后通过渗透作用在土体中扩散, 污染土中的重金属迁移到周围土壤中, 假定渗流速度恒定, 渗透系数取实验测得的最大值。

污染土柱自身在养护和入渗过程中存在包裹重金属的物理及化学反应, 有限元的耦合模拟过程中忽略了此反应, 故取实验中渗出浓度最大值作为模拟中污染土柱的渗出初始浓度值。

2 计算结果与分析

2.1 单一重金属的迁移扩散

考虑渗透天数从 0~500 d 时重金属离子 Cu^{2+} 在土体中的迁移扩散状态。图 3 给出了 Cu^{2+} 在周围土体中的扩散半径 r 随渗透时间 t 的变化规律。

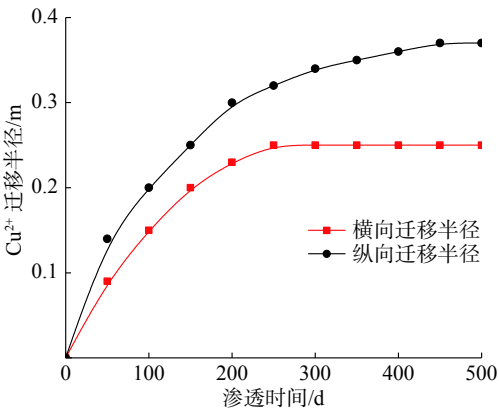


图 3 重金属离子迁移半径与渗透时间关系曲线
Fig.3 Comparison of r - t curves

从图 3 及图 4 中可以看出, 铜离子在渗透 0~150 d 中, 纵向半径与横向半径均呈现出明显的增长, 纵向迁移半径由 0 增长至 0.25 m, 横向迁移半

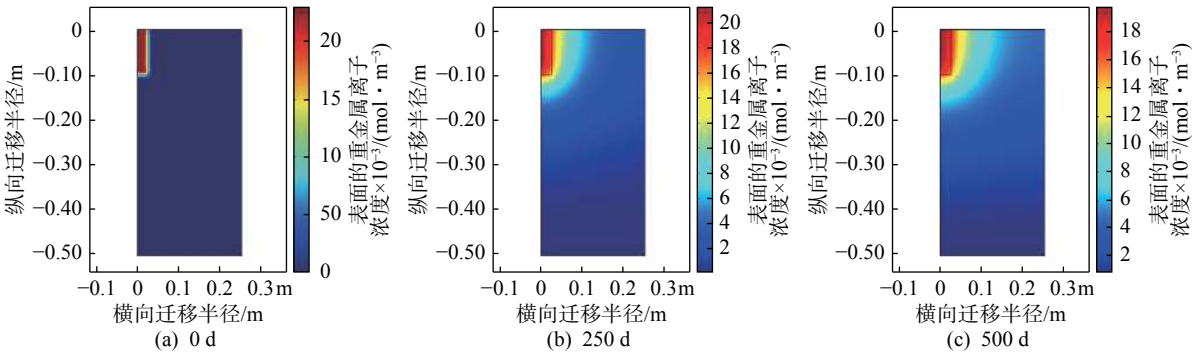


图 4 重金属离子迁移图
Fig.4 Migration diagram of heavy metal ions

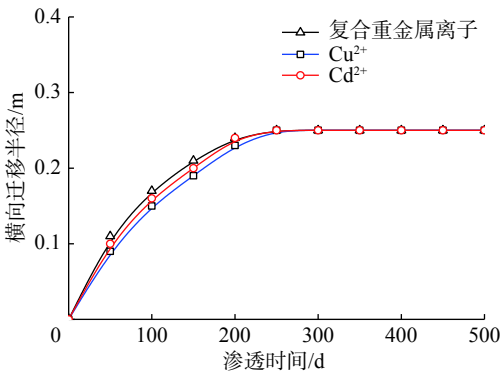
径由 0 扩散至 0.20 m。同时，纵向迁移半径的扩散速率呈现出较快的增长趋势。在渗透 150~300 d 中，横向迁移半径的增长逐渐趋于平缓，在 300 d 左右时，重金属已污染至土体的整个横截面。

纵向迁移半径在渗透 150 d 后，增长速率也放缓，从 0.25 m 增长至 0.37 m，增长了约 48%。分析可知，重金属离子在渗透初期都表现出较强的扩散性，随着渗透时间的不断增加，重金属离子的扩散半径的增量逐渐减小，说明重金属离子在土体中的渗透扩散是一个漫长的过程。

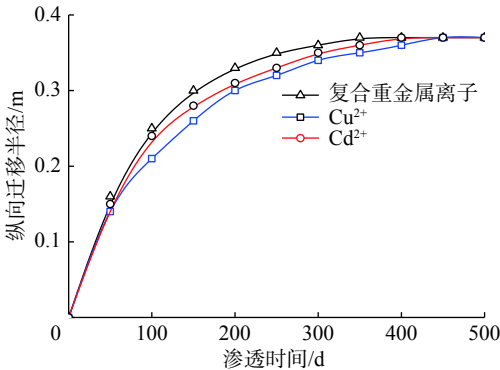
2.2 复合重金属离子对迁移半径的影响

重金属污染土可以分为单一重金属污染土和复合重金属污染土，复合重金属污染土具有污染组分复杂、修复难度高、污染浓度大及迁移范围广等特点，故研究多种复合重金属在污染土中的迁移扩散具有十分重要的实践意义^[15]。选取铜离子与镉离子为研究对象，探讨两种离子在土体中共同存在时的迁移扩散规律，并与单一的重金属 Cu²⁺ 的迁移规律作比较。

图 5 给出了复合重金属迁移半径与单一重金



(a) 重金属离子横向迁移半径



(b) 重金属离子纵向迁移半径

图 5 复合重金属离子迁移半径与渗透时间关系曲线

Fig. 5 Comparison of r - t curves of composite heavy metal ions

属迁移半径的分析图。由图 5(a)和 5(b)可知，两种重金属共同存在时的迁移半径大于单一重金属离子的迁移半径。在分析横向迁移半径时，复合重金属的迁移半径在渗透 50 d 时，较铜离子、镉离子单独存在时分别大约 0.04 m，0.01 m，幅度为 30.7%，7.70%。在渗透 200 d 时，复合重金属和镉离子同时扩散至整个横截面。反观纵向渗透半径时，复合重金属的渗透半径较单一重金属的渗透半径存在明显的差异，在渗透初期(50 d)时，复合重金属离子的迁移半径与镉离子的较为接近，约为 0.19 m，高出铜离子的迁移半径约 0.04 m。复合重金属扩散半径在渗透 300 d 时达到最终值，为 0.37 m；铜离子与镉离子在渗透 400 d 时，渗透半径达到稳定值，为 0.37 m，与复合重金属保持一致。

因此，在分析复合重金属离子的迁移扩散时，复合重金属离子的迁移规律与单一重金属单独存在时的规律基本相同，但复合重金属离子在渗透初期的渗透半径明显大于单一重金属离子作用时的渗透半径，不过两者的渗透半径最终保持一致。

2.3 污染土固化前后重金属的迁移特性对比

固化技术是指用固化剂将污染土壤转化为固态形式，使之处于稳定状态，抑制重金属的扩散与释放。固化技术具有费用低廉、现场操作简便、适用范围广及处理效果较好等优点，现已广泛用于实际生活^[16]。故本文选取单一重金属离子 Cu²⁺和复合重金属 Cu-Cd 为对象，对比研究污染土固化前后重金属的迁移特性。

2.3.1 单一重金属污染土固化前后迁移特性分析

选取重金属离子 Cu²⁺作为研究对象，便于对比分析。图 6 对比了污染土固化前和固化后的 Cu²⁺ 渗透半径随渗透时间的变化规律。由图 6(a)、6(c)可知，固化前的污染土中重金属迁移规律与固化后的迁移规律大体上呈现出一致性，在渗透初期，固化前的横向迁移速率明显快于固化后的迁移速率，两者迁移半径的差值基本稳定在 0.04 m，但在渗透 200 d 后，两者的迁移半径差异逐渐减小，并在最终几乎同时扩散至模型的横截面边缘处；Cu²⁺纵向迁移半径图表明，固化对于污染土中重金属离子的扩散有着良好的抑制作用，在整个渗透过程中固化后的迁移半径始终小于固化前的迁移半径，两者最大差值为 0.03 m，在渗透 350 d

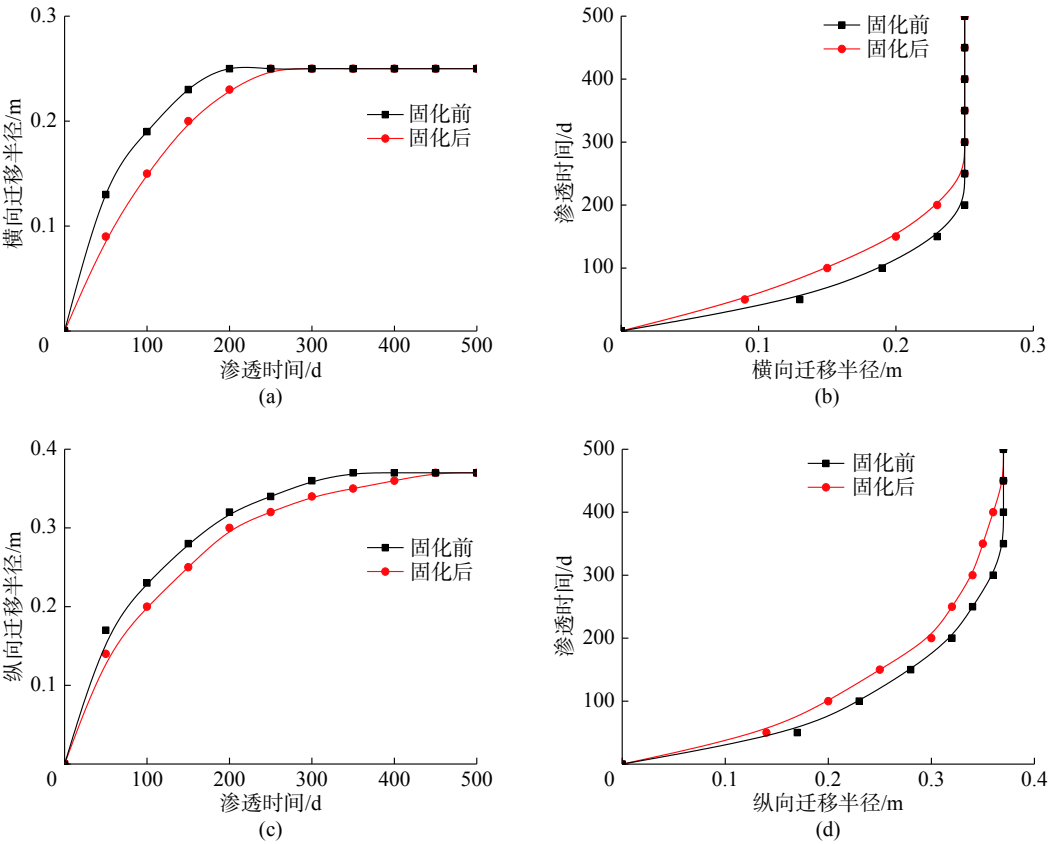


图 6 固化前后 Cu^{2+} 的迁移半径对比图

Fig.6 Comparison of r - t curves of Cu^{2+} before and after solidification

左右时, 未固化的重金属离子的迁移速率变缓, 最终渗透半径为 0.37 m, 与固化后的渗透半径保持一致。

观察图 6(b)和 6(d)可以发现, 重金属离子达到相同的渗透半径时, 固化前的污染土所需的渗透时间较短, 这是由于污染土的固化一定程度上限制了重金属离子的扩散, 两者的差距表现出先缓慢增大, 后保持不变(横向迁移时, 固化前、后重金属离子达到相同的迁移半径所需的渗透时间相差 50 d, 纵向迁移时, 固化前、后重金属离子达到相同的迁移半径所需的渗透时间相差 30 d), 最终呈现出相同的状态。说明污染土的固化对于重金属离子的迁移扩散有一定的限制作用, 但随着渗透时间的推移, 这种限制作用渐渐地被削弱, 最终达到与未固化时的状态相同。

2.3.2 复合重金属污染土固化前后迁移特性分析

选取复合重金属 Cu-Cd 作为研究对象。图 7 比较了污染土固化前和固化后的复合重金属渗透半径随渗透时间的变化规律。分析可知, 复合重金属的固化前后的迁移规律与单一重金属的固化

前后的较为相似, 只是在数值上略有不同。由图 7 可知, 未固化的污染土的复合重金属离子的渗透速率明显快于固化后的渗透速率, 并且较先达到扩散的稳定状态。与此同时, 两者的最终渗透范围无论在纵向还是在横向都表现出一致性, 分别为 0.25 m 和 0.37 m。值得注意的是, 复合重金属离子的固化前后对比的差值较单一重金属的差值小, 观察图 7(a)可以发现, 固化前后的差值稳定在 0.02 m, 而从图 7(c)中可知, 固化前后的差值最大为 0.04 m, 但随着时间的增长, 差距逐渐减小, 直至保持一致。这是因为复合重金属组成成分较为复杂, 修复比较困难, 导致固化剂修复效果不明显, 两者的差值减小。

对于复合重金属离子, 通过图 7(b)和 7(d)可知, 复合重金属离子的迁移规律与铜离子的迁移规律类似, 只是在数值上有差异。同时, 复合重金属达到相同的迁移半径时, 所需渗透时间的差异比单一重金属的略小, 横向、纵向分别约为 20 d, 40 d。不难发现的是, 固化前后的复合重金属离子的横向迁移达到相同的扩散范围时对应的渗透时

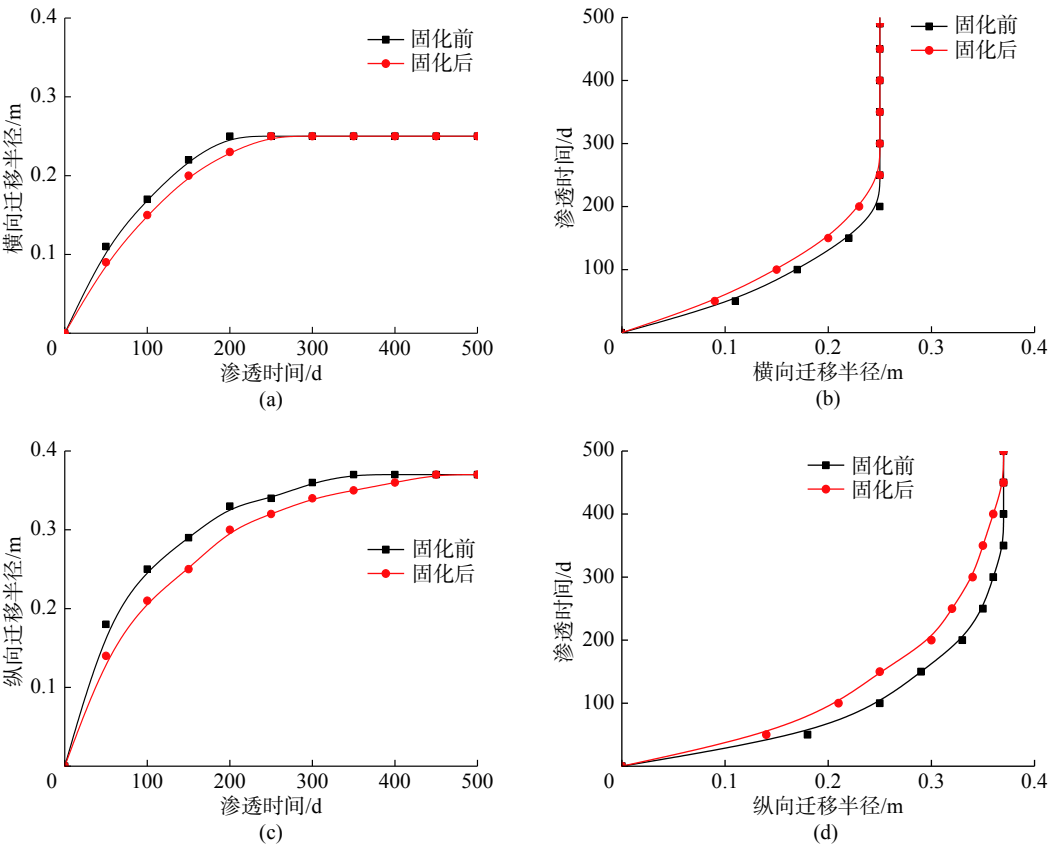


图 7 固化前后复合重金属的迁移半径对比图

Fig.7 Comparison of r - t curves composite heavy metal ions before and after solidification

间的差距明显比纵向迁移的小得多，接近 50%，这一方面是由于模型的尺寸所决定，另一方面复合重金属本身的扩散特性也有一定影响。

综上，随着渗透时间的推移，固化前的重金属离子最终的渗透半径与固化后的相同，主要是因为固化与否，重金属离子都会从浓度高的污染土柱中向浓度低的周围土体扩散。因此，污染土的固化对于控制重金属离子的渗透速率具有一定效果，但对于重金属离子的渗透半径影响不大。

2.4 环境温度对重金属迁移特性分析

为了模拟真实环境下污染土中重金属离子的迁移规律，选取环境温度为 0~40 ℃，分析重金属 Cu^{2+} 的迁移范围随渗透时间的迁移特性。图 8 给出了不同温度条件下铜离子的迁移半径，可以看出，无论在何种温度时，铜离子的迁移半径都随着渗透时间的推移而增大，同时随着温度的不断升高，重金属离子迁移速率逐渐加快。

对于横向迁移半径而言，温度越高，重金属离子扩散至模型横向边缘所需的渗透时间越短。当温度为 0 ℃ 时，达到稳定的扩散半径时对应的

渗透时间为 350 d；温度为 10 ℃ 时，对应的渗透时间为 300 d 左右；随着温度达到 30~40 ℃ 时，对应的渗透时间缩短为 200 d。对比环境温度为 0 ℃ 与 40 ℃ 时，扩散半径达到稳定时所对应的渗透时间从 350 d 减小至 200 d，减小幅度为 42.8%。

观察图 8(b) 可以发现，纵向迁移规律与横向迁移规律较为相似，但由于模型的纵向长度较长，温度对纵向迁移半径的影响较为显著。与此同时，重金属离子的纵向迁移半径达到稳定时所需的渗透时间大致相同，皆在 450 d 左右。值得注意的是，当温度升至 40 ℃ 时，纵向迁移半径在渗透 500 d 后仍存在着较为明显的增长，迁移半径为 0.45 m，较 0 ℃ 时增长了 0.14 m，增长幅度达到 31%。在不同环境温度条件下，重金属铜离子的横向迁移半径最终达到相同值，但在纵向的迁移中，最终的扩散半径随着温度的升高逐渐升高。这是由于伴随着环境温度的升高，重金属离子的扩散速率表现出正相关的增长，在相同的渗透时间里，温度越高，渗透范围越广。

环境温度对于重金属离子在土体中的迁移存

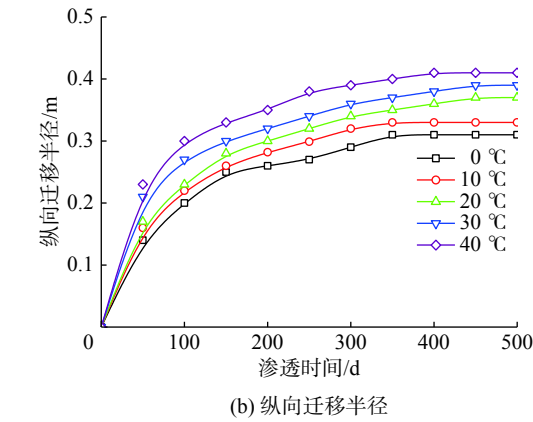
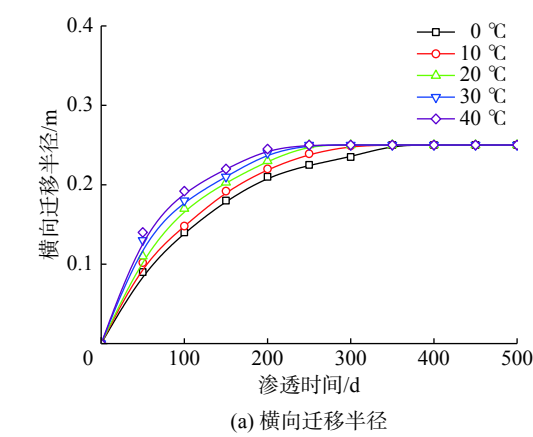


图8 不同环境温度下Cu²⁺迁移范围图

Fig. 8 Comparison of $r\sim t$ curves of Cu^{2+} at different environmental temperature

在较大的影响, 温度升高时, 重金属离子在土体中的迁移速率和迁移范围都表现出明显的增长。因此, 在进行污染土中重金属离子迁移分析中, 必须考虑所处的环境温度。

2.5 干湿循环作用时重金属迁移特性分析

我国大部分地区存在雨季, 因此, 分析干湿循环作用下的重金属迁移特性具有十分重要的实践意义。对于干湿循环的模拟, 采用改变重金属离子在土体中的扩散系数进行模拟, 在湿润环境下的扩散系数为干燥状态下放大 100 倍, 干湿循环为干燥状态 24 h, 湿润状态 24 h, 如此反复循环。

图 9 给出了干湿循环作用下铜离子的迁移规律。与未采用干湿循环作用时相比, 干湿循环作用时明显提高了重金属离子的迁移速率, 在渗透初期表现得更为明显。同时, 当干湿循环作用时, 重金属铜离子的渗透范围也有显著的扩大。由图 9(b)可知, 采用干湿循环与未采用干湿循环的铜离子最终的纵向渗透半径分别为 0.37 m, 0.42 m。

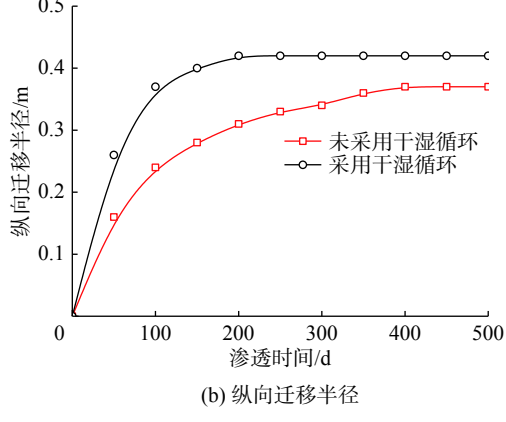
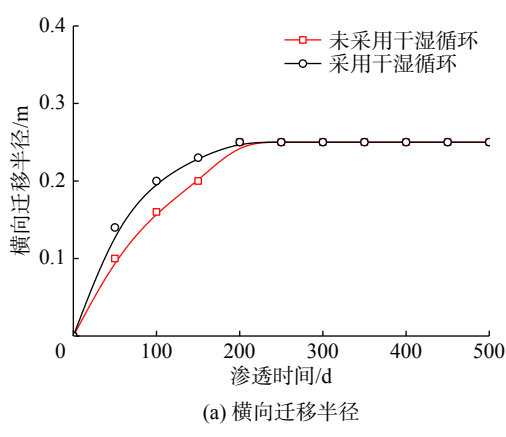


图9 干湿循环作用下Cu²⁺迁移范围图

Fig. 9 Comparison of $r\sim t$ curves of Cu^{2+} under dry-wet cycles

值得注意的是, 采用干湿循环时, 铜离子在纵向迁移范围内达到稳定状态时需要的渗透时间为 200 d, 较未采用干湿循环时的渗透时间减少了 200 d 左右, 减少幅度高达 50%, 表明干湿循环对重金属离子的迁移速率的影响较大。在模拟干湿循环作用下重金属铜离子的扩散范围时, 重金属铜离子的横向迁移半径在渗透 230 d 左右达到 0.25 m(模型的右边界), 但在纵向的迁移中, 采用干湿循环的迁移半径在渗透 500 d 时明显高于未采用干湿循环的迁移半径。分析可知, 主要是由于干湿循环中的湿润状态下重金属离子的扩散系数较大, 重金属离子的扩散在一定程度上得到增强。

3 结 论

a. 重金属离子的迁移速率在渗透 50 d 后表现出显著的放缓, 表明重金属离子在土体中的扩散是一个漫长的过程, 原因在于重金属浓度降低, 在迁移扩散过程中逐渐分散。

b. 复合重金属在渗透过程中的迁移半径略大于单一重金属离子的迁移半径，但最终迁移半径没有差别，复合重金属离子的扩散规律与单一重金属离子基本一致；

c. 污染土的固化可以抑制重金属离子的扩散速率，对于控制重金属离子的迁移扩散具有良好的作用。对比单一重金属和复合重金属，污染土固化作用对单一重金属的扩散影响更大，效果更明显，原因在于复合重金属污染组分复杂，更难以控制。

d. 重金属离子在土体中的扩散速率和扩散范围都随温度的升高而存在明显的增长；干湿循环作用下的重金属离子的扩散范围明显增大。研究温度和干湿循环作用下重金属的迁移扩散具有较大意义。

参考文献：

[1] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. *岩土力学*, 2011, 32(3): 715-721.

[2] 刘兆鹏, 杜延军, 蒋宁俊, 等. 基于半动态淋滤试验的水泥固化铅污染黏土溶出特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(12): 2212-2218.

[3] 李法虎. 土壤物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[4] RABIDEAU A, KHANDELWAL A. Boundary conditions for modeling transport in vertical barriers[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, 124(11): 1135-1139.

[5] 孙军娜, 徐绍辉. Cu/Pb/Zn/Cd 在石英砂中的迁移实验及模拟[J]. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1101-1109.

[6] WITTEVEEN P J, FERRARI A, LALLOUI L. An

experimental and constitutive investigation on the chemo-mechanical behaviour of a clay[J]. *Géotechnique*, 2013, 63(3): 244-255.

[7] 窦明, 马军霞, 谢平, 等. 河流重金属污染物迁移转化的数值模拟[J]. *水电能源科学*, 2007, 25(3): 22-25.

[8] 郝芳华, 孙雯, 曾阿妍, 等. HYDRUS-1D 模型对河套灌区不同灌施情景下氮素迁移的模拟[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(5): 853-858.

[9] 林青, 徐绍辉. 饱和多孔介质中重金属运移参数的敏感度分析[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(1): 136-143.

[10] FOX P E, LEE J, LENHART J J. Coupled consolidation and contaminant transport in compressible porous media[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2011, 11(2): 113-123.

[11] 王宇, 李景娟, 段祥宝, 等. 防污幕墙中六价铬迁移特性模拟[J]. *灌溉排水学报*, 2015, 34(11): 70-74.

[12] 徐志成, 曹广祝. 尾矿库排放的重金属锌在厂区的迁移模拟分析[J]. *价值工程*, 2017(6): 128-130.

[13] 杜盼晓, 张宇, 魏闻语, 等. 水泥固化重金属污染土的强度及环境特性: 试验及数值模拟[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(21): 146-154.

[14] 王洪涛. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.

[15] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. *土木工程学报*, 2016, 49(3): 6-30.

[16] 彭莉, 张蔚, 吴迪. 含重金属污染土壤固化/稳定化修复技术研究[J]. *环境与可持续发展*, 2018, 43(5): 142-144.

(编辑: 石 瑛)