

土壤与水环境间离子交换过程模拟研究

刘 凌

(河海大学水文系, 210098)

王 瑚 王则成

(河海大学环水所)

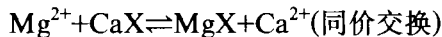
摘 要

本文研究了土壤与水环境间可逆离子交换过程,提出了物料平衡与化学反应平衡相结合的观点,在此基础上,建立了离子在土壤柱中进行一维的平移、弥散以及离子交换反应的数学模型。为了验证数学模型的可靠性,本文从文献实验资料和作者所做的实验室模型实验两方面,充分证明了数学模型基本正确。利用该模型,可以求出土壤柱固定相和流动相中任何时间、任何位置 A、B 两离子的浓度数值。因此,在当前特别强调定量预测土壤及地下水所受污染的情况下,该成果有一定的参考价值。

关键词 离子交换, 选择性系数, 阳离子交换容量

天然降水及污水中含有的大量污染物离子,随污水溶液渗入土壤之后,一般要经历挥发、植物吸收、离子交换、微生物降解等各种生物、化学过程,其中离子交换过程是许多污染物离子首先发生的,而且是非常重要的一个环节,是污染物离子在土壤中迁移、转化的重要方式之一,直接关系到污染物对土壤以及地下水污染程度的大小。

NH_4^+ 、 Mg^{2+} 是污水中常见的离子,当它们进入土壤后,将与土壤胶体表面所吸附的 Ca^{2+} 进行如下可逆交换反应^[1]:



式中 X 代表土壤胶体。

由于交换反应的发生,土壤胶体表面的部分 Ca^{2+} 被置换下来,随着下渗水进入地下水中,造成地下水硬度升高;而吸附在土壤中的、以及处于土壤水流动相中的 NH_4^+ 除了一部分会被植物吸收外,另外相当一部分将通过硝化细菌的作用氧化成 NO_3^- ,并通过下渗作用,进入地下水中,造成地下水中 NO_3^- 含量也严重上升。因此,地下水硬度和 NO_3^- 含量的升高,与 NH_4^+ 同土壤之间发生的离子交换过程有着密切关系,这也是讨论土壤与水环境间离子交换过程非常必要的原因所在。

研究土壤与水环境间发生的可逆离子交换反应,其中非常重要的一个环节,就是研究其交换速度的决定因素,关于这一问题,目前主要存在以下几种观点:

第一,认为离子交换速度由“膜扩散速度”所决定。

第二,认为离子交换速度由“颗粒扩散速度”所决定。

第三,认为离子交换反应是一个二级的动力学反应,离子交换速度由二级反应的动力学速度决定。

第四,将离子交换反应的固定相和流动相离子浓度之间的关系用经验公式来表示,等等……。

以上几种观点在解决实际问题时,或太复杂,或与实验结果相差较大,因此都遇到了一些困难。

本文假定,土壤与水环境间发生的可逆离子交换反应具有“平衡理论”的特点,也就是说,这是一种能在短时间内迅速达到动态平衡的可逆反应,离子交换反应的速度虽因土壤胶体的种类而异,但是,相比于水流在土壤中很慢的渗流速度来说,交换反应的速度很快,凡是水流到达的土壤界面,交换反应已达到了平衡。这样,参加交换反应的各物质的浓度之间就可以用平衡常数联系起来。本文的数学模型将建立在此观点的基础上。

1 实验方法

1.1 物理模型

为了充分研究土壤与水环境间离子交换的过程,我们在实验室条件下设计了一个物理模型——土壤柱,来模拟野外实际体系下,污水溶液持续不断渗入土壤的情况。

土壤柱由三部分组成,最上面为配水层,中间为土壤层,下面为承托层,柱子的最底端为流出液出口。污水溶液通过配水层后,均匀的、持续的渗入土壤层中,在土壤层中进行一维纵向平移、弥散以及与土壤胶体进行瞬间能达到平衡的离子交换反应。当渗流到达土壤柱底部后,通过承托层,从出口处流出。出口处流出液中各离子的浓度大小,即相当于模拟污水入渗对地下水的污染情况。

1.2 数学模型

1.2.1 数学物理方程的建立

利用物料平衡的原理,可以推导出离子在土壤柱中进行的一维平移、弥散以及离子交换反应的数学物理方程^[2,3]。

假设,污水中的离子为 A 离子,土壤胶体表面原来吸附的离子为 B 离子,发生的反应为:



为考虑问题的方便,假设,土壤为均质土壤,A、B 两种离子在土壤柱流动相中的纵向弥散系数相同并保持恒定;水溶液在土壤柱中的渗流速度相同并保持恒定。根据物料平衡原理,A、B 离子在土壤柱中的迁移扩散,可推导出以下偏微分方程:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial S_A}{\partial t} + V \frac{\partial C_A}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \frac{\partial S_B}{\partial t} + V \frac{\partial C_B}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} \quad (3)$$

其中: D ——A、B 两离子的纵向弥散系数 (m^2/s);

V ——平均孔隙水流速(等于渗流速度除以孔隙率) (m/s);

C_A ——A 离子在流动相(水溶液)中的浓度 (mmol / L);

C_B ——B 离子在流动相中的浓度 (mmol / L);

S_A ——A 离子在固定相(土壤)中的浓度 (mmol / L);

S_B ——B 离子在固定相中的浓度 (mmol / L);

t ——渗透时间 (s);

z ——纵向深度 (m)。

又,由离子交换反应(1)式,可以分为同价离子交换和异价离子交换两种情况。

[1] 同价离子间的交换反应:



设 k_1 为正反应速度常数, k_2 为负反应速度常数。

根据二级反应的动力学方程,有:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A S_B - k_2 C_B S_A$$

首先根据本文的“平衡理论”,当渗流速度很慢,化学反应有充分的时间达到平衡时,则:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= k_1 C_A S_B - k_2 C_B S_A = 0 \\ \frac{C_B S_A}{C_A S_B} &= \frac{k_1}{k_2} = k \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式中 k 称为离子交换反应的选择性系数。虽然它不是一个绝对恒定的热力学平衡常数,但据 Helfferich^[4]等人的研究表明, k 的数值会随着电解质的总浓度和各离子的浓度分数的变化而变化,由于选择性系数 k 比较适用于处理这种吸附体系,而且在比较大的浓度范围内 k 的数值变化不大,所以在本文以后的讨论中,认定选择性系数 k 的数值基本为一个常数。

其次,设 Q 是土壤的阳离子交换容量 (mmol / kg), θ 为土壤的孔隙率, ρ 为土壤的容重 (kg / L)。

要将 Q 表示为与 C_A, C_B 同样的单位,即 mmol / L,则以 mmol / L 为单位的阳离子交换容量以 R 表示,且:

$$R = Q\rho / \theta \quad (6)$$

又根据土壤的阳离子交换容量保持恒定的要求,则

$$S_A + S_B = R \quad (7)$$

$$S_B = R - S_A \quad (8)$$

将(8)代入(5),得:

$$S_A = kRC_A / (C_B + kC_A) \quad (9)$$

$$S_B = RC_B / (C_B + kC_A) \quad (10)$$

将(9)代入(2),将(10)代入(3),得:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D}{1 + \varphi_1} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{V}{1 + \varphi_1} \frac{\partial C_A}{\partial z} + F_1 \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D}{1 + \varphi_2} \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} - \frac{V}{1 + \varphi_2} \frac{\partial C_B}{\partial z} + F_2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (12)$$

其中:

$$\varphi_1 = \frac{kRC_B}{(C_B + kC_A)^2} \quad (13)$$

$$\varphi_2 = \frac{kRC_A}{(C_B + kC_A)^2} \quad (14)$$

$$F_1 = \frac{\varphi_2}{1 + \varphi_1} \quad (15)$$

$$F_2 = \frac{\varphi_1}{1 + \varphi_2} \quad (16)$$

这样,方程(2)、(3)、(5)、(7)就可转化为偏微分方程(11)、(12)。

[2] 异价离子之间的交换反应:



同理有:

$$k = \frac{C_B S_A^2}{C_A^2 S_B} \quad (18)$$

$$S_A + 2S_B = R \quad (19)$$

把 $S_B = \frac{1}{2}(R - S_A)$ 代入(18)式中,有:

$$k = \frac{2C_B \cdot S_A^2}{C_A^2 \cdot (R - S_A)}$$

$$\text{令: } Y = kC_A^2 / (4C_B) \quad (20)$$

$$\text{则得: } S_A = (Y^2 + 2RY)^{1/2} - Y \quad (21)$$

$$S_B = \frac{1}{2}(R + Y - \sqrt{Y^2 + 2RY}) \quad (22)$$

将(21)代入(2), (22)代入(3)中,则:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D}{1 + \varphi_1} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{V}{1 + \varphi_1} \frac{\partial C_A}{\partial z} + F_1 \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D}{1 + \varphi_2} \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} - \frac{V}{1 + \varphi_2} \frac{\partial C_B}{\partial z} + F_2 \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (12)$$

其中: $\varphi_1 = 2Yg / C_A$ (23)

$$\varphi_2 = Yg / (2C_B) \quad (24)$$

$$F_1 = 2\varphi_2 / (1 + \varphi_1) \quad (25)$$

$$F_2 = \frac{\varphi_1}{2(1 + \varphi_2)} \quad (26)$$

$$g = (Y + R) / (Y^2 + 2RY)^{1/2} - 1 \quad (27)$$

在异价离子交换反应的情况下,方程(2)、(3)、(18)、(19)也转化为偏微分方程(11)和(12),只不过此时方程中的系数 φ_1 、 φ_2 、 F_1 、 F_2 与同价离子反应时的系数 φ_1 、 φ_2 、 F_1 、 F_2 不同而已。

1.2.2 初始条件和边界条件 (1) $z=0, t \geq 0$ 时, $C_A = A_0, C_B = 0$; (2) $0 < z < L, t = 0$ 时, $C_A = 0, C_B = B_0$ (L 为土壤柱高度); (3) $0 < z < L, t = 0$ 时, 对于同价离子交换, 有: $S_A = 0, S_B = R$, 对于异价离子交换, 有: $S_A = 0, S_B = \frac{R}{2}$; (4) $z = \infty, t \geq 0$ 时, $\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0, \frac{\partial C_B}{\partial z} = 0$

综上所述,在初始状态下,柱中的土壤为 B 离子所饱和,即为 B 型土壤,且为均质体系,柱中所充满的流动相中, B 离子浓度为 B_0 , A 离子浓度与 B 离子相比可以忽略不计。这时,打开流入液的闸门,将一个只含有 A 离子、且浓度为 A_0 的污水溶液连续注入土壤柱中。

1.2.3 数值解法 由于方程(11)、(12)系数 φ_1 、 φ_2 、 F_1 、 F_2 包含变量 C_A 、 C_B 在内,所以,这是一个变系数的二阶偏微分方程组。对于这样的方程,分析解无法求得,只能采用数值解法。

利用有限差分法,采用 Crank-Nicholson 差分格式,将方程(11)和(12)离散。

设:

$$z_i = i\Delta z$$

$$t_j = j\Delta t$$

则 Crank-Nicholson 差分格式为:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{C_{Ai}^{j+1} - C_{Ai}^j}{\Delta t} \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{1}{4\Delta z} (C_{Ai+1}^{j+1} - C_{Ai-1}^{j+1} + C_{Ai+1}^j - C_{Ai-1}^j) \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{1}{2\Delta z^2} (C_{Ai+1}^{j+1} + C_{Ai-1}^{j+1} - 2C_{Ai}^{j+1} + C_{Ai+1}^j - 2C_{Ai}^j + C_{Ai-1}^j) \quad (30)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{C_{Bi}^{j+1} - C_{Bi}^j}{\Delta t} \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial z} = \frac{1}{4\Delta z} (C_{Bi+1}^{j+1} - C_{Bi-1}^{j+1} + C_{Ai+1}^j - C_{Ai-1}^j) \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} = \frac{1}{2\Delta z^2} (C_{Bi+1}^{j+1} + C_{Bi-1}^{j+1} - 2C_{Bi}^{j+1} + C_{Bi+1}^j - 2C_{Bi}^j + C_{Bi-1}^j) \quad (33)$$

将(28)、(29)、(30)、(31)代入(11)式,将(28)、(31)、(32)、(33)代入(12)式,并整理得:

$$\begin{aligned} & (1 + S_2)C_{Ai-1}^{j+1} - \{2 + S_1(1 + \varphi_1)\}C_{Ai}^{j+1} + (1 - S_2)C_{Ai+1}^{j+1} \\ & = -(1 + S_2)C_{Ai-1}^j + \{2 - S_1(1 + \varphi_1)\}C_{Ai}^j - (1 - S_2)C_{Ai+1}^j \\ & \quad - S_1F_1(1 + \varphi_1)(C_{Bi}^{j+1} - C_{Bi}^j) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} & (1 + S_2)C_{Bi-1}^{j+1} - \{2 + S_1(1 + \varphi_2)\}C_{Bi}^{j+1} + (1 - S_2)C_{Bi+1}^{j+1} \\ & = -(1 + S_2)C_{Bi-1}^j + \{2 - S_1(1 + \varphi_2)\}C_{Bi}^j - (1 - S_2)C_{Bi+1}^j \\ & \quad - S_1F_1(1 + \varphi_2)(C_{Ai}^{j+1} - C_{Ai}^j) \end{aligned} \quad (35)$$

其中: $S_1 = 2(\Delta z)^2 / (D\Delta t)$ (36)

$$S_2 = V\Delta z / (2D) \quad (37)$$

在差分方程(34)、(35)两式中, $i=1, 2, \dots, n$ 代表 z 方向的结点数, Δz 代表 z 方向的结距; $j=1, 2, \dots, m$ 代表 t 方向的结点数, Δt 代表 t 方向的结距。

要解差分方程(34)、(35),根据野外污水入渗土壤柱的体系中所可能发生的实际情况,可以分为以下两种类型来考虑:

(1) 流动相中 A、B 两离子的浓度之和等于常数。此时,又可根据 A、B 两离子为同价还是异价,再分以下两种情况来考虑:

[1] A、B 为同价离子。即离子交换反应为: $A^+ + BX \rightleftharpoons B^+ + AX$, 在这种情况下,初始条件为:

$$z=0, t>0 \text{ 时, } C_A = CT(\text{常数}), C_B = 0$$

$$0 < z < L, t=0 \text{ 时, } C_A = 0, C_B = CT$$

这样,当污水开始入渗土壤柱以后,在整个土壤柱的任何位置,都有:

$$C_A + C_B = CT(\text{常数}) \quad (38)$$

满足(38)式后,差分方程(34)、(35)就可以合并为一个方程:

因为:

$$C_{Bi}^{j+1} - C_{Bi}^j = (CT - C_{Ai}^{j+1}) - (CT - C_{Ai}^j) = C_{Ai}^j - C_{Ai}^{j+1} \quad (39)$$

所以,将(39)代入(34)后,可得下列差分方程:

$$\begin{aligned} & (1+S_2)C_{A_{i-1}}^{j+1} - \{2+S_1(1+\varphi_1)(1+F_1)\}C_{A_i}^{j+1} + (1-S_2)C_{A_{i+1}}^{j+1} \\ & = -(1+S_2)C_{A_{i-1}}^j + \{2-S_1(1+\varphi_1)(1+F_1)\}C_{A_i}^j - (1-S_2)C_{A_{i+1}}^j \end{aligned} \quad (40)$$

采用 Thomas 追赶法,解差分方程(40),可求出未知数 C_A ,并进而求出 C_B 。

[2] A、B 为异价离子。即离子交换反应为: $2A^+ + BX_2 \rightleftharpoons 2AX + B^{2+}$, 在这种情况下,初始条件为:

$$z=0, t \geq 0 \text{ 时, } C_A = CT(\text{常数}), C_B = 0$$

$$0 < z < L, t = 0 \text{ 时, } C_A = 0, C_B = \frac{CT}{2}$$

这样,当污水开始入渗土壤柱以后,在整个土壤柱的任何位置,都有:

$$C_A + 2C_B = CT(\text{常数}) \quad (41)$$

满足(41)式后,差分方程(34)、(35)就可以合并为一个方程。

因为:

$$C_{B_i}^{j+1} - C_B^j = \frac{1}{2}(C_{A_i}^j - C_{A_i}^{j+1}) \quad (42)$$

所以,将(42)代入(34)后,得下列差分方程:

$$\begin{aligned} & (1+S_2)C_{A_{i-1}}^{j+1} - \left\{2+S_1(1+\varphi_1)\left(1+\frac{F_1}{2}\right)\right\}C_{A_i}^{j+1} + (1-S_2)C_{A_{i+1}}^{j+1} \\ & = -(1+S_2)C_{A_{i-1}}^j + \left\{2-S_1(1+\varphi_1)\left(1+\frac{F_1}{2}\right)\right\}C_{A_i}^j - (1-S_2)C_{A_{i+1}}^j \end{aligned} \quad (43)$$

采用 Thomas 追赶法,解差分方程(43),可求出未知数 C_A ,并进而求出 C_B 。

(2) 流动相中 A、B 两离子浓度之和不等于常数。在这种情况下,初始条件为:

$$z=0, t \geq 0 \text{ 时, } C_A = A_0, C_B = 0$$

$$0 < z < L, t = 0 \text{ 时, } C_A = 0, C_B = B_0$$

其中: $A_0 \neq B_0$ 。此时,方程(34)、(35)不能合并为一个方程,只能利用反复迭代的方法联立求解出 C_A 和 C_B 。

2 实验的验证

在本文的实验方法中,已推导出污水入渗土壤柱后所发生的离子交换过程的数学模型,数学模型是否正确,需要通过实验室所做的物理模型实验进行验证。

2.1 文献资料的验证

在本部分中,我们将利用文献上所查到的实验资料,来验证本文数学模型是否可靠。

据文献报导, Sung-Ho Lai 和 J. J. Jurinak^[5]实际模拟了同价离子 Mg^{2+} 与 Ca 型土壤式之间的交换反应,测定了一系列实验点数据,得到了一张土壤柱的浓度剖面图。其实验结果如下。

起始条件:两个 24cm 长的土壤柱分别被 50mmol/L 的 $CaCl_2$ 溶液饱和,实验开始

后,用 50mmol/L 的 $MgCl_2$ 溶液分别通过两个土壤柱。

土壤柱各特性参数如表 1 所示。Lai 关于土壤柱实测的实验数据点如图 1 所示。

对于这样一个交换反应的数学模型,Lai 也进行了推导,但由于他采用的机理是本文前面提到的第四种观点,因此得到一个与本文不同的数学模型。采用 Lai 的数学模型模拟柱子 II 的浓度剖面图,得到的理论曲线如图 1 中虚线所示;采用本文所推导的数学模型,模拟柱子 I、II 的浓度剖面图,分别得到两条理论曲线如图 1 中实线所示。从图 1 可见,本文的理论曲线与 Lai 的实验结果拟合较好,这说明本文的数学模型基本正确,能符合实际要求。

表 1 文献^[5]土壤柱特性参数表

Table 1 The parameters of soil column in reference^[5]

特性参数 Parameter	柱 I Column I	柱 II Column II
平均孔隙水流速 $V(m/s)$	1.9×10^{-5}	1.31×10^{-5}
纵向弥散系数 $D(m^2/s)$	5.21×10^{-8}	6.24×10^{-8}
土壤视密度 $\rho(kg/L)$	1.284	1.295
孔隙率 θ	40.6%*	40.6%
阳离子交换容量 $R(mmol/L)$	812.8	835.7
溶液的总浓度 $CT(mmol/L)$	105.0	104.0
渗透时间 $t(hr)$	14.0	25.0
土壤柱长 (cm)	24.7	24.7
反应 $Mg^{2+}+CaX \rightleftharpoons Ca^{2+}+MgX$ 的选择性系数 k	1.0	1.0

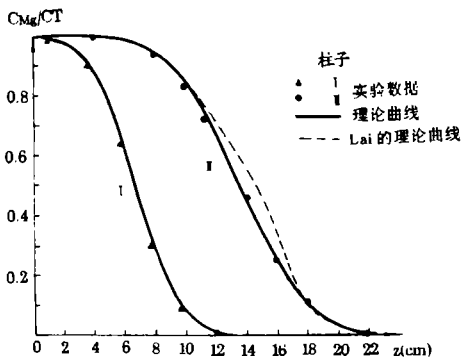


图 1 $Mg^{2+}-Ca^{2+}$ 交换实验土壤柱的浓度剖面图

Fig.1 Concentration profiles for $Mg^{2+}-Ca^{2+}$ exchange in soil column

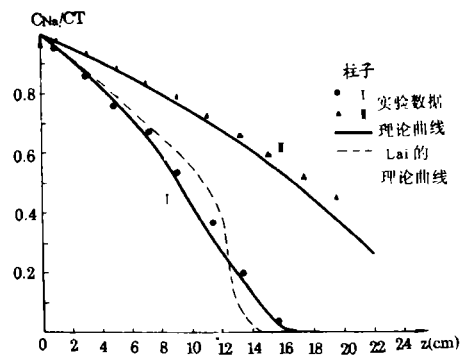


图 2 $Na^{+}-Ca^{2+}$ 交换实验土壤柱浓度剖面图

Fig.2 Concentration profiles for $Na^{+}-Ca^{2+}$ exchange in column

Sung-Ho Lai 和 J.J.Jurinak^[6]又进行了异价离子 Na^{+} 与 Ca 型土壤之间的交换实验。

起始条件: 装配两个 24cm 长的土壤柱,用 50mmol/L $CaCl_2$ 溶液饱和土壤柱,实验

开始后,用 100mmol/L NaCl 溶液通入土壤柱。

土壤柱各特性参数测定数据如表 2 所示。

Lai 关于土壤柱实测的实验数据点如图 2 所示。

采用 Lai 的数学模型模拟柱子 I 的浓度剖面图,得到的理论曲线如图 2 中虚线所示,从图 2 可见,Lai 的数模在模拟异价离子反应方面效果不太理想。采用本文数学模型来模拟柱子 I、II 的浓度剖面图,分别得到两条理论曲线如图 2 实线所示,从图 2 可见,本文理论曲线与实验结果拟合较好,这说明,本文的数学模型在推导、预测土壤柱的浓度剖面图方面基本正确。

表 2 文献^[6]土壤柱特性参数

Table 2 The parameters of soil column in reference^[6]

特性参数 Parameters	柱 I Column I	柱 II Column II
平均孔隙水流速 $V(\text{m}/\text{s})$	2.05×10^{-5}	1.48×10^{-5}
纵向弥散系数 $D(\text{m}^2/\text{s})$	2.64×10^{-8}	2.21×10^{-8}
土壤视密度 $\rho(\text{kg}/\text{L})$	1.306	1.302
孔隙率 θ	47.0%	46.0%
阳离子交换容量 $R(\text{mmol}/\text{L})$	689.0	682.0
溶液的总浓度 $CT(\text{mmol}/\text{L})$	106.0	105.0
渗透时间 $t(\text{hr})$	4.0	10.0
土壤柱长 (cm)	23.0	23.0
反应 $2\text{Na}^+ + \text{CaX}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaX} + \text{Ca}^{2+}$ 的选择性系数 k	0.22	0.22

2.2 实验室模拟实验

为了进一步验证本文数学模型的可靠性,我们又在实验室中模拟野外现场的实际情况,设计了以下的浓度流程实验。实验过程如下:

在南京武定门水文分站内取得砂壤土样品,风干后过尼龙筛,去掉 2mm 以上的砂砾,将 2mm 以下的样品装入土壤柱中,从土壤柱顶端注入浓度为 1.0mol/L 的 CaCl_2 溶液,使柱中土壤胶体全部置换成 Ca 型。以此土壤柱为实验装置。

实验 1: 交换反应为: $2\text{NH}_4^+ + \text{CaX}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{X} + \text{Ca}^{2+}$

用 50mmol/L 的 CaCl_2 溶液通过上述土壤柱,直至土壤柱的流出液中 Ca^{2+} 浓度与流入液中 Ca^{2+} 浓度相等为止。这时,土壤柱中充满 50mmol/L 的 Ca^{2+} 溶液。

实验开始,用 100mmol/L 的 NH_4Cl 溶液通过土壤柱,并同时用秒表计时,在土壤柱底端,每隔一定时间,取出一定量的流出液,用络合滴定法测定其中 Ca^{2+} 浓度,并利用反应方程式,换算出 NH_4^+ 含量,从而绘制出一系列的实验数据点。

土壤柱各特性参数的测定结果如表 3 所示。

实测的土壤柱底端中各实验数据点如图 3 所示,从图 3 可见,本文理论曲线与实测结果拟合较好。

实验 2: 交换反应为: $2\text{Na}^+ + \text{CaX}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaX} + \text{Ca}^{2+}$

用 39.08mmol/L 的 CaCl_2 溶液通过土壤柱,直至流出液中 Ca^{2+} 浓度与流入液中 Ca^{2+} 浓度相等为止。

表 3 实验 1 土壤柱特性参数

Table 3 The parameters of soil column in experiment 1

特性参数 Parameters	数 据 Data
平均孔隙水流速 $V(\text{m/s})$	7.26×10^{-5}
纵向弥散系数 $D(\text{m}^2/\text{s})$	8.30×10^{-8}
土壤视密度 $\rho(\text{kg/L})$	1.2486
孔隙率 θ	46.4%
阳离子交换容量 $R(\text{mmol/L})$	517.5
溶液的总浓度 $CT(\text{mmol/L})$	100.0
土壤柱长(cm)	15
反应 $2\text{NH}_4^+ + \text{CaX}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{X} + \text{Ca}^{2+}$ 的选择性系数 k	0.20

表 4 实验 2 土壤柱特性参数

Table 4 The parameters of soil column in experiment 2

特性参数 Parameters	数 据 Data
平均孔隙水流速 $C(\text{m/s})$	9.70×10^{-5}
纵向弥散系数 $D(\text{m}^2/\text{s})$	8.30×10^{-8}
土壤视密度 $\rho(\text{kg/L})$	1.2486
孔隙率 θ	46.4%
阳离子交换容量 $R(\text{mmol/L})$	517.5
溶液的总浓度 $CT(\text{mmol/L})$	78.16
土壤柱长(cm)	15
反应 $2\text{Na} + \text{CaX}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaX} + \text{Ca}^{2+}$ 的选择性系数 k	0.16

实验开始,以 78.16mmol/L 的 NaCl 溶液通过土壤柱,重复上面的实验。

土壤柱各特性参数的测定结果,如表 4 所示。

实测的土壤柱底端流出液中各实验点数据如图 4 所示。从图 4 可见,本文理论曲线与实测结果拟合比较理想,这说明本文的数学模型在推导土壤柱浓度历程图方面基本正确。

3 结果与讨论

本文在研究了土壤与水环境间离子交换过程的基础上,提出了污水入渗土壤柱体系的数学模型,并通过实验室的物理模型实验进行了验证。利用该数学模型,可以解决以下

两个问题: (1) 求出土壤柱流动相中任何时间、任何位置 A、B 两离子的浓度值, 据此, 可以预测地下水受污染程度的大小。(2) 求出土壤柱固定相中任何时间、任何位置 A、B 两离子的浓度值, 据此, 可以预测土壤受污染程度的大小。因此, 该数学模型的建立, 成为定量研究污水入渗土壤所造成的土壤及地下水污染的有效手段之一。

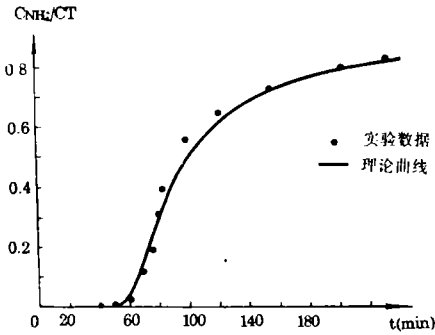


图3 实验1土壤柱流出曲线

Fig.3 Break through curves for experiment 1

in soil column

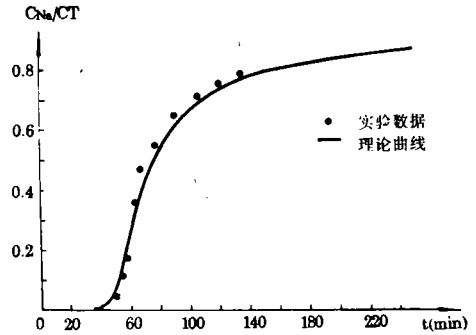


图4 实验2土壤柱流出曲线

Fig.4 Break through curves for experiment 2

in soil column

但是, 本文数学模型的建立对实际的污水入渗土壤体系作了一定程度的简化。首先, 本文假定土壤为均质土壤, A、B 两种离子在土壤柱流动相中的纵向弥散系数相同并保持恒定, 水溶液在土壤柱中的渗流速度相同并保持恒定。但是, 自然界的土层结构大都是非均质的, 并且是各向异性的, 介质的非均匀性对弥散、渗流都具有一定程度的影响, 所以弥散系数和渗流流速不可能完全相同并保持恒定。其次, 本文将实际的污水入渗土壤的体系用一个土壤柱来模拟, 即讨论的是一维数学模型, 但实际上, 污水入渗土壤后, 除了主要的纵向迁移、弥散外, 还有一定程度的面扩散, 这也会造成一定的误差。总之, 数学模型和实际体系之间还存在着一定的差距, 这就需要通过野外实验和实测结果来进一步修正和调整模型, 这也是下一步继续研究的方向。

参 考 文 献

1. 袁可能, 1990: 土壤化学, 70—75 页, 农业出版社。
2. H. M. Selim, R. Schulin and H. Fluhler, 1987: Transport and ion-exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 51: 876—884
3. P. Nkedi-Kizza, P. S. C. Rao, R. E. Jessup and J. M. Davidson, 1982: Ion exchange and diffusive mass transfer during miscible displacement through an aggregated Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 471—476
4. Helfferich, F., 1962: In exchange. p. 183—200. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York.
5. Sung-Ho Lai and J. J. Jurinak, 1971: Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 894—899
6. Sung-Ho Lai and J. J. Jurinak, 1972: Cation adsorption in one-dimensional flow through soils: A numerical solution. *Water Resources Research.* 8(1): 99—107

MODELING RESEARCH ON ION EXCHANGE PROCESS BETWEEN SOIL AND AQUATIC ENVIRONMENT

Liu Ling

(Department of Water Resources and Hydrology, Hohai University, Nanjing 210098)

Wang Hu Wang Zecheng

(Institute of Environmental Hydraulic Engineering, Hohai University)

Summary

This paper discusses the reversible process of ion exchange between soil and aquatic environment. On the basis of combining material balance with local ion exchange equilibrium, a mathematical model of 1--d convection, dispersion and ion exchange reaction taking place in soil column is built. Results obtained from ion exchange experiments by the authors and reported by previous literature all verified the model. As a consequence, the temporal--spacial distribution of ions A and B in two phases has been predicted. In view of current emphasis on quantitatively predicting the pollution of soil and groundwater, this model would be helpful in practice.

Key words Ion exchange, Selectivity coefficient, Cation exchange capacity