

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2018.03.12

Fe(Ⅲ)在地下砂质含水层介质中迁移行为模拟

邓天天^{1,2}, 马培¹, 李晗晟¹, 胡焱¹, 侯宇梦¹

(1. 河南工程学院资源与环境学院, 河南 郑州 451191;

2. 河南工程学院煤化工资源综合利用与污染治理河南省工程实验室, 河南 郑州 451191)

摘要:以大同盆地某高砷地下水污染区为研究对象,通过室内动态模拟实验研究了Fe(Ⅲ)在砂质含水层中的迁移转化规律。结果表明:Fe盐在砂质含水层的迁移转化更符合速率常数逐渐增高的一级迁移反应动力学。实验开始阶段出水主要以Fe(Ⅱ)为主;实验进行到300 h左右,出水孔中Fe(Ⅱ)的浓度达到最高值;之后氧气逐渐进入砂柱内,Fe(Ⅱ)被氧化为Fe(Ⅲ)。Fe在砂质含水层介质中穿透达到平衡时,Fe离子的总吸附量为0.4195 mol,相当于砂土的Fe离子吸附浓度为0.3648 mol/kg;水中Fe离子浓度为3.929 mmol/L,固液分配系数为0.0928 L/kg。沉积反应动力学的结果显示,FeCl₃在砂质颗粒表面的累积沉积量为2.469 g,沉积率为50.01%,平均沉积速率为每孔隙体积数0.015 g,铁盐在含水介质中迁移过程,除对流-弥散作用外,沉积作用非常明显。

关键词:Fe(Ⅲ); 迁移行为; 相态转化; 沉积规律; 高砷地下水; 地下砂质含水层

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2018)03-0075-05

Simulation on migration behavior of Fe(Ⅲ) in underground-sandy aquifer

DENG Tiantian^{1,2}, MA Pei¹, LI Hansheng¹, HU Ye¹, HOU Yumeng¹

(1. School of Resources and Environmental, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. Henan Engineering Laboratory of Pollution Control and Coal Chemical Resources Comprehensive Utilization, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: Taking a region with high arsenic polluted groundwater in Datong Basin as the research object, the migration and transformation of Fe(Ⅲ) in underground-sandy aquifer were studied through an indoor dynamic simulation experiment. The results showed that migration and transformation behaviors of Fe(Ⅲ) in underground-sandy aquifer match the first order migration reaction kinetics with a increasing rate constant. In the beginning of the experiment, Fe(Ⅱ) was the primary component in effluent, and Fe(Ⅱ) content reached to the highest value after 300 hours. Then, after the oxygen gradually entered the sand column, Fe(Ⅱ) was oxidized to Fe(Ⅲ). When the iron reached its balance in underground-sandy aquifer, the total adsorption of Fe was 0.4195 mol, which was equivalent to the adsorption concentration of Fe ions by sand was 0.3648 mol/kg. The Fe ion concentration in water was 3.929 mmol/L, and the value of K_d was 0.0928 L/kg. Deposition reaction kinetics results showed that the cumulative deposition of FeCl₃ in sand was 2.469 g, and the deposition rate was 50.01%. The average deposition rate was 0.015 g per number of pore volume. During the transformation of iron in underground-sandy aquifer, the sedimentation was very obvious besides the convection-dispersion effect.

Key words: Fe(Ⅲ); migration behavior; phase transition; deposition law; high arsenic polluted underground water; underground-sandy aquifer

基金项目:河南工程学院博士基金(D2016013);河南省科技攻关项目(172102310245)

作者简介:邓天天(1987—),女,讲师,博士研究生,主要从事地下水及土壤重金属污染治理研究。E-mail:280233394@qq.com

高砷地下水的原位修复是近年来环境领域的热点之一,其中以铁元素为基础材料的各种反应介质在 PRB (permeable reactive barrier) 技术中备受关注^[1],铁盐类化合物在中性及弱碱性环境中均能生成具有相对较高的比表面积和表面电荷的铁氧化物^[2-3],对铜、铅^[4]、砷、锌、铬、镉等金属或类金属具有很强的吸附能力^[5],是理想的 PRB 反应介质。Fe 盐去除含砷地下水的研究较为成熟,但有关其在含砷地下水中迁移变化规律的研究却比较欠缺^[6]。地下水介质中往往含有大量的铁、锰氧化物矿物,含水层介质的岩性、化学性质、成分组成和介质颗粒大小等是影响其中 Fe 元素迁移的重要因素。本文主要研究 Fe 盐在地下砂质含水层介质中的环境行为及其迁移转化规律,以期为进一步建立相关铁盐 PRB 技术除砷提供技术支持。

1 研究方法

从钻孔的垂向分布特征上看,高砷地下水所在层位绝大多数为砂质含水层。实验砂样来自大同盆地内某高砷地下水区域,砂层深度在地下 25.4 ~ 25.8 m 处。起钻后,选取砂层样品芯柱长约 15 cm,直径约 10 cm,对采集的样品立即用保鲜膜包裹 5 层以上,并用两个保鲜袋密封,装入 PVC 试样盒,在实验室按等量原则混合,混合后风干、碾碎、过 0.5 mm 筛后备用。

实验的动态装置柱体为密封性良好的有机玻璃管(图 1),其中 A 为进水装置,装置长 1 m,内径 2.5 cm,0 和 6 分别代表进、出水口,1 ~ 5 为取样口,进、出水口距离首尾取样口 10 cm,其余各取样口之间距离为 20 cm。B 为蠕动泵,用于控制水流流速为 $1.516 \times 10^{-4} \sim 1.685 \times 10^{-4}$ cm/s,用来模拟地下水流速。

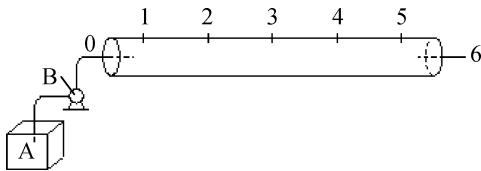


图 1 实验装置示意图

在砂柱上下层各垫置粒径较大的砾石,上部利于均匀加液,下部用于避免土壤颗粒随出液流出,实验砂柱的孔隙度为 0.31,砂样密度为 2.09 g/cm³,距离流速约为 0.101 cm/min。实验开始时,先将柱内通入纯度为 99.99% 的 N₂,以排出柱内的空气;然后用去离子水渗过砂柱,以保证固液相的平衡;当柱体进出水速度基本一致时,换用含有 Fe(Ⅲ)的溶液,进水浓度保持在 20 mg/L。每隔 24 h 进行一次

取样分析,用邻菲罗啉分光光度法测得各个取样口的 Fe(T)、Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的浓度。在整个实验过程中,利用蠕动泵进行供水,保持供水水头不变。

2 结果与分析

2.1 Fe 在砂质含水层中的穿透曲线分析

土壤溶质穿透曲线反映出流溶质浓度随时间或土壤孔隙体积分数的变化过程。以相对浓度 C_i/C_0 为纵坐标(C_i 为渗出液浓度, C_0 为渗入液浓度),渗过砂柱水的孔隙时间为横坐标,绘制穿透曲线(图 2)。

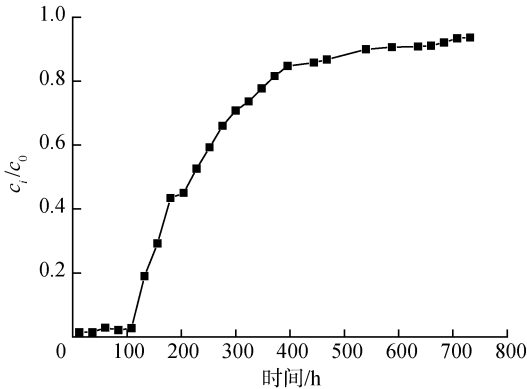


图 2 Fe 在砂柱中的穿透曲线

实验所得到的 Fe 在饱和填充柱内的穿透曲线被用来分析在多孔砂质含水层介质中的迁移行为。由图 2 可以看出,在前 13 个孔隙体积分里,出水口的浓度几乎为 0,说明 Fe 离子完全被吸附,此后渗出液中总 Fe 浓度逐步增加,直至第 127 孔隙体积分水渗过砂柱时, $C_i/C_0 = 1$,砂土的吸附量耗尽。据计算,Fe 离子的总吸附量为 0.4195 mol,相当于砂土的 Fe 离子吸附浓度为 0.3648 mol/kg;平衡时,水中 Fe 离子浓度为 3.929 mmol/L。据此算得固液分配系数 $K_d = 0.0928$ L/kg。吸附实验求得的总吸附量 G 可能包括沉淀以及过滤截留部分在内,在实验中一般都做吸附处理,不做区分。

2.2 Fe 盐在砂质含水层中的迁移反应动力学分析

由于固液相之间(水岩间)的各种作用,使得水中溶质的迁移与水的迁移产生一定的差异,出现前者比后者迟后的现象。可用迟后方程来描述:

$$V_c = \frac{V}{R} \tag{1}$$

其中, $R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n}$, $K_d = \frac{S}{\rho}$

式中: V_c 为溶质迁移速度,m/d; V 为地下水实际流速,m/d; R 为迟后因子,无量纲; n 为孔隙度,无量纲; ρ_b 为岩土密度,g/cm³; S 为平衡时固相吸附的溶质质量比,mg/kg; ρ 为平衡时液相溶质质量浓度,mg/L。

根据计算,Fe 的迁移速度是地下水流速的

0.002 1倍,即当地下水迁移 1 000 m 时,铁只迁移了 2.1 m。此处提及的 Fe,以 Fe(Ⅲ)为主要存在形式。尽管在研究中发现迁移过程中出水溶液中的 Fe 价态发生了一定的变化,但成分依旧以 Fe(Ⅲ)为主。对比前期 Fe(Ⅱ)的迁移实验结果不难发现,Fe(Ⅲ)在水体中的迁移速率远远小于 Fe(Ⅱ),在同样的砂质介质中,Fe(Ⅲ)的迁移速度是 Fe(Ⅱ)的 0.031 倍左右。这主要是因为 Fe(Ⅲ)容易在水体中生成难溶氢氧化物而发生沉淀,从而迁移性降低。

以总 Fe 为对象研究其在砂柱中迁移的动力学过程。参考反应动力学的一般形式,对运移实验的迁移动力学级数进行确定。对进水不同孔隙体积(孔隙体积个数 P_v 是指流过砂柱的水量与砂柱内含水介质的孔隙体积之比)的取样结果进行零级、一级和二级动力学拟合,结果见表 1。

表 1 进水不同孔隙体积时的迁移动力学拟合参数

P_v	零级动力学		一级动力学		二级动力学	
	R^2	速率常数	R^2	速率常数	R^2	速率常数
10	0.879	12.11	0.927	1.061	0.766	4.109
20	0.958	11.44	0.987	1.401	0.576	0.288
30	0.916	10.37	0.996	1.43	0.497	0.108
40	0.930	4.98	0.998	1.602	0.969	0.026
50	0.963	3.77	0.988	1.623	0.656	0.015
60	0.923	3.42	0.993	1.679	0.852	0.018
70	0.979	2.81	0.991	1.716	0.850	0.012
80	0.985	2.26	0.996	1.805	0.784	0.01
90	0.935	1.99	0.977	2.641	0.452	0.003 9
100	0.914	1.58	0.998	3.382	0.367	0.001 3

由表 1 可以看出,一级反应动力学可以更好地拟合进水不同孔隙体积时铁在砂柱中迁移的动力学反应。随着进水孔隙体积的增加,速率常数逐渐增高,当进水孔隙体积个数分别为 10、20、50 和 90 时,速率常数依次为 1.061、1.401、1.623 和 2.641。因此,铁的迁移符合速率常数逐渐增高的一级迁移反应动力学。具体的拟合曲线见图 3。

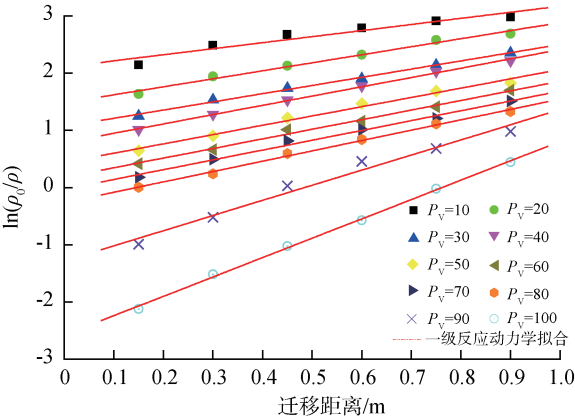


图 3 进水不同孔隙体积个数时的一级动力学拟合曲线

2.3 Fe 盐在砂质含水层迁移过程中的相态变化

变价元素是介质环境氧化还原条件的良好标志,因此,根据 Fe 离子价态可以判断含水层层介质的氧化还原性。从实验结果可以看出,砂柱出水孔中 Fe(Ⅱ)占总铁 Fe(T)的比例随时间发生一定的变化(图 4),在实验开始阶段,由于柱内的密闭还原环境,出水主要以 Fe(Ⅱ)为主;在实验进行到 300 h 左右,出水孔中 Fe(Ⅱ)的质量浓度达到最高值;之后氧气逐渐进入砂柱内,Fe(Ⅱ)被氧化为 Fe(Ⅲ)。

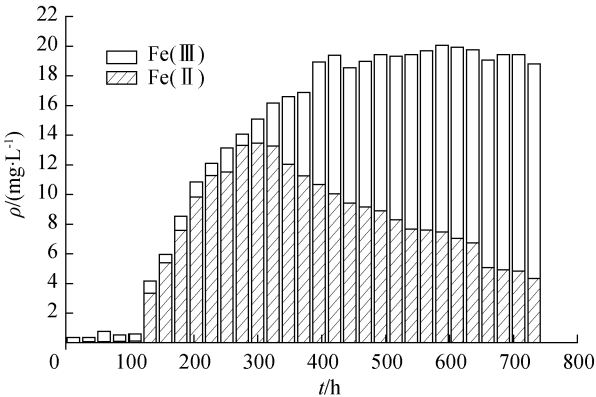


图 4 出水孔 Fe(Ⅱ)和 Fe(T)的质量浓度随时间变化情况

由图 4 可以看出,Fe 在砂柱内迁移的过程中相态发生了一定的变化。在反应进行的前期,Fe(Ⅱ)在出水溶液中的比例一直占优势地位,300 h 时质量浓度达到最高值 12.8 mg/L,占出水中 Fe(T)的 90%。此时砂柱内的 DO 几乎被耗尽,还原效应显著。

Fe 在溶液中的溶解完全受到环境的影响,控制其溶解与沉淀的最根本的因素是 pH 和 Eh,总体规律为:pH 降低,在酸性环境下,Fe 的还原作用增强,促使 Fe 呈二价状态被溶解到溶液中去;pH 升高,在碱性条件下,Fe 的氧化作用增强,促使 Fe 呈三价状态从溶液中沉淀下来。图 5 为 Fe 的 Eh-pH 图。从

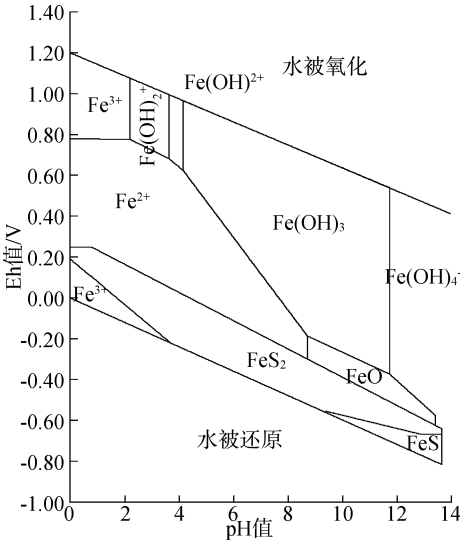


图 5 Fe 的 Eh-pH 图

图5可以看出,假设进水 pH 不变,则系统 Eh 的降低必然引起难溶的 Fe(Ⅲ)化合物还原为可溶的 Fe(Ⅱ),可以得出还原作用会导致溶解,氧化作用必然引起沉淀的结论。而地下水和海相沉积物中的孔隙水,都是不含氧的,在无氧条件下,可溶铁最主要的形式为 Fe(Ⅱ)。

水体中的铁、锰等变价元素对于介质环境变化都有特别的敏感性^[7]。介质环境不仅对水体中元素的浓度水平具有重要的作用,而且对其在水体中的价态及形式都有明显的控制作用。在大同盆地山阴县内,地下水 pH 的平均值在 8.5 左右,属于弱碱性,所以此区内地下水介质环境的 Eh 应该在 0 V 以下,含水层介质呈现为弱还原性-还原性的环境,这种介质环境为区域内地下水 Fe(Ⅱ)的存在创造了有利条件。在实地调查中不难发现,地下水更多地出现在当地封闭式的居民井内,这种环境使得大气中的氧气几乎不能扩散进入,井水的介质环境还原性更强,因此 Fe 主要以 Fe(Ⅱ)的形式存在。

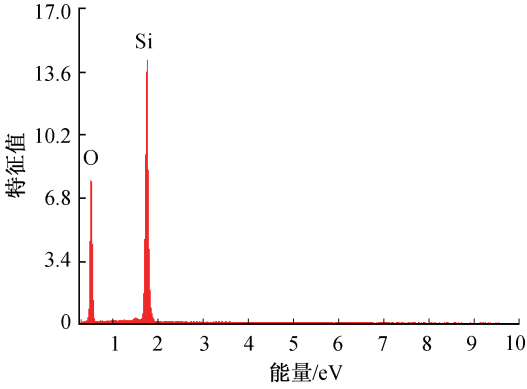
2.4 Fe 盐在砂质含水介质中的沉积特征

一般而言,铁在地球化学中的沉积作用主要是指铁从溶液中发生沉淀以及在不同条件下形成不同的含铁矿物的原因与地球化学过程。铁的沉积作用方式取决于铁将要发生沉淀之前的存在形式和沉淀时的环境^[8]。铁的碎屑矿物与铁的胶体以及含铁溶液在沉淀的机制方面则是完全不同的。碎屑铁矿物质的沉积属于物理性机械沉积作用,而铁以离子、络合物及胶体形式发生的沉积都属于化学沉积作用。

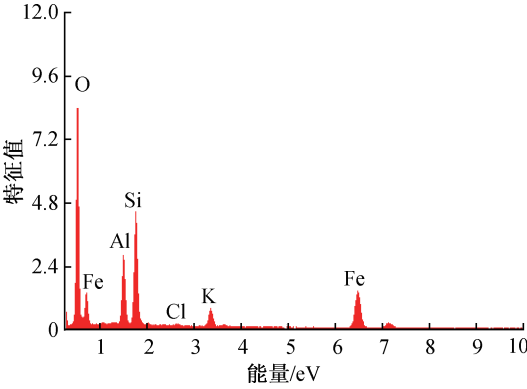
自然界的溶液环境中,在任何时间与地点都可以发生赤铁矿的沉积作用,但该反应更容易在碱性条件下发生。如,溶有铁质的酸性河水,在流入海洋时与海水发生混合而使碱度升高,可以引起铁的沉淀。在河流或三角洲由砂、卵石及黏土构成的互层中,蓄水层的岩芯内含有大量的赤铁矿胶结核物质,这主要是由地下水低 Eh、高 pH 的环境造成的。本实验主要研究 Fe 盐在砂质含水层中的沉积规律。通过对 Fe 盐在砂质颗粒介质表面的沉积状态研究其微观表征,图4为实验进行前后砂样 XRD 及 SEM 表征图。从图4中可以看出,Fe 盐的加入导致砂质颗粒表面的白色胶状物质越来越多,尤其以颗粒上凹陷部位聚集最为密集。

由图4可以看出,实验进行初期,砂柱内砂样的主要成分为 SiO₂,表层基本不含其他杂质离子,这是由于在实验之前用酸对其进行了处理,使得表面的矿物成分均被酸洗脱,Fe 离子在柱子内穿透后,砂土表面出现了大量的白色斑点状颗粒。将激光分

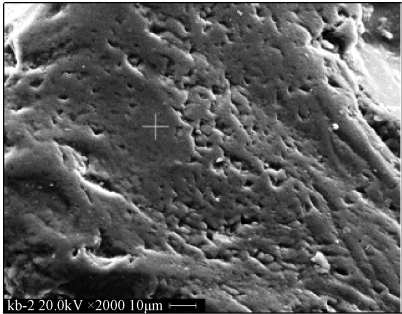
别打在砂土表面光滑处及白色颗粒物上,其红外光谱分析图的主要区别在于 Fe 峰的出现,由此可以推得此白色颗粒物的主要成分为 Fe。



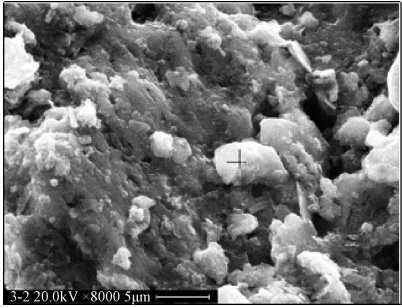
(a) 实验开始前砂样 XRD 图谱



(b) 实验结束后砂样 XRD 图谱



(c) 实验开始前砂样 SEM 图谱



(d) 实验结束后砂样 SEM 图谱

图4 实验前后砂样 XRD 及 SEM 图谱

由于 Fe³⁺ 相比 Al³⁺ 更容易羟化,因而在多数含水层介质中,Fe³⁺ 主要以 Fe(OH)₃ 的形式发生沉淀作用,很少存在于黏土矿物的晶格内部,最终会以

Fe₂O₃的形式保存下来,其中最常见的形式是赤铁矿和针铁矿^[9]。据观测,砂质介质在通入含 Fe³⁺ 溶液之后,颗粒表面呈现暗红褐色,因此推断,此时砂土表面覆盖的铁主要以针铁矿为主。在这种低温和中等 pH 条件下,存在的非晶质大容积深褐色胶体在铁的地球化学过程中发挥重要作用。

实际上,地下水系统中携带的铁往往是胶体铁,它的沉积机制是相对比较复杂的^[10]。在弱酸性和中性溶液内,铁可形成 Fe(Ⅲ)的水络合阳离子,使胶体颗粒带正电;相反,在碱性条件下,铁主要形成 Fe(Ⅲ)的水络合阴离子。Fe(Ⅲ)的水络合阳离子有强烈的聚合倾向,当聚合为二聚离子时,在溶液中非常稳定。由此可见,铁盐在地下水介质环境中发生的并不是简单的吸附沉淀作用,Fe(Ⅱ)在一定条件下可以发生氧化反应形成 Fe(OH)₃ 的胶体,这种胶体在形成凝胶沉淀过程中可以长时间稳定在水中。为精确描述 Fe 盐在含水介质中的沉积特征,引入累积沉积量 S_s 和沉积率 S_i 的概念,计算公式为

$$S_s = \sum_{i=1}^n (\rho_0 - \rho_i) V_i \tag{2}$$

$$S_i = S_s / \sum_{i=1}^n \rho_0 V_i \times 100\% \tag{3}$$

式中:ρ₀ 为进水胶体质量浓度,mg/L;ρ_i 为孔隙体积个数为 i 时出水胶体质量浓度,mg/L;V_i 为孔隙体积个数为 i 时出水体积,L。

计算可得,Fe 在砂质含水层介质中累积沉积量为 2.469 g,沉积率为 50.01%,平均沉积速率为每孔隙体积数 0.015 g,可以看出 Fe 盐在含水介质中迁移过程中,除发生对流-弥散作用外,沉积作用明显。

3 结 论

a. Fe(Ⅲ)在砂质介质中的迁移行为更符合一级迁移动力学模型,但迁移速率相对缓慢,为地下水迁移速度的 0.0021 倍,是 Fe(Ⅱ)迁移速率的 0.031 倍。Fe(Ⅲ)在砂质含水层中具有良好的沉积作用。

b. Fe(Ⅲ)在砂质含水层介质中穿透达到平衡时,Fe 离子的总吸附量为 0.4195 mol,砂土的 Fe 离子吸附浓度为 0.3648 mol/kg;水中 Fe 离子浓度为 3.929 mmol/L,固液分配系数为 0.0928 L/kg。累积沉积量为 2.469 g,沉积率为 50.01%,平均沉积速率为每孔隙体积数 0.015 g。Fe(Ⅲ)在含水介质中的迁移过程,除发生对流-弥散作用外,沉积作用明显。

c. Fe(Ⅲ)在迁移的过程中极易发生相态的改变,主要受到体系氧化还原环境的影响。

参考文献:

[1] BLOWES D W, PTACEK C J, BENNER S G, et al.

Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000,45(1/2):123-137.

[2] 刘凤莲,刘兴荣. 零价铁脱除水中六价铬的实验研究[J]. 环境与健康杂志,2009,26(2):139-141. (LIU Fenglian,LIU Xingrong. Removal of Chromium(Ⅵ) with zero valent iron;an experimental research[J]. Journal of Environment and Health, 2009, 26(2): 139-141. (in Chinese))

[3] 李雅,张增强,唐次来,等. Fe0 去除地下水中六价铬的研究[J]. 中国农业大学学报,2011,16(2):160-164. (LI Ya,ZHANG Zengqiang,TANG Cilai. Simulation on reduction of hexavalent chromium from groundwater using zero valent iron [J]. Journal of China Agricultural University,2011,16(2):160-164. (in Chinese))

[4] KHEMARATH O. Multimetal equilibrium sorption and transport modeling for copper,chromium,and arsenic in an iron oxide coated sand,synthetic groundwater system[D]. Oregon State:Oregon State University,2001.

[5] 黄自力,胡岳华,徐兢. 涂铁石英砂的制备及其对砷的吸附[J]. 污染防治技术,2003,16(4):13-16. (HUANG Zili,HU Yuehua,XU Jin. Preparation of iron oxide coated sand and adsorption of As [J]. Pollution Control Technology,2003,16(4):13-16. (in Chinese))

[6] 杨鸿艺,秦荷杰,关小红. 氧气对零价铁去除三价砷过程的影响及其机制[J]. 水资源保护,2017,33(5):164-169. (YANG Hongyi,QIN Hejie, GUANG Xiaohong. Influence of oxygen on arsenite removal with zerovalent iron and involved mechanisms [J]. Water Resources Protection,2017,33(5):164-169. (in Chinese))

[7] 曾昭华. 长江中下游地区地下水中化学元素的背景特征及形成[J]. 地质学报,1996(3):262-269. (ZENG Zhaohua. The background features and foration of chemical flement of ground water in the region of the middle and lower reaches of the Yagntze River[J]. Acta Geologica Sinica,1996(3):262-269. (in Chinese))

[8] 贾晓玉,李海明. 不同酸碱条件下胶体迁移对含水介质渗透性的影响[J]. 环境科学与技术,2009,32(5):46-47. (JIA Xiaoyu,LI Haiming. Effect of colloid transport on porous medium permeability in different acidic and basic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2009,32(5):46-47. (in Chinese))

[9] 李海明,李云. 咸水中胶体迁移-沉积对砂介质渗透性损失的数学模型[J]. 环境科学研究,2010,23(3):346-348. (LI Haiming,LI Yun. Mathematical model of colloid transport-deposition on permeability loss of sand medium in salt water[J]. Research of Environmental Sciences, 2010,23(3):346-348. (in Chinese))

[10] 邓天天,李晗晟,胡烨,等. 覆铁石英砂对 As 的固化机理及影响因素[J]. 水资源保护,2017,33(6):102-108. (DENG Tiantian,LI Hansheng, HU Ye, et al. Study on curing mechisms and influence factors of arsenic by iron oxide cozted sand[J]. Water Resources Protection,2017, 33(6):102-108. (in Chinese))