

林青, 徐绍辉. 2011 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, 31(1): 136-143

Lin Q, Xu S H. 2011 Sensitivity analysis of heavy metal transport in saturated porous medium [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(1): 136-143

饱和多孔介质中重金属运移参数的敏感度分析

林青, 徐绍辉*

青岛大学环境科学系, 青岛 266071

收稿日期: 2010-06-08 修回日期: 2010-07-19 录用日期: 2010-08-09

摘要: 通过室内混合置换实验对 Cu, Cd, Zn, Pb 在石英砂中的运移特性进行了研究, 并运用非平衡、非线性吸附模型对重金属运移的动态过程进行了数值模拟. 结果表明, 耦合 Freundlich 等温吸附的两点非平衡模型 (Two Site Nonequilibrium Model-TSN) 对重金属运移穿透曲线 (BTCs) 的拟合效果较好 ($R^2 > 0.9$, 均方根误差 RMSE < 0.0008), 石英砂对重金属的吸附作用以动力学吸附为主 (平衡吸附点位分数 f 较小). 通过模拟计算得到的阻滞因子 R_d 值明显小于用静态吸附实验得到的 R_d 值, 说明采用静态吸附实验得到的吸附特征参数不能贸然地用于重金属运移的模拟, 尤其是当动态吸附过程存在时. 参数的敏感度分析结果表明, 影响峰值大小的最敏感参数为吸附特征参数 β , 其次为饱和水力传导率 K_s ; 影响浓度峰值时间最敏感的参数为 K_s . 其次为 β ; K_s 和 β 对模拟结果的均方根误差 (RMSE) 影响较大, 控制着模拟结果的浓度分布, 其他参数则对模拟结果影响较小.

关键词: 重金属; 运移; 两点非平衡模型; 敏感度分析

文章编号: 0253-2468(2011)01-136-08 中图分类号: X523 文献标识码: A

Sensitivity analysis of heavy metal transport in saturated porous medium

Lin Qing, XU Shaohui*

Department of Environmental Science, Qingdao University, Qingdao 266071

Received 8 June 2010; received in revised form 19 July 2010; accepted 9 August 2010

Abstract Displacement studies on the transport of bromide and heavy metals (Cu, Cd, Zn, Pb) were conducted under saturated steady-state flow conditions in quartz sand columns. The bromide breakthrough curves (BTCs) for three velocities were analyzed with the equilibrium convection-dispersion equation (CDE) to obtain the longitudinal dispersivity λ and saturated water content θ_s . The two-site nonequilibrium model (TSN) coupled with the Freundlich adsorption equation was used to simulate heavy metal movement. The results indicated that the TSN model gave good fits to the observed BTCs ($R^2 > 0.9$, RMSE < 0.0008), but failed to capture the peak concentrations. It was inferred from the estimated parameters that heavy metal adsorption was mainly controlled by time (the fraction of exchange sites assumed to be in equilibrium with the solution phase f less than 10% for Cu, Cd, Pb and 13.2% for Zn) and the retardation factor R_d calculated from the transport simulation parameters was significantly less than that obtained from batch experiments, indicating that heavy metal adsorption did not reach equilibrium in the columns. Sensitivity analysis results showed that the most sensitive parameter for the peak value of BTCs was the sorption parameter β and that for the peak time was the saturated hydraulic conductivity K_s . Both K_s and β controlled the fit between simulated and observed concentrations, as indicated by the RMSE.

Keywords heavy metals; transport; TSN model; sensitivity analysis

1 引言 (Introduction)

由于工业废水的不合理排放、固体废物填埋场渗滤液的渗漏及农药化肥的施用和污水灌溉等人为活动的影响, 致使土壤和地下水的污染问题日益严重. 各种污染物中, 重金属因具有毒性大、难降解等特点, 因而其在土体及地下水中的活动性备受关

注 (吴燕玉等, 1998; Gove *et al.*, 2001; 章明奎, 2005). 由于重金属在土壤中的运移过程受多种因素的影响, 因此, 如何用数学模型准确地描述该过程, 以便采取科学合理的技术手段防止重金属污染范围的进一步扩大就显得十分重要. 对于简单、理想条件下的溶质运移, 一般认为运移过程中发生的反应是瞬时、可逆、线性的, 可用平衡对流-弥散方程

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40771095)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40771095)

作者简介: 林青 (1981-), 女, E-mail: qdulinqing@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

Biography Lin Qing (1981-), female, E-mail: qdulinqing@163.com; * Corresponding author, E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

(CDE)对其进行模拟 (Kookana *et al.*, 1993; 冯绍元等, 2004). 对于一些非理想条件下的溶质运移, 通常表现为穿透曲线 (BTCs) 的非对称性、明显的“拖尾”现象等, 不能用简单的平衡 CDE 来描述, 由此提出了非平衡对流-弥散模型. Kookana (1994) 和 Gerritse (1996) 等用非平衡吸附的对流-弥散模型成功地模拟了 Cd 在土壤中的运移情况. Pang 等 (2002) 研究了水流速度对重金属离子 Cd、Zn、Pb 在冲积砂砾土壤中运移的影响, 并运用两点模型 (TSN) 对实验数据进行了拟合, 求得了相关溶质运移参数.

模型参数识别和不确定性分析是土壤及地下水中溶质迁移转化模拟计算的重要步骤, 而确定参数最简单的方法就是进行室内模拟实验, 运用实验数据来反求参数. 由于参数不确定性问题的普遍存在, 根据经验估计或者观测值优化得到的参数并不能保证模型应用的精度和预测结果的可靠性, 因此, 需要对参数的敏感度进行分析. 敏感度分析通过研究模型输入参数变化引起的模型结果变化, 定量识别影响某一状态变量模拟输出的重要参数, 以便对相应的敏感参数进行有效识别和不确定性分析, 从而提高模型预测的可靠性. 目前, 有关多孔介质中重金属运移参数敏感度分析的定量研究还少见报道.

由于土壤中重金属的迁移过程非常复杂, 影响因素较多. 因此, 本研究选取低反应性石英砂为运移介质, 分析 Cu、Cd、Zn、Pb 4 种常见的重金属在多孔介质中的运移过程, 并用 HYDRUS1D 软件对实验数据进行数值模拟, 求得与运移过程相关的各项参数. 同时, 对这些参数进行局部敏感度分析, 试图找出影响重金属运移的敏感参数, 从而实现运移过程的准确模拟和预测.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 供试材料

实验所用石英砂为一种坚硬、耐磨、化学性能稳定的硅酸盐矿物, 其主要矿物成分为 SiO_2 (约占 99.5%), 另外, 还含有氧化铁 (< 0.02%), 粘土、云母和有机杂质等. 将石英砂过 20 目筛, 用 1:2 的硝酸溶液浸泡 24h, 然后水洗, 最后用去离子水洗至 pH 值不再升高, 在 110°C 下烘干备用.

2.2 实验方法

采用批量平衡吸附的方法, 称取一系列重量为

5、10、15、20 mg 的石英砂于 50 mL 离心管中, 分别加入 25 mL 初始浓度为 2.5、10、15、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu、Cd、Zn、Pb 溶液, pH 调为 5.5. 于恒温振荡器中保持温度为 23°C, 振荡 20h, 离心、过滤分离出上清液, 用原子吸收分光光度计测定上清液重金属的浓度. 每个浓度处理设 3 个重复.

运移实验是在室内一维饱和石英砂柱中进行的, 柱高 20 cm, 内径 5 cm, 用有机玻璃加工而成. 砂柱分 5 次装填, 每次装填 4 cm, 用塑料压实器压实, 以保证砂柱内的全部石英砂颗粒分布均匀. 在砂柱两端的接口处各加入一定的脱脂棉, 防止石英砂颗粒堵塞进出水孔. 用蠕动泵由下至上缓慢地注入去离子水饱和砂柱, 待水流在砂柱中形成稳定的流场后, 输入 1 个孔隙体积 (PV) 的配制好的溶液, 然后用去离子水连续洗脱, 整个过程中用自动部分收集器定时采集出流溶液. 实验中用到的溶液及研究内容如下: ①采用 pH 值为 5.5, 浓度为 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的惰性 KBr 溶液作为示踪剂, 以脉冲方式通入 1 个孔隙体积 (PV) 的示踪溶液, 调节蠕动泵的转速控制流速约为 27、13.5 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$, 用 Br^- 选择电极测量出流液浓度, 研究 3 种流速下 Br^- 的运移行为. ②分别配制 pH 值为 5.5, 浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu、Cd、Zn 溶液, 浓度为 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb 溶液 (Pb 的浓度取 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 没有测出 Pb 出流浓度), 以脉冲方式通入 1 个孔隙体积 (PV) 的溶液. 调节蠕动泵的转速控制流速约为 13 $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$, 用原子吸收分光光度计分析出流液中 Cu、Cd、Zn、Pb 的浓度. 以上实验均设两个重复.

3 理论基础 (Theory)

3.1 控制方程

本文数学模型中, 水流问题视为饱和稳定流, 故只对溶质运移过程进行数值模拟. 运移方程中包括了水动力弥散和化学非平衡吸附过程, 方程如下:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta_s} \frac{\partial s_e}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta_s} \frac{\partial s_k}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中, c 为液相中溶质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), s_e , s_k 分别为平衡与非平衡吸附时单位质量石英砂所吸附的溶质质量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), D 为水动力弥散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), v 为平均孔隙水流速 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), ρ 为容重 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), θ 为饱和含水量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), x 为距离 (cm), t 为时间 (min).

若采用 Freundlich 等温吸附方程来描述溶质的

吸附, 方程则如下:

$$\frac{\partial s_e}{\partial t} = f k_F \beta c^{\beta-1} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \omega [(1-f) k_F c^\beta - s_k] \quad (3)$$

式中, f 为吸附平衡时发生瞬时吸附的交换点位所占的分数, ω 为一阶动力学速率系数 (min^{-1}), k_F ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), β 为吸附平衡的经验系数.

3.2 定解条件

实验开始时以脉冲的方式加入 1 个孔隙体积 (PV) 的示踪剂和重金属溶液, 此时, 溶质运移的上边界条件为溶质通量边界, 为一常数; 随后是一个用去离子水连续洗脱的过程, 此时, 上边界为零通量边界. 在整个模拟过程中, 模拟区域的下边界定在溶质的出流端, 边界条件为零浓度梯度. 上述定解条件的数学表达式为:

$$\begin{cases} c(x, 0) = 0 & -20\text{cm} \leq x \leq 0 & t = 0 \\ -\theta_s D \frac{\partial c}{\partial x} + qc = q_0(0, t) c_0(0, t) & x = 0 & t > 0 \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 & L = 20\text{cm} & t > 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中, $q_0(0, t)$ 为加入石英砂柱中的水通量 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), 对于脉冲阶段, $c_0(0, t)$ 分别为示踪剂 (mol L^{-1}) 和重金属 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的浓度, 对于洗脱阶段, $c_0(0, t)$ 取值为 0.

应用 HYDRUS-1D 软件 (Šimunek *et al.*, 2008) 对示踪剂 Br^- 及重金属在石英砂中的运移过程进行

模拟, 采用 Marquardt-Levenberg 参数优化算法, 根据实测的水流、溶质运移数据, 对多孔介质水动力学参数、溶质运移及反应性参数进行反演估计.

3.3 敏感度分析

局部敏感度分析方法是在某个参数最佳估计值附近给定一个人为的干扰, 其他参数保持不变, 并计算参数在这一很小范围内波动所导致模型输出的变化率. 根据 Zheng 和 Bennett (2009) 求解敏感度系数的标准化形式, 采用有限差分逼近的方法 (式 (5)) 确定敏感度系数.

$$X_k \approx \frac{\Delta y}{\Delta a_k} = \frac{y(a_k + \Delta a_k) - y(a_k)}{\Delta a_k / a_k} \quad (5)$$

式中, X_k 为模型因变量 y 对第 k 个参数的敏感系数, Δy 为由于参数 a_k 变化引起的模型因变量 y 从 $y(a_k + \Delta a_k)$ 到 $y(a_k)$ 的变化量. Zheng 和 Bennett (2009) 建议参数的扰动幅度在 1% ~ 5% 之间, 且假定进行敏感度分析的参数是相互独立的, 因此, 本文将扰动幅度定为 3%.

4 结果 (Results)

4.1 等温静态吸附实验

采用线性方程、Langmuir 方程和 Freundlich 方程分别对重金属等温静态批量平衡吸附的实验数据进行拟合, 拟合结果如图 1 所示. 根据可决系数 R^2 和均方根误差 RMSE 选取最佳的吸附平衡方程, 将其耦合到对流-弥散方程中. 从表 1 可以看出, Freundlich 方程的总体拟合效果最好 ($R^2 > 0.9$, $\text{RMSE} < 0.005$).

表 1 石英砂中 4 种重金属等温吸附的拟合结果

Table 1 Calculated parameters of the adsorption isotherms of Cu, Cd, Zn and Pb

重金属	Linear 方程参数值				Langmuir 方程参数值				Freundlich 方程参数值			
	$k_d /$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	R^2	RMSE / ($\text{mg} \text{g}^{-1}$)	$Q /$ ($\text{mg} \text{g}^{-1}$)	$k_L /$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	R^2	RMSE / ($\text{mg} \text{g}^{-1}$)	β	$k_F /$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	R^2	RMSE / ($\text{mg} \text{g}^{-1}$)	
Cu	1.6769 ± 0.3154	0.8761	0.0065	0.0255 ± 0.0021	333.0 ± 92.1	0.9673	0.0014	0.3748 ± 0.0422	0.1062 ± 0.0830	0.9149	0.0022	
Cd	4.8775 ± 0.5323	0.9545	0.0074	0.0644 ± 0.0220	202.8 ± 164.5	0.8836	0.0061	0.4571 ± 0.2312	0.5082 ± 0.1012	0.9472	0.0041	
Zn	2.0625 ± 0.4943	0.8530	0.0065	0.0213 ± 0.0004	679.0 ± 50.1	0.9978	0.0012	0.3218 ± 0.0577	0.0835 ± 0.0250	0.9566	0.0013	
Pb	8.5538 ± 1.9379	0.8297	0.0189	0.0720 ± 0.0011	540.2 ± 28.8	0.9988	0.0004	0.3008 ± 0.0515	0.2516 ± 0.0685	0.9738	0.0023	

4.2 示踪实验

通过对非反应性溶质 Br^- 在石英砂中穿透曲线的数值拟合, 得到饱和含水量 θ_s 和纵向弥散度 λ . 根据 3 种流速下的实验结果 (图 2), 采用平衡 CDE 模型对 Br^- 的穿透曲线进行拟合, 由于只有两个未知参数, 故模型的解是唯一的. 模型所涉及的参数如

表 2 所示, K 取实验中的饱和水流量, θ_s , α , n 则采用土壤传递函数模型 (Pedotransfer Function) 生成砂质土壤类型的水力学参数 (van Genuchten, 1981). 由于采用平衡 CDE 模型, 故 f 取为 1, 而 Br^- 为非反应性溶质, k_F , β 和 ω 都为 0.

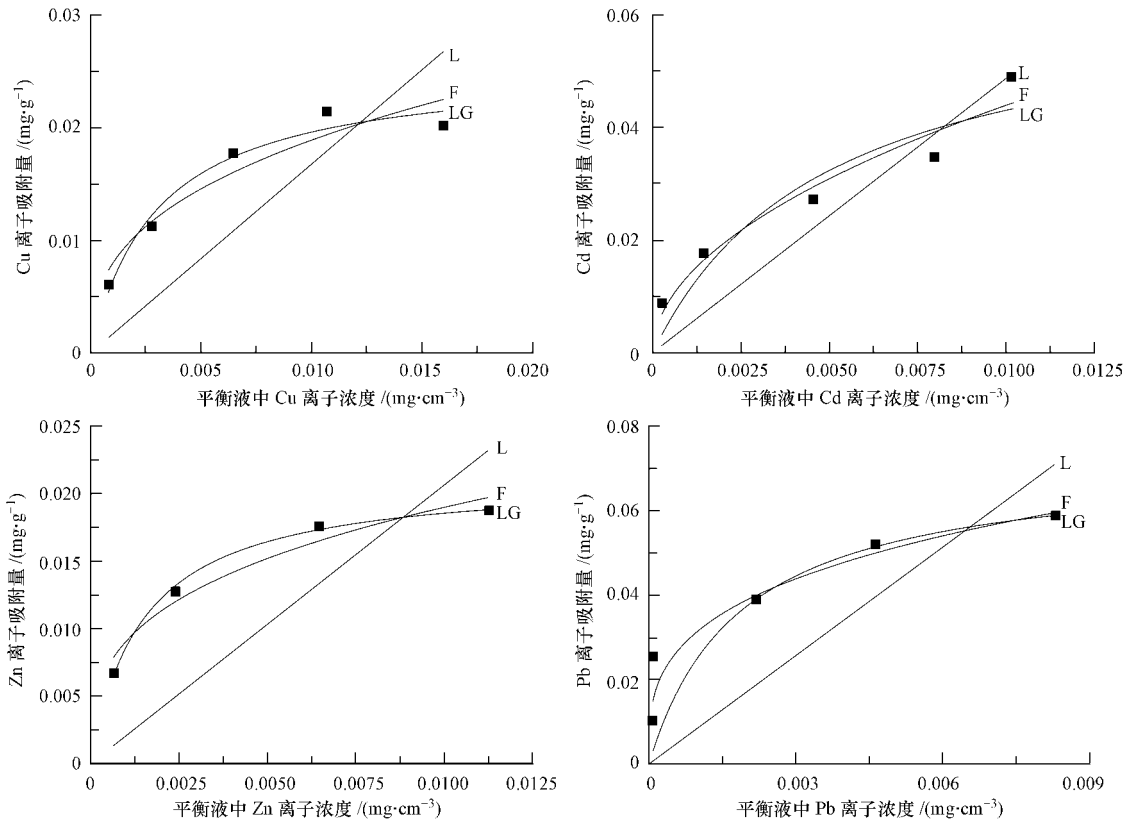


图 1 Cu Cd Zn Pb 4种重金属的等温吸附曲线 (■ 实测值; L: 线性拟合值; LG: Langmuir拟合值; F: Freundlich拟合值)

Fig. 1 Adsorption isotherms of Cu Cd Zn Pb (■ Measured data; L: Linear fitted data; LG: Langmuir fitted data; F: Freundlich fitted data)

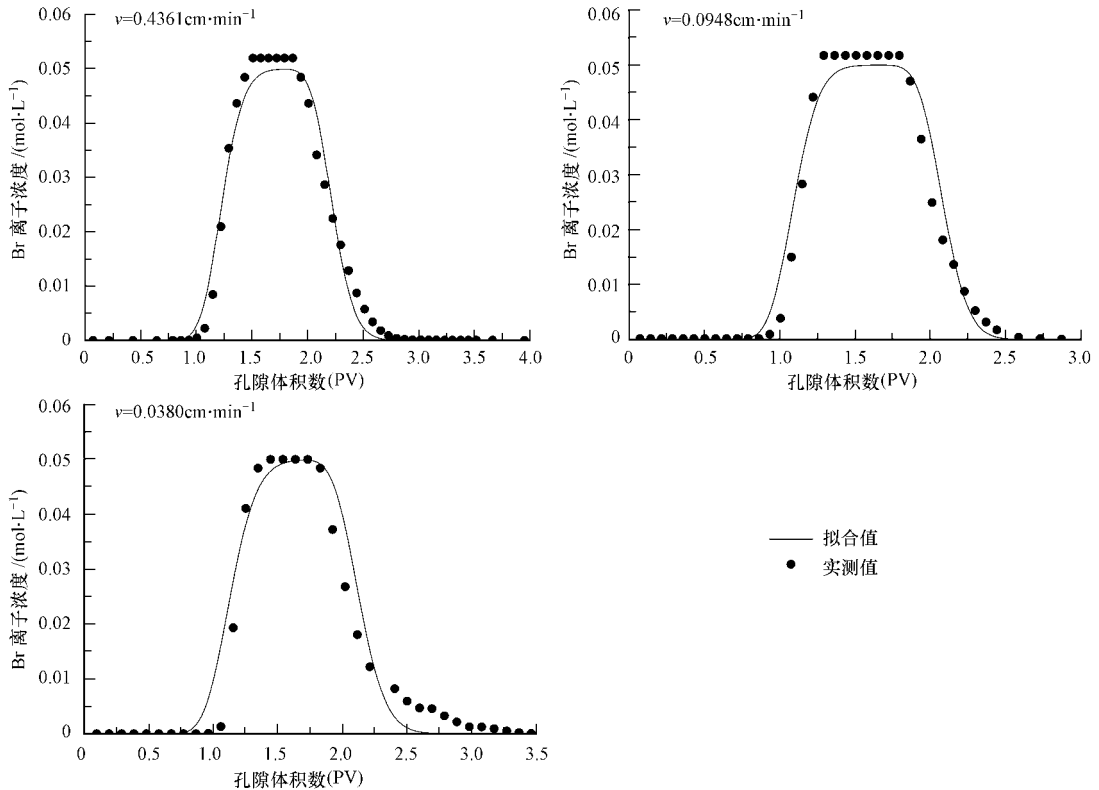


图 2 Br⁻ 穿透曲线的实测值和模拟结果

Fig. 2 Measured and fitted BTCs for Br⁻

从参数的拟合结果(表 2)可知,模型拟合得到的 BTCs与实测值之间的吻合度很好 ($R^2 > 0.9$, $RMSE < 0.0046$),具有良好的对称性,且无“拖尾”现象,因此,推测在实验所设的流速下,石英砂中没有物理非平衡现象发生,可以忽略非可动水对 Br^-

运移的影响.对 3种流速下的 θ_r 和 λ 取均值,分别为 $0.452\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$ 和 0.170cm ,以此作为石英砂柱的饱和含水量和纵向弥散度,将被用于重金属运移的模拟中.图 1中穿透曲线峰值的实测值略大于加入的 Br^- 的浓度,这主要是由测量误差引起的.

表 2 输入模型的参数和由 Br^- 离子 BTCs拟合得到的参数

Table 2 Input parameters used for nonHYDRUS-1D and calculated parameters from the BTCs of Br^-

流速	$\theta_r / (\text{cm}^3\text{cm}^{-3})$	$\theta_s / (\text{cm}^3\text{cm}^{-3})$	α / cm^{-1}	n	$K_s / (\text{cm}^2\text{m in}^{-1})$	λ / cm	f	$k_F / (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	β	ω / min^{-1}	R^2	RMSE / (mol L^{-1})
高流速	0.053	0.4655 ± 0.0029	0.035	3.18	0.1794	0.1567 ± 0.0220	1	0	0	0	0.9835	0.0026
中流速	0.053	0.4376 ± 0.0038	0.035	3.18	0.0948	0.1464 ± 0.0304	1	0	0	0	0.9732	0.0036
低流速	0.053	0.4530 ± 0.0065	0.035	3.18	0.0380	0.2076 ± 0.0614	1	0	0	0	0.9465	0.0046

注:高、中、低流速分别为 $0.4361, 0.0948, 0.0380\text{cm}^2\text{m in}^{-1}$.

4.3 重金属出流实验

图 3为 Cu, Cd, Zn, Pb 4种重金属离子在石英砂柱中运移得到的穿透曲线.从图 3中可以看出,石英砂对 Cu, Zn 的阻滞能力相差不大,出流峰值和时间基本相同,对 Cd 的阻滞能力大于 Cu, Zn 而加入 $5\text{mg L}^{-1}Pb$ 时,没有产生 Pb 离子出流,故 4种重金属在石英砂中的运移能力为: $Cu \approx Zn > Cd > Pb$ 这可能与重金属离子的水合半径密切相关,4种重金属离子半径的大小顺序为: $Pb(0.121\text{nm}) > Cd$

(0.097nm) $> Zn(0.074\text{nm}) > Cu(0.07\text{nm})$.离子半径越大,其水合离子半径越小,越容易被吸附于介质表面 (Ussan, 2008).4种重金属的 BTCs都存在“拖尾”现象,表明存在一个持续缓慢的解吸过程,同时也说明重金属离子在运移过程中存在着动态的吸附解吸的化学非平衡现象 (Busseau *et al* 1997).如果实验时间进一步延长,重金属离子有进一步从石英砂中释放的趋势

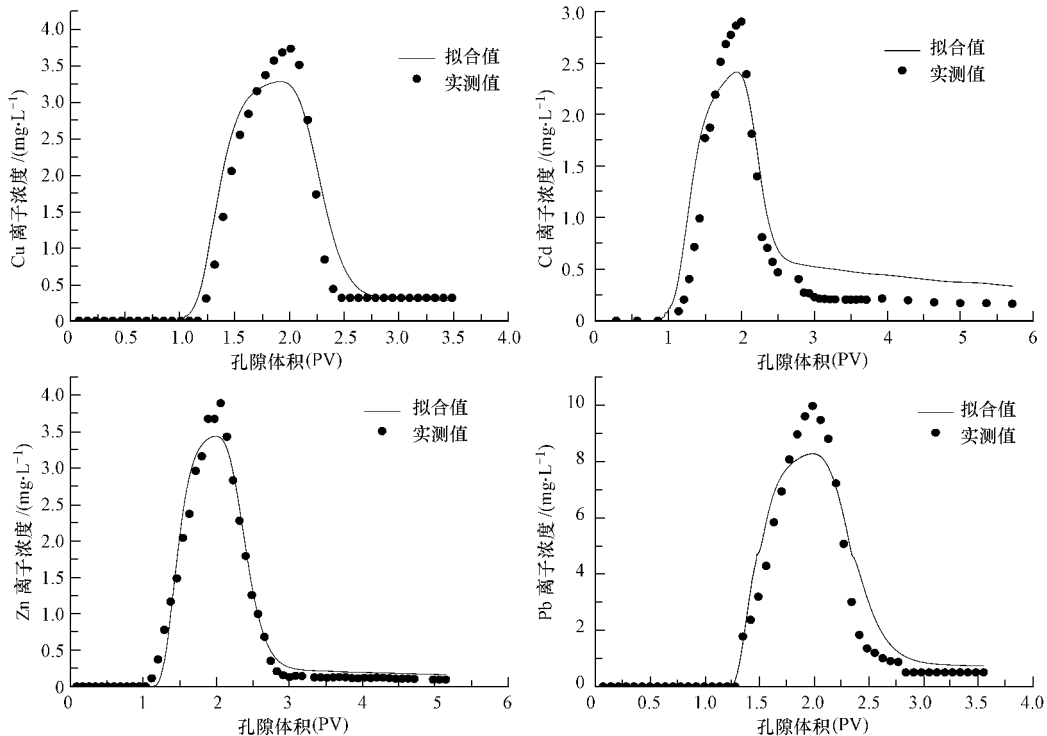


图 3 4种重金属穿透曲线的实测值和模拟结果

Fig. 3 Measured and fitted BTCs for Cu, Cd, Zn and Pb

4.3.1 参数估算 根据静态吸附实验和示踪实验, 决定采用 Freundlich 等温吸附的两点非平衡模型对重金属运移的穿透曲线进行拟合, 模型中含有 4 个未知参数 f, k_F, β, ω , 解不是唯一确定的, 故取不同的参数初始值进行多次模拟计算, 直到结果收敛于同一组解. HYDRUS-1D 模型的输入参数见表 3 其中, θ_0 和 λ 由 Br⁻ 示踪实验获得, K_s 由重金属出流实验测得. 模型的模拟结果与实验数据拟合度较好 ($R^2 > 0.9, RMSE < 0.0008$), 但对穿透曲线峰值的拟合效果较差, 比实验数据偏小. 出现这种情况的主要原因可能是石英砂与管壁之间所形成的微小优势流所造成的, 也可能是实验中存在着一定的测量误差.

从表 3 中可以看出, 4 种重金属拟合得到的 f 值都较小 (除 Zn 为 13.2%, 其他 3 种重金属均小于 10%), 这表明重金属在运移过程中, 发生瞬时吸附的吸附点位很少, 石英砂对重金属的吸附反应是一个与时间有关的动力学过程. 模拟得到的 ω 较小, 说明吸附反应达到平衡所用的时间较长, 大于重金

属在石英砂柱中的停留时间, 从而使重金属的吸附反应达不到平衡, 同时, 也说明了穿透曲线“拖尾”部分重金属的缓慢解吸现象. 由模拟得到吸附参数 k_F 和 β , 根据 van Genuchten (1981) 的线性化方法: 分配系数 $K = \frac{2}{\beta+1} k_F C_0^{\beta-1}$, 求得 Freundlich 等温吸附的阻滞因子 R_d 值 (Cu 为 2.8, Cd 为 2.8, Zn 为 2.9, Pb 为 3.4), 表明石英砂对 Pb 的阻滞能力远大于 Cu, Cd, Zn, 这与实验结果相符. 但是, 由此计算得到的 R_d 值比由静态吸附实验得到的 R_d 值 (Cu 为 15.3, Cd 为 29.3, Zn 为 17.1, Pb 为 25.5) 偏小, 相差 1 个数量级左右, 这主要是由于在静态条件下, 石英砂完全浸泡在溶液中, 重金属能够与石英砂颗粒充分接触, 反应较为完全, 而在动态条件下, 由于水流的作用缩短了重金属与石英砂的接触时间, 吸附作用没有静态条件下的充分. 所以, 在重金属运移的模拟中, 尤其是存在动态吸附过程情况下, 贸然采用静态吸附实验得到的参数, 会对模拟结果的准确性产生一定的影响.

表 3 输入模型的参数和由重金属离子 BTCs 拟合得到的参数

Table 3 Input parameters used for non HYDRUS-1D and calculated parameters from the BTCs of Cu, Cd, Zn and Pb

重金属	$\theta_0 /$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	$\theta_s /$ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	α $/\text{m}^{-1}$	n	$K_s /$ ($\text{cm}^3 \text{m}^{-1}$)	λ $/\text{m}$	f	$k_F /$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	β	ω / min^{-1}	R^2	RMSE / (mg L^{-1})
Cu	0.053	0.452	0.035	3.18	0.191	0.170	0.0621 ± 0.0039	0.1205 ± 0.0075	0.7485 ± 0.0113	0.0068 ± 0.0002	0.9488	0.0003
Cd	0.053	0.452	0.035	3.18	0.204	0.170	0.0038 ± 0.0004	0.1396 ± 0.0185	0.7755 ± 0.0283	0.0126 ± 0.0010	0.9266	0.0003
Zn	0.053	0.452	0.035	3.18	0.217	0.170	0.1320 ± 0.0118	0.1710 ± 0.0302	0.8023 ± 0.0345	0.0065 ± 0.0003	0.9805	0.0001
Pb	0.053	0.452	0.035	3.18	0.175	0.170	0.0893 ± 0.0065	0.1156 ± 0.0114	0.6166 ± 0.0141	0.0068 ± 0.0007	0.9432	0.0008

图 4 给出了石英砂柱入流端、出流端及动力学吸附的重金属累积通量, 正值表示进入砂柱的溶质通量, 负值表示流出砂柱的溶质通量. 从图 4 中可以看出, 在脉冲加入 1 个孔隙体积数 (PV) 重金属溶液阶段, 入流端与动力学吸附的累积通量逐渐增加, 砂柱中重金属离子溶液的浓度较高, 石英砂对重金属离子以动态吸附为主, 出流端并没有重金属的出流. 去离子水洗脱阶段 (PV > 1), 没有重金属溶液的加入, 入流端累积通量为一定值, 洗脱初期, 砂柱中重金属离子的浓度仍较高, 还是以吸附为主, 动力学吸附累积通量逐渐增加, 出流端重金属累积通量逐渐减小 (绝对值逐渐增大). 经过大约 1 个孔隙体积数 (PV) 去离子水的洗脱, 溶液中重金属离子的浓度减小, 被石英砂吸附的重金属离子开始解吸, 动力学吸附的累积通量逐渐减小, 此时, 出流端重

金属累积通量曲线的斜率最大. 随着解吸过程的进行, 固相与液相中的重金属浓度差减小, 解吸速率变慢, 出流端重金属通量的累积速率也相应的变慢, 如果洗脱时间进一步延长, 动力学吸附的累积通量将趋近于零, 出流端累积通量的绝对值将为一个接近于入流端累积通量的恒定值.

4.3.2 参数敏感度分析 本文采用局部敏感度分析方法, 选取 3 个在饱和溶质运移模拟中有重要意义的输出变量: 峰值浓度、峰值流出时间及观测与模拟浓度的均方根误差 (RMSE), 对影响溶质运移的水力学参数 K_s, λ 及吸附特性参数 f, k_F, β, ω 进行敏感度分析, 从而找出对模型输出影响较大的参数, 以便提高模型预测的可靠性. 由于 4 种重金属参数敏感度分析的结果相似, 故只给出了 Cu 的敏感系数柱状图 (图 5).

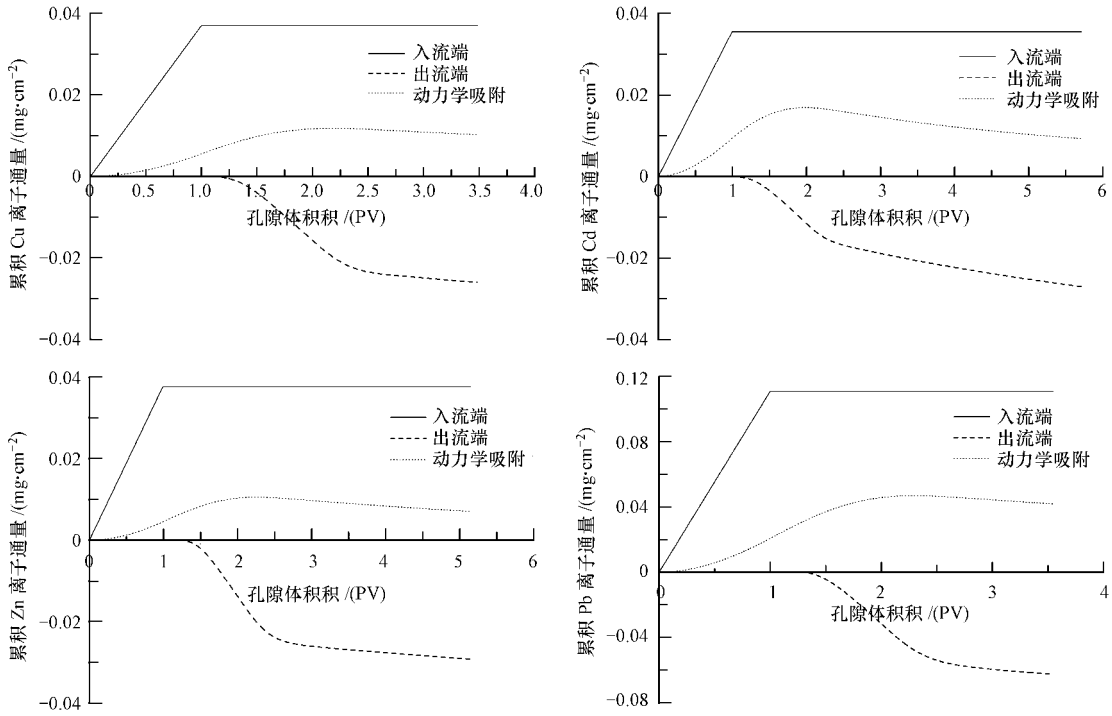


图 4 砂柱入流端、出流端及动力学吸附的重金属累积通量

Fig 4 Cumulative Cu, Cd, Zn and Pb flux for column surface, bottom and non-equilibrium mass transfer

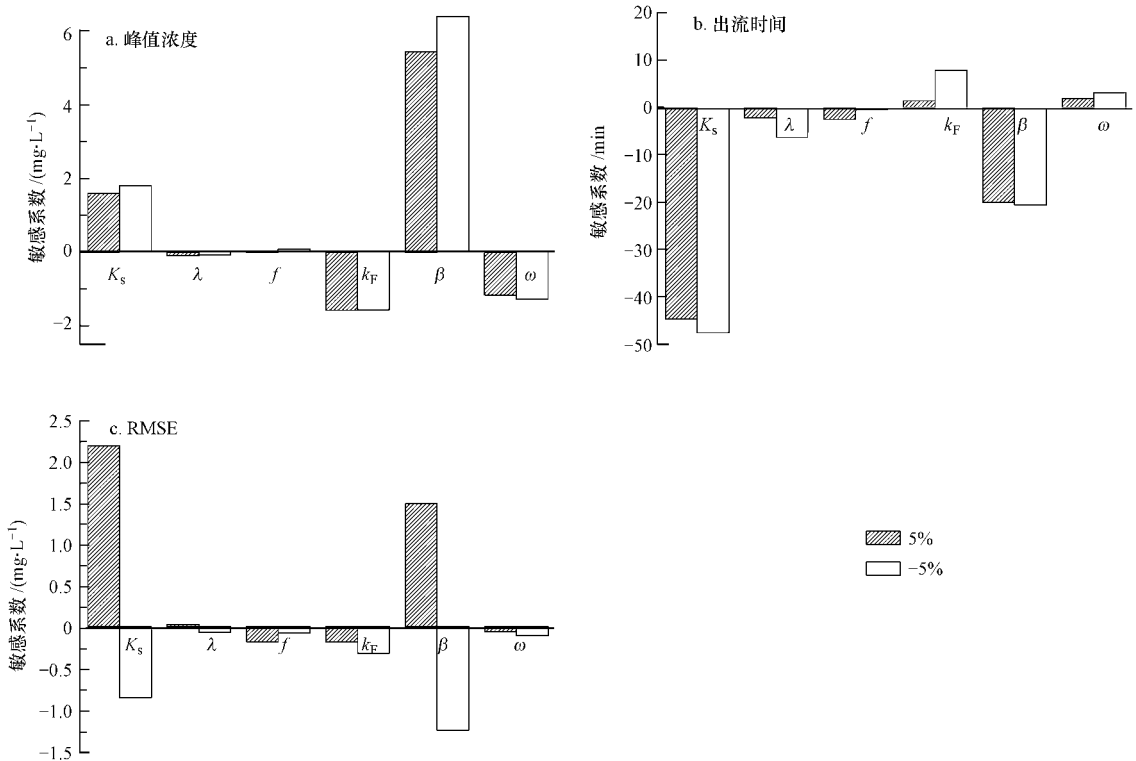


图 5 穿透曲线峰值浓度、峰值出流时间及 RMSE 对参数 $K_s, \lambda, f, k_F, \beta, \omega$ 的敏感系数

Fig 5 Results of sensitivity analysis for peak concentration, time and RMSE on parameters $K_s, \lambda, f, k_F, \beta, \omega$

从图 5 可以看出, β 对峰值浓度的模拟结果有较大的影响, K 次之, λ, k_F, ω 的影响很小, f 最小, 且

峰值浓度随 β 和 K 的增加而增大. 说明随着石英砂中水流速度的增大和吸附量的减小 (吸附量随 β 的

增加而减少), 出流浓度增大, 这与 Bajracharya (1996)、Pang等 (2002)的研究结果相吻合。K_s对峰值出流时间模拟结果的影响最大, β次之, λ、f、k_F、ω的影响很小, 且 K_s和 β越大, 出流浓度达到峰值的时间越短。λ和 f的波动对峰值浓度和出流时间的影响都很小, 主要是因为本实验中溶质运移以对流作用为主 (李韵珠等, 1998), 且控制非平衡吸附反应的 f和 ω值较小。RMSE反应了数值模拟的浓度分布与实测浓度的总体差别, K_s和 β对该模拟结果的影响较大, 控制着模拟结果的浓度分布。由于一个给定参数对模拟结果不确定性的贡献随着该参数敏感系数的增大而增大, 并且模拟的不确定性随着参数实测个数的增加而减小, 所以, 在数值模拟的过程中应尽量保证敏感系数较大的参数 K_s和 β的准确性。

5 结论 (Conclusions)

示踪结果表明, 实验条件下, 砂柱中不存在非可动水对溶质运移的影响, 并可求得饱和含水量 θ_s (0.452 cm³·cm⁻³)和纵向弥散度 λ (0.170 cm)。石英砂对 Pb运移的阻滞能力最大, 其次为 Cd对 Cu、Zn的阻滞能力相差不大。4种重金属的 BTCs都存在着“拖尾”现象, 表明运移过程中存在化学非平衡反应。Freundlich等温吸附的两点非平衡模型能很好地模拟 Cu、Cd、Zn、Pb在石英砂中的运移过程, 可决系数 R² > 0.9, 均方根误差 RMSE < 0.0008。模型拟合得到的 f都较小 (除 Zn为 13%, 其他3种重金属均小于 10%), 表明重金属在石英砂中的运移过程以动态吸附为主, 且由模拟计算得到的阻滞因子 R_d值明显小于由静态吸附实验得到的 R_d值, 说明在本文的实验流速条件下, 重金属在石英砂中没有达到吸附平衡。敏感度分析结果表明, 影响峰值浓度的最敏感参数为吸附特性参数 β, 其次为 K_s; 影响峰值出流时间的最敏感参数为水力学参数 K_s, 其次为 β、K_s和 β则控制着模拟结果的浓度分布与实测结果的总体差别。因此, 在多孔介质重金属运移的数值模拟中应尽量保证 K_s和 β的准确性, 从而提高模拟预测的可靠性。

责任作者简介: 徐绍辉 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事地下环境中水流与溶质运移的数值模拟、土壤水、地下水资源评价与管理及地下水污染修复等领域的研究。E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

参考文献 (References):

- Bajracharya K, Tran Y T, Barry D A. 1996. Cadmium adsorption at different pore water velocities [J]. *Geoderma* 73: 197-216
- Brusseau M L, Hu Q, Srivastava R. 1997. Using flow interruption to identify factors causing non ideal contaminant transport [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24: 205-219
- 冯绍元, 齐志明, 王亚平. 2004. 排水条件下饱和土壤中镉运移实验及其数值模拟 [J]. *水利学报*, 10: 89-94
- Feng S Y, Qi Z M, Wang Y P. 2004. Experiment and numerical simulation of Cadmium in saturated soil under the condition of drainage [J]. *Journal of Hydraulic Engineering* 10: 89-94 (in Chinese)
- Genise R G. 1996. Dispersion of cadmium in columns of saturated sandy soils [J]. *Journal of Environment Quality* 25: 1344-1349
- Gove L, Cooke C M, Nicholson F A, et al. 2001. Movement of water and heavy metals (Zn, Cu, Pb and Ni) through sand and sandy loam amended with biosolid under steady-state hydrological conditions [J]. *Bioresource Technology* 78: 171-179
- Kookana R S, Naidu R, Tiller K G. 1994. Sorption non-equilibrium during cadmium transport through soils [J]. *Australian Journal of Soil Research* 32: 635-651
- Kookana R S, Schuller R D, Aylmore L A G. 1993. Simulation of sinazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions [J]. *Journal of Contaminant Hydrology* 14(2): 93-115
- 李韵珠, 李保国. 1998. 土壤溶质运移 [M]. 北京: 科学出版社. 130
- Li Y Z, Li B G. 1998. *Solute Transport in Soils* [M]. Beijing: Science Press 130 (in Chinese)
- Pang L P, Murray C, Daniels S. 2002. Effect of pore-water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn and Pb in alluvial gravel columns [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57: 241-258
- Šimunek J, van Genuchten M Th, Šejna M. 2008. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated media [R]. Version 4.0. HYDRUS Softw. Ser. 3 Riverside CA: University of California Department of Environmental Sciences 1-315
- Usman A R A. 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt [J]. *Geoderma* 144: 334-343
- van Genuchten M Th. 1981. Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments [R]. No. 119. Riverside, CA: U. S. Salinity Lab. 41
- 吴燕玉, 王新, 梁仁禄, 等. 1998. Cd、Pb、Cu、Zn、As复合污染在农田生态系统的迁移动态研究 [J]. *环境科学学报*, 18(4): 407-414
- Wu Y Y, Wang X, Liang R L, et al. 1998. Dynamic migration of Cd, Pb, Cu, Zn and As in agricultural ecosystem [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 18(4): 407-414 (in Chinese)
- 章明奎. 2005. 污染土壤中重金属的优势流迁移 [J]. *环境科学学报*, 25(2): 192-197
- Zhang M K. 2005. Preferential transfer of the heavy metals in the polluted soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(2): 192-197 (in Chinese)
- 郑春苗, Bennett G D. 2009. 地下水污染物迁移模拟 [M]. 北京: 高等教育出版社. 225-226
- Zheng C M, Bennett G D. 2009. *Applied Contaminant Transport Modeling* [M]. Beijing: Higher Education Press 225-226 (in Chinese)