

DOI:10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2018. 01. 06

河道再生水入渗的水岩相互作用机理研究

刘立才,单悦,黄俊雄,李炳华,杨勇

(北京市水科学技术研究院,北京 100048)

摘要:依托引温济潮工程受水区,通过室内淋溶试验,研究再生水经过河床底部介质过程中阳离子的交换吸附机理以及河床底部介质对 TN 和 NO₃⁻-N 的去除效果。根据受水河道周边的地下水水质监测数据,验证了再生水与河床底部介质的水岩相互作用机理。结果表明:再生水资源利用 9 年以来,地下水中盐度增加;尽管再生水入渗引起了水中 K⁺ 与河道底部介质中 Ca²⁺ 之间的交换吸附,但仍然对地下水总硬度具有稀释作用,导致总硬度降低;河道底部介质对再生水中的 NO₃⁻-N 具有显著的去除效果,使得地下水中 NO₃⁻-N 浓度很低。对于无机组分而言,再生水资源利用对地下水水质基本没有负面影响。

关键词:再生水;地下水;阳离子交换吸附;NO₃⁻-N

中图分类号: P641. 3, X142 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004 - 6933 (2018) 01 - 0031 - 05

Interaction mechanism experiment of water and rocks in infiltration of reclaimed water

LIU Licai, SHAN Yue, HUANG Junxiong, LI Binghua, YANG Yong

(Beijing Water Science and Technology Institute, Beijing 100048, China)

Abstract: Based on the water diversion project from Wenyu River to Chaobai River, the leaching experiment was carried out to study the cation exchange adsorption mechanism and TN and NO₃⁻-N removal effect of riverbed medium in the process of the reclaimed water passing through riverbed. According to the groundwater quality monitoring data, the interaction mechanism of water and rocks between the reclaimed water and riverbed medium was verified. The results show that the salinity in groundwater increases for nine years of using the reclaimed water. Though the infiltration of reclaimed water causes the exchange between K⁺ in water and Ca²⁺ in soil, the total hardness of groundwater decreases. The concentration of NO₃⁻-N is very low in groundwater due to the significant removal effect of riverbed medium. For inorganic components, the reclaimed water has no negative effect.

Key words: reclaimed water; groundwater; cation exchange adsorption; NO₃⁻-N

在我国北方缺水地区,再生水是重要的可利用资源,不仅作为农业灌溉、城市工业和绿化水源,而且用于修复干涸河道,改善河道的生态环境。河道再生水规模利用对地下水环境的影响越来越受到人们关注。早期的阳离子交换吸附研究主要关注灌溉水对土壤和地下水的影响,认为灌溉水中的 Na⁺ 与土壤中的 Ca²⁺ 之间发生了阳离子交换吸附,引起土

壤板结及地下水中硬度的升高^[1]。近期的研究主要关注阳离子交换吸附树脂的应用,多数为树脂对水中 Ca²⁺、Mg²⁺、重金属的交换吸附,以及对氨基酸的吸附研究等^[2-4]。土壤等介质对三氮去除净化作用研究很多,但多局限于试验研究或检测评价^[5-12],并没有机理的野外实测验证。本研究以北京市引温济潮工程(将温榆河水处理后引入干涸的潮白河)河

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07203-010)

作者简介:刘立才(1973—),男,教授级高级工程师,博士,主要从事地下水资源环境研究。E-mail:llc1021@126.com

道受水区为研究对象,通过室内的河水淋溶土柱试验,探究再生水入渗的吸附、降解等水岩相互作用机理,并利用受水区构建的地下水环境监测网的水质长期实测数据,评价再生水入渗对地下水总硬度和三氮的影响。

1 研究区概况

引温济潮一期工程于 2007 年底实施,潮白河受水河段北起向阳闸,南至河南村橡胶坝。受水河段长度 7 km(图 1)。受水区位于潮白河冲积扇向平原区的过渡地段,地层岩性较为复杂,自北而南,由砂砾石与薄层粉质黏土互层逐渐过渡到粉细砂层与厚而连续的粉质黏土互层,层数由少变多。河床底部的地层为细砂与粉质黏土互层。为查明河道入渗对地下水环境影响,在受水区周边构建了地下水环境监测网,监测地下水水位及水质变化,本研究选取 15 号 30 m 深的监测井(简称 15(30))监测河水入渗对地下水水质的影响(图 1)。

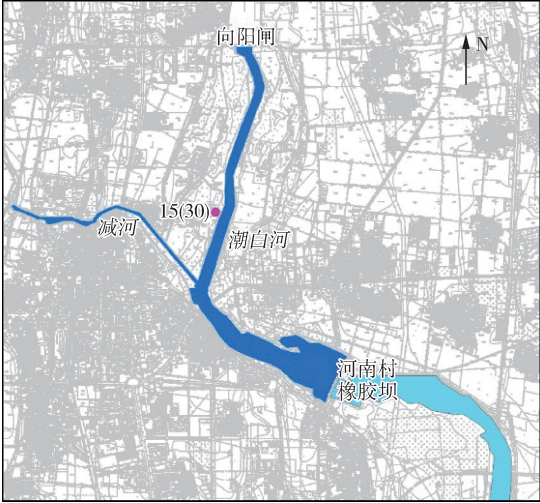


图 1 潮白河河道受水河段及监测井位置

2 再生水淋溶试验

2.1 试验设计

在河道受水前,为评估再生水入渗可能对地下水产生的影响,在室内开展了河道底部 3 种典型介质土柱,即砾石含砂、细砂、粉质黏土的三氮迁移和阳离子交换吸附的再生水淋溶试验。淋溶试验柱长 130 cm,直径 15 cm。在距顶部 20 cm、30 cm、40 cm、50 cm、60 cm、75 cm、95 cm、105 cm、115 cm 处分别设置取样孔。前 7 天每天进行采样,之后采样间隔逐渐加大,试验历时 80 d。试验装置见图 2。

在河道受水前实施地下水环境监测,采集了 3 种典型介质的土样,并进行了室内理化性质测试,测定了介质的阳离子交换吸附容量 C_{EC} 、总有机碳

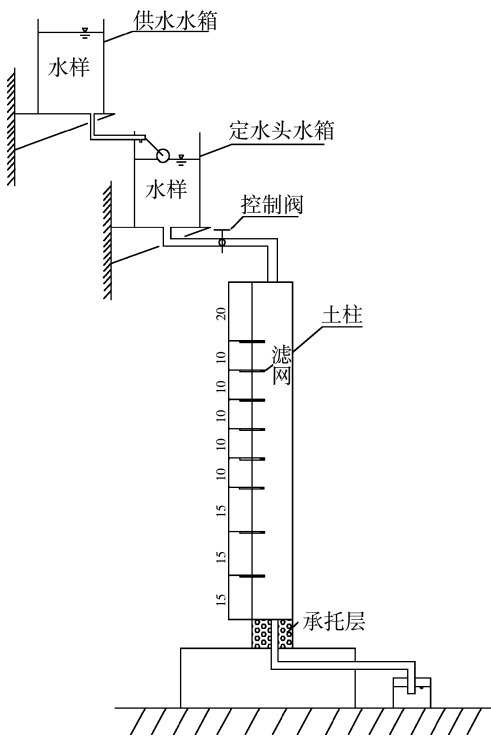


图 2 试验装置(单位:cm)

P_{TOC} 、黏土矿物总量百分比和黏粒百分比等参数,见表 1。从表 1 中可以看出,颗粒越细,各参数的数值越高,越有利于再生水中化学组分的吸附降解作用。

表 1 3 种典型介质的理化性质参数

介质类型	$C_{EC}/$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$P_{TOC}/$ %	黏土矿物总 量百分比/%	黏粒百 分比/%
砾石含砂	0.23	0.096	7.53	3.97
细砂	0.27	0.151	9.87	7.00
粉质黏土	1.12	0.343	19.04	19.43

2.2 阳离子交换吸附特征

河水水质符合典型的再生水水质特征,水中的 K^+ 和 Na^+ 的质量浓度较高,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度较低, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度分别为 12 ~ 16 mg/L、80 ~ 100 mg/L、40 ~ 60 mg/L 和 15 ~ 20 mg/L。绘制不同土柱同一时刻的阳离子浓度平均值随土柱深度的变化曲线,见图 3。从图 3 可以看出:①砾石含砂柱自上而下, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 4 种离子质量浓度均变化不大,浓度比较稳定,可见阳离子交换吸附不明显。总硬度也较为稳定。②细砂柱自上而下, K^+ 的质量浓度降低较为显著, Mg^{2+} 的质量浓度降低, Na^+ 的质量浓度微升, Ca^{2+} 的质量浓度升高显著,阳离子交换主要体现为再生水中 K^+ 与土柱中 Ca^{2+} 的置换,再生水中的 Mg^{2+} 可能与土中的 Ca^{2+} 也发生了置换。在 0 ~ 0.5 m 土柱内,出水总硬度变化不大,在 0.5 ~ 1.0 m 土柱内,总硬度随着出水中 Ca^{2+} 的质量浓度的显著升高而增加。③粉质黏土柱自上而下, K^+ 的质量浓度大幅降低,

Ca^{2+} 的质量浓度大幅增加, Na^{+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度基本不变, 表明再生水中的 K^{+} 在经过土柱时与其中 Ca^{2+} 发生了显著的阳离子交换吸附。出水中的总硬度明显升高。可见, 岩性颗粒越细, C_{EC} 值越高, 越有利于再生水中的 K^{+} 与河床底部土层中的 Ca^{2+} 之间发生阳离子交换吸附, 这一结论与表 1 中介质的理化参数相符合。河道再生水的 pH 值为 7.80, 属于弱碱性, 对阳离子交换吸附影响不大。

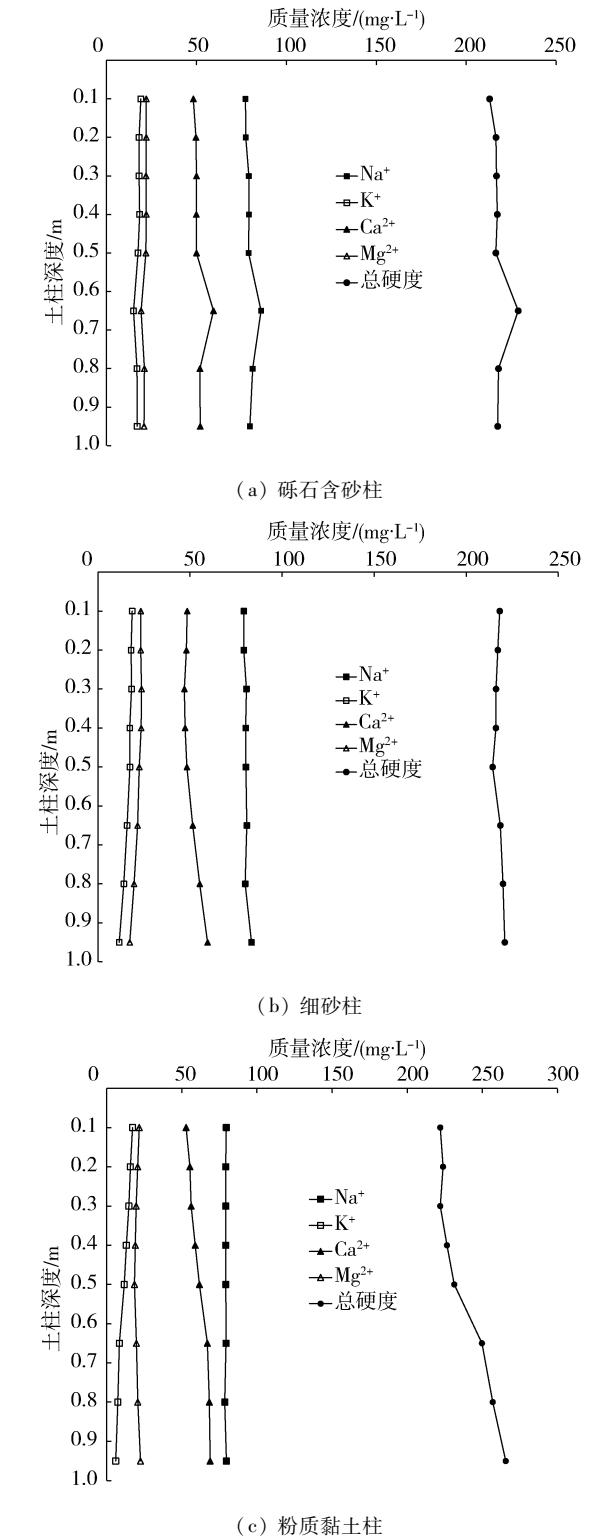


图 3 不同土柱阳离子浓度及总硬度随土柱深度变化

2.3 TN 及 NO_3^- -N 质量浓度变化特征

由于在处理温榆河河水的工艺中采用了臭氧氧化技术, 河水中的 NH_3 -N 大部分被硝化变为 NO_3^- -N, 受水区河水中的 NH_3 -N 质量浓度很低, 大部分断面的 NH_3 -N 质量浓度低于 0.5 mg/L, 而 NO_3^- -N 的质量浓度为 4 ~ 8 mg/L, TN 的质量浓度为 5 ~ 10 mg/L。因此, 河水土柱淋溶试验主要关注 3 种典型介质对 TN 和 NO_3^- -N 的去除效果。

将各采样孔不同时刻的 TN 和 NO_3^- -N 质量浓度取平均值, 可绘制不同土柱 TN 和 NO_3^- -N 质量浓度随土柱深度的变化曲线, 见图 4。从图 4 可以看出, 3 种介质对 TN 均有较好的去除作用, 对 TN 的去除率均为 70%。3 种介质对 NO_3^- -N 的去除效果具有明显的差异性, 砾石含砂柱对 NO_3^- -N 的去除率为 88.6%, 细砂柱对 NO_3^- -N 的去除率为 95.3%, 粉质黏土对 NO_3^- -N 的去除率为 99.8%, 可见岩性颗

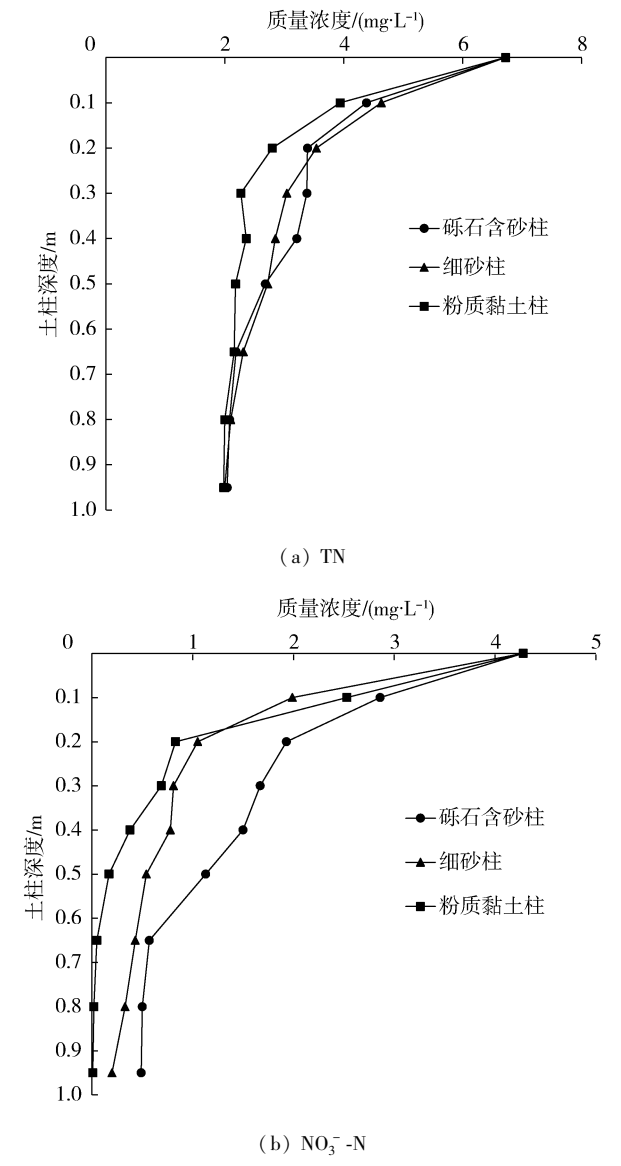


图 4 不同土柱 TN 和 NO_3^- -N 质量浓度随土柱深度变化

粒越细,对 NO₃⁻-N 的去除效果越好。从图 4 还可以看出,在同一深度,岩性颗粒越细,对 TN 和 NO₃⁻-N 的去除效果也越好。

3 河道再生水入渗过程中地下水水质变化

在潮白河受水前实施河道及周边地下水环境监测,了解河道受水前的地下水背景水质,并在河道受水后持续监测地下水水质变化。以 15(30) 监测井的水质变化为例,说明再生水入渗过程中,河道底部土层介质与河水之间的阳离子交换吸附作用及其对三氮的净化作用。

3.1 受水前地下水水质

潮白河受水前河水与地下水水质情况见表 2。由表 2 可见,河水中的 K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 的浓度显著高于地下水, Mg²⁺ 浓度略高于地下水, Ca²⁺、NH₃-N 浓度略低于地下水,而总硬度显著低于地下水。河水水质符合高盐度、低硬度的再生水水质特征。

3.2 受水后地下水水质

3.2.1 阳离子质量浓度及总硬度变化

自潮白河河道 2007 年底受水后,对受水区周边的地下水水质持续监测了 9 年,从 15(30) 监测井获得的阳离子质量浓度及总硬度的月均值随时间变化见图 5。从图 5 可以看出,地下水中的 Na⁺ 的质量浓度在河道受水后快速升高并趋于稳定,由 34.7 mg/L 快速升高至 99 mg/L,接近河水中的 Na⁺ 的质量浓度;而 K⁺ 的质量浓度一直很稳定,浓度很低,验证了再生水入渗过程中,河水中的 K⁺ 与河道底部介质中 Ca²⁺ 之间发生了阳离子交换吸附作用。地下水中的 K⁺ 的质量浓度从 2016 年开始明显上升,由 2.55 mg/L 升至 5 mg/L,乃至在 2016 年底达到 11.6 mg/L,这表明阳离子交换吸附正趋于饱和,需要以后的监测数据进一步佐证。以往研究侧重于认为水中 Na⁺ 与土壤中的 Ca²⁺ 之间发生了阳离子交换吸附^[1],而本次的土柱试验及地下水水质实测数据证明阳离子交换吸附主要表现为水中 K⁺ 置换了土壤中的 Ca²⁺。

地下水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 的质量浓度呈降低的趋势, Ca²⁺ 浓度明显降低, Mg²⁺ 浓度降低趋势较缓,地下水总硬度显著降低,由 328 mg/L 降至 174 mg/L。这是因为再生水总硬度低于地下水背景总硬度,尽

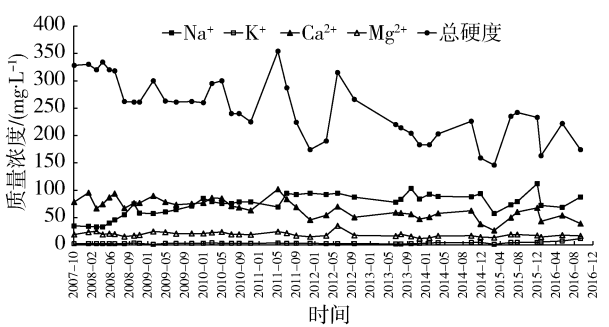


图 5 地下水阳离子浓度及总硬度随时间变化

管再生水入渗过程中 K⁺ 与 Ca²⁺ 之间发生了阳离子交换吸附,在河床底部介质入渗过程中总硬度有一定程度的升高,但仍然低于地下水背景总硬度。即再生水入渗不仅没有引起地下水总硬度升高,反而因入渗水的稀释作用引起地下水总硬度不断降低。由此可见,对于阳离子和总硬度,在再生水入渗过程中,将引起地下水中 Na⁺ 浓度的升高以及 Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度和总硬度的降低。

3.2.2 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 质量浓度变化

潮白河河道受水后,地下水中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的质量浓度月均值随时间变化见图 6。由图 6 可见,地下水中 NO₃⁻-N 质量浓度很低,为 0.03 ~ 1.0 mg/L,远低于河水中的质量浓度 6.9 mg/L,表明河床底部介质对河水中的 NO₃⁻-N 具有极强的去除能力,与试验结果相一致。地下水中的 NO₂⁻-N 质量浓度很低,大多数监测时刻的质量浓度低于 0.02 mg/L。这与浅层含水层的氧化还原状态有关,受水区河床底部为粉细砂与粉质黏土交互的多层结构,含水层处于相对还原环境,河水中的 NO₃⁻-N 不仅在入渗过程中得以去除,而且,即使进入含水层中,也会被反硝化得以去除^[10-11]。由此可见,在河水入渗过程中,地下水中的 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 不会受到负面影响。

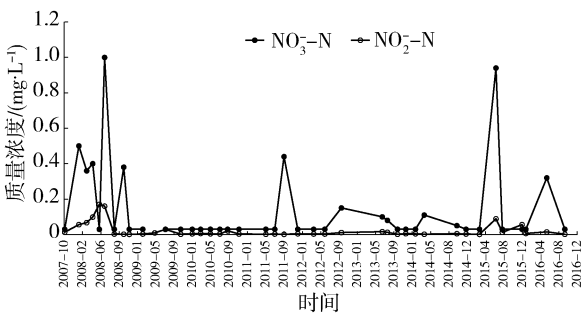


图 6 地下水中 NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 质量浓度随时间变化

表 2 受水前河水和地下水水质情况

类型	$\rho(\text{K}^+)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Na}^+)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{总硬度})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
15(30) 监测井	2.2	34.7	78.3	19.1	0.8	0.013	0.5	55.9	328	7.78
河水	17.9	99.6	63.5	24.2	0.48	0.176	6.9	93.3	213	7.80

4 结 论

- a. 河道再生水在受水区河床向地下水入渗过程中,河水中的 K^+ 与河床底部土层中的 Ca^{2+} 之间发生了显著的阳离子交换吸附,地下水中的 K^+ 浓度在受水 7 年后才开始升高。尽管再生水入渗进入地下水的路径上总硬度升高,但仍低于地下水的背景总硬度,再生水对地下水的总硬度具有物理稀释作用,地下水总硬度持续降低。
- b. 受水区河床底部细砂与粉质黏土交互的多层结构,有利于入渗水的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 的去除。再生水入渗过程中, NO_3^- -N、 NO_2^- -N 或未检出,或检出浓度很低。地下水的水质监测数据验证了土柱淋溶试验得到的水岩相互作用机理。

参考文献:

[1] 沈照理,朱宛华,钟佐桑. 水文地球化学基础[M]. 北京:地质出版社,1993.

[2] 王菲,王连军,孙秀云,等. 强酸性阳离子交换树脂对铅的吸附行为及机理[J]. 中国有色金属学报,2008,18 (3): 564-569. (WANG Fei, WANG Lianjun, SUN Xiuyun, et al. Adsorption behavior and mechanism of lead on strong-acid cation exchange resin [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18 (3): 564-569. (in Chinese))

[3] 翁连进,甘林火,王士斌,等. 大孔强酸型阳离子交换树脂对 L-精氨酸的吸附[J]. 过程工程学报,2004,4 (5): 391-396. (WENG Lianjin, GAN Linhuo, WANG Shibin, et al. Adsorption of L-arginine on macroporous strong acidic resins [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4 (5): 391-396. (in Chinese))

[4] 鲁雪梅,熊鹰,张广之,等. 锰氧化物-阳离子交换树脂复合材料的制备及其对水中重金属的吸附性能[J]. 环境化学,2012,31 (10): 1580-1588. (LU Xuemei, XIONG Ying, ZHANG Guangzhi, et al. Preparation of manganese oxide-cation exchange resin hybrid material and its adsorption property for heavy metals in aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31 (10): 1580-1588. (in Chinese))

[5] 牟晓杰,刘兴土,仝川,等. 人为干扰对闽江河口湿地土壤硝化-反硝化潜力的影响[J]. 中国环境科学,2013,33 (8): 1413-1419. (MOU Xiaojie, LIU Xingtu, TONG Chuan, et al. Effects of human disturbance on nitrification and denitrification potential in the Min River estuarine wetland [J]. China Environmental Science, 2013, 33 (8): 1413-1419. (in Chinese))

[6] 夏宏彩,金朝晖,李铁龙,等. 纳米铁系材料与反硝化菌复合去除地下水中硝酸盐氮研究[J]. 环境科学学报,

2010,30 (12): 2439-2444. (XIA Hongcai, JIN Zhaohui, LI Tielong, et al. Reduing natrate in groundwater by denitrifying bacteria combined with nanoiron-based materials [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30 (12): 2439-2444. (in Chinese))

[7] 邹伟国,张辰. 好氧池内反硝化脱氮现象的研究[J]. 中国给水排水,2007,23 (23): 89-92. (ZOU Weiguo, ZHANG Chen. Study on aerobic denitrification I aerobic tank [J]. China Water & Wastewater, 2007, 23 (23): 89-92. (in Chinese))

[8] 刘咏,严小三,张婷. 土壤硝酸盐污染的生物修复试验研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2010,33 (11): 1686-1689. (LIU Yong, YAN Xiaosan, ZHANG Ting. Experimental study of bioremediation of nitrate-contaminated soil [J]. Journal of HEFEI University of Technology (Natural Science), 2010, 33 (11): 1686-1689. (in Chinese))

[9] 王有乐,雷兴龙,陈连军,等. 土壤中好氧反硝化菌的分离及脱氮特性研究[J]. 环境工程学报,2011,5 (8): 1902-1906. (WANG Youle, LEI Xinglong, CHEN Lianjun, et al. Screening aerobic denitrifiers from soil and study on characteristics of denitrification [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5 (8): 1902-1906. (in Chinese))

[10] 郑晓笛,滕彦国,宋柳霆,等. 岸滤系统对典型污染物的去除机制及影响因素[J]. 水资源保护,2016,32 (6): 82-89. (ZHENG Xiaodi, TENG Yanguo, SONG Liuting, et al. Removal of typical pollutants with riverbank filtration system and influence factors [J]. Water Resources Protection, 2016, 32 (6): 82-89. (in Chinese))

[11] 龚松柏,高爱国,倪冠韬,等. 中国部分河口及其近海域缺氧现象研究[J]. 水资源保护,2017,33 (4): 62-69. (GONG Songbai, GAO Aiguo, NI Guantao, et al. Progress in research of hypoxia in estuaries and areas in China [J]. Water Resources Protection, 2017, 33 (4): 62-69. (in Chinese))

[12] 魏星,赵敏. 城市再生水项目社会资本合作方选择[J]. 水资源保护,2016,32 (5): 47-52. (WEI Xing, ZHAO Min. Selection of social capital partner in urban reclaimed water project [J]. Water Resources Protection, 2016, 32 (5): 47-52. (in Chinese))

(收稿日期:2017-02-19 编辑:王 芳)

