

DOI: 10.11779/CJGE202210008

重金属污染淤泥一维大变形电渗固结-离子迁移耦合模型

周亚东^{1, 2}, 翟鑫东¹, 杨文庆¹

(1. 天津城建大学天津市软土特性与工程环境重点实验室, 天津 300384; 2. 同济大学土木工程学院, 上海 200092)

摘要: 电动处理技术在淤泥高效脱水和重金属污染物同步去除方面潜力巨大。基于分段线性差分法, 将电渗固结和溶质迁移理论相结合, 建立了一维大变形电渗固结-重金属离子迁移耦合模型 ECT1。该模型可以模拟电场、渗流场和化学场的耦合作用, 可以考虑电动处理过程中土性参数的非线性变化, 以及吸附/解吸、中和/电离、沉淀/溶解等多种化学反应。分别采用 Alshawabkeh 污染土电动修复试验及数值模拟、高含水率重金属污染土电动处理试验, 验证分析了 ECT1 模型的可靠性。通过算例分析, 进一步阐述了高含水率污染淤泥电动处理过程中重金属迁移与电渗固结的耦合机理。

关键词: 电渗固结; 离子迁移; 重金属; 淤泥; 电动处理

中图分类号: TU431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2022)10-1827-10

作者简介: 周亚东(1985—), 男, 博士, 副教授, 主要从事软土地基处理、环境岩土等方面的研究工作。E-mail: zyd476300@126.com。

One-dimensional coupled model for large-deformation electroosmotic consolidation and heavy metal ion migration of silt

ZHOU Ya-dong^{1, 2}, ZHAI Xin-dong¹, YANG Wen-qing¹

(1. Key Laboratory of Soft Soils and Engineering Environment of Tianjin Province, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Dewatering and metal removal of silt can be obtained by applying electrokinetics. A coupled model for one-dimensional electroosmosis consolidation and ion migration, called ECT1, is proposed. It employs the piecewise linear finite difference method to simulate the ion migration and large-strain consolidation of soils under the coupling action of electric field, seepage field and chemical field, and to account for the nonlinear variation of physical and electro-chemical properties of soils, such as adsorption / desorption, neutralization / ionization, and precipitation / dissolution. The model is verified by Alshawabkeh's electrokinetic remediation experimental results for contaminated soil, numerical solutions and treatment tests on high-moisture content heavy metal-contaminated soil electrokinetic. The proposed model is applied to example studies to elucidate the coupling mechanism of heavy metal migration and consolidation in the electrokinetic treatment of high-moisture content contaminated silt.

Key words: electroosmotic consolidation; ion migration; heavy metal; silt; electrokinetic treatment

0 引言

港口、河湖大规模的疏浚清淤工程产生了大量的疏浚淤泥。疏浚淤泥不仅含水率高、渗透性差, 且往往含有大量的重金属等有毒有害污染物。为避免淤泥的二次污染, 淤泥的脱水减量和降低污染物风险尤为重要。电动处理技术有望在淤泥脱水减量的同时去除重金属污染物, 目前国内外学者已开展了相关的试验研究^[1-3]。而合理的计算方法, 对该技术的推广应用具有较高的实用价值。

国内外关于土体电渗固结(脱水)和污染土电动修复的计算理论和数值模型已有较多研究, 而将电渗固结(脱水)与重金属迁移相结合的计算方法鲜有报道。在电渗固结方面, Esrig^[4]基于小变形假设和施加均匀电压, 建立了一维电渗固结理论, 用于解释电渗固结过程中负孔隙水压力的增长现象。Hu 等^[5]基于

基金项目: 国家自然科学基金项目(51608351); 天津市自然科学基金项目(18JCYBJC22600); 天津市科技计划项目(21YDTPJC00030); 天津市研究生科研创新项目(2020YJSS082)

收稿日期: 2021-10-08

Biot 固结控制方程和水、电渗流叠加原理，考虑固结过程中土性指标非线性变化，分别求解了一维和二维排水场的孔压。吴辉等建立了考虑电阻率变化的电渗固结模型^[6]。王军等^[7]考虑了线性堆载下软黏土一维电渗固结问题。在直流电场作用下，高含水率高压缩性土体产生较大的固结沉降，土性参数随时间呈非线性变化。依靠大变形、非线性固结理论计算，更符合实际情况。基于此，Feldkamp 等^[8]推导了电渗作用下土体的一维大变形固结理论且采用有限差分法对方程进行求解。王柳江等^[9]以超静孔压作为变量，建立了—维非线性大变形电渗固结理论方程，并推导出相应的解析公式。Yuan 等^[10-11]采用有限元方法建立饱和土体大应变弹性电渗固结理论模型，并考虑土力学性能、孔隙水迁移与电场的耦合问题，适用于大应变多维的黏土电渗固结的数值解。Zhou 等^[12]基于分段线性差分法，建立了一维大变形电渗固结模型。冯源^[13]结合渗流场、电场和浓度场的相互作用规律，建立了污泥电动脱水多场耦合模型。

围绕重金属污染土，Corapcioglu^[14]基于质量守恒和连续性方程，建立可耦合电、化、水的控制方程。Alshawabkeh 等^[15-16]考虑多场耦合建立一维模型，预测重金属和 pH 值分布。同样考虑多场耦合，Yeung 等^[17]引入现象系数建立控制方程，比如渗流量=（现象系数 f （梯度）），但忽略了固液相与污染物之间的相互作用。Al-Hamdan 等^[18]在 Alshawabke 模型基础上引入电化学反应，考虑离子化学形态、沉淀/溶解和吸附—解吸过程，较好地预测了高岭土中多种重金属离子的迁移。Masi 等^[19]将理论方程与经验方程相结合建立电动修复模型，该模型可以描述扩散、电迁移和电渗共同作用下的离子迁移，同时考虑沉淀/溶解、离子化学形态及其相互作用的影响，能够较好的模拟港口沉积物电动修复过程中多种重金属离子的迁移。

综上所述，当前电渗固结理论通常基于渗流场和电场叠加，很少考虑离子的迁移问题。而基于电动修复的离子迁移模型主要预测离子浓度、pH 值，关注污染场地修复情况，基本不考虑土体固结变形，难以用现有模型对重金属污染疏浚淤泥进行大变形固结和离子迁移耦合分析。基于此，本文在一维大变形电渗固结模型 EC1^[12]的基础上引入溶质迁移理论，建立了一维大变形电渗固结—重金属离子迁移耦合模型 ECT1，该模型能够考虑直流电场作用下土性参数的非线性变化和溶质迁移过程中的化学反应，能够模拟高含水率重金属污染土电渗固结和重金属离子迁移的耦合作用，为淤泥电动处理技术提供计算手段。

1 模型建立

1.1 几何图形

ECT1 初始土层几何形状如图 1 (a) 所示 ($t \leq 0$)，设阳极位于土层左端，阴极位于土层右端。模型采用欧拉坐标系，以底面为基准面，向上为正。将土层视为单位宽度，其初始高度为 H_0 ，长度为 L 。沿水平方向自阴极向阳极依次将土层均匀划分 R_j 个单元，各单元长度 $l_0 = L/R_j$ 。设土层初始孔隙比为 e_0 ，左右边界可以设定成透水或不透水边界。

$t > 0$ 时，在土层两端施加电压为 V_m^t 的直流电场，在电势差的作用下，孔隙水及溶质发生迁移，单元属性随时间增量不断更新，土层产生竖向固结变形，如图 1 (b)。设单元 j 中心节点高程为 z_j^t ，左、右顶点高程分别为 $z_{c,j}^t$ 和 $z_{c,j-1}^t$ ，则该单元平均高度为 $H_j^t = (z_{c,j}^t + z_{c,j-1}^t)/2$ 。

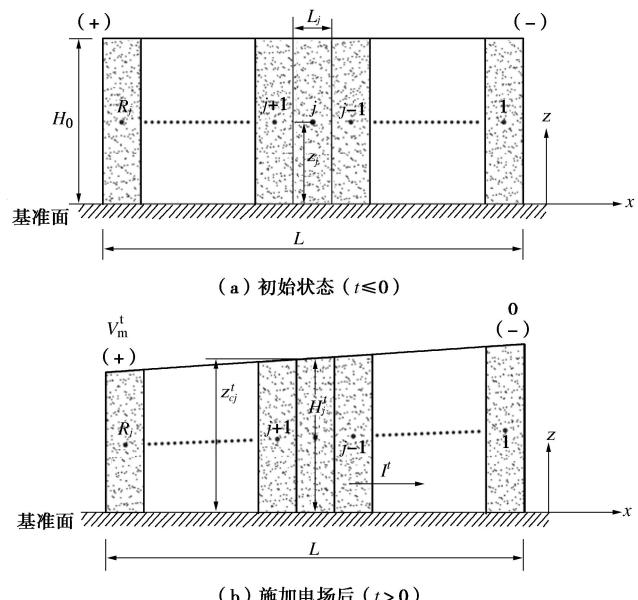


图 1 几何模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of model geometry

1.2 土性参数非线性关系

为模拟电渗固结过程中土性参数的非线性变化，ECT1 采用与 EC1 一致的基本关系^[12]，包括压缩性曲线和渗透性关系曲线，实际物理关系由理论或者试验给出，如常见的非线性关系式：

$$\Delta e / \Delta \lg \sigma' = C_c , \quad (1)$$

$$\Delta e / \Delta \lg k_h = C_k . \quad (2)$$

电渗系数 k_e 的非线性关系采用下式^[12]：

$$k_e = k_{e,0} \left(\frac{n}{n_0} \right)^a , \quad (3)$$

式中， a 为拟合参数，由试验给出。

式(1)可根据每个单元孔隙比 e_j^t 的更新, 计算出相应的有效应力, 单元 j 中心节点处的竖向总应力 σ_j^t 可由其上覆土自重计算得出, 进而根据有效应力原理可计算得出 t 时刻单元 j 中心节点处的孔隙水压力 u_j^t 。

式(2), (3)非线性关系式可计算出不同时刻每个单元的渗透属性, 两个连续单元 j 和 $j-1$ 之间的等效渗透系数(水力渗透系数或电渗透系数) $k_{sx,j}^t$ 可由下式计算:

$$k_{sx,j}^t = \frac{2k_{x,j-1}^t k_{x,j}^t}{k_{x,j-1}^t + k_{x,j}^t}, \quad (4)$$

式中, 下标 x 代表 h 或 e 。

1.3 电导率和电势

离子浓度对土体电导率的影响不可忽略。在ECT1中, t 时刻单元 j 的有效电导率 $\sigma_{e,j}^{*t}$ 可由下式表示^[20]

$$\sigma_{e,j}^{*t} = F \sum_{i=1}^{S_n} c_{i,j}^t u_{i,j}^{*t} z_i, \quad (5)$$

式中, S_n 为孔隙液中溶质种类的数量, F 为法拉第常数, $c_{i,j}^t$ 为 t 时刻单元 j 第 i 种离子的浓度, z_i 为第 i 种离子的带电量, $u_{i,j}^{*t}$ 为 t 时刻单元 j 第 i 种离子的有效电迁移系数, 可表示为

$$u_{i,j}^{*t} = n_{i,j}^t \tau u_{i,j}^t, \quad (6)$$

式中, $n_{i,j}^t$ 为 t 时刻单元 j 的孔隙率, τ 为土体曲折系数。

设无重金属污染的土体初始电导率为 $\sigma_{e,0}$ ^[21], 则 t 时刻单元 j 的总电导率 $\sigma_{\text{total},j}^t$ 为

$$\sigma_{\text{total},j}^t = \sigma_{e,0} + \sigma_{e,j}^{*t}. \quad (7)$$

电阻率为电导率的倒数, 故单元 j 的电阻率 $\rho_j^t = 1/\sigma_{\text{total},j}^t$, 根据ECT1的几何关系, 单元 j 的电阻 $R_{e,j}$ 可表示为

$$R_{e,j}^t = \frac{\rho_j^t \times l_0}{2 \times z_j^t}. \quad (8)$$

当ECT1模拟恒压通电模式时, 设 t 时刻施加在土体两端的电压为 V_m^t , 则单元节点 j 处的电势 V_j^t (阴极边界电势为0)为

$$V_j^t = \frac{R_{e,j}^t / 2 + \sum_{j=1}^{j-1} R_{e,j}^t}{\sum_{j=1}^{R_j} R_{e,j}^t} V_m^t. \quad (9)$$

当ECT1模拟恒流通电模式时, 根据欧姆定律, 式(9)可以改写为

$$V_j^t = I^t \sum_{i=1}^j R_{e,i}^t, \quad (10)$$

式中, I^t 为 t 时刻通过土体的总电流。

1.4 渗流和沉降

在一维耦合流动理论中, t 时刻单元 j 与 $j-1$ 之间的流体通量 $J_{w,j}^t$, 即断面平均渗流速度, 可表达如下:

$$J_{w,j}^t = k_{sh,j}^t i_{h,j}^t + k_{se,j}^t i_{e,j}^t, \quad (11)$$

式中, $k_{sh,j}^t$ 和 $k_{se,j}^t$ 分别为单元 j 和 $j-1$ 间的等效水力渗透系数和电渗透系数。 $i_{h,j}^t$ 和 $i_{e,j}^t$ 分别为单元 j 和 $j-1$ 间的水力梯度和电势梯度, 可表示为

$$i_{h,j}^t = \frac{h_{t,j}^t - h_{t,j-1}^t}{l_0}, \quad (12)$$

$$i_{e,j}^t = \frac{V_j^t - V_{j-1}^t}{l_0}, \quad (13)$$

式中, $h_{t,j}^t$ 为 j 单元的水头:

$$h_{t,j}^t = z_j^t + \frac{u_j^t}{\gamma_w}. \quad (14)$$

时刻 t 单元 j 和 $j-1$ 之间的单位渗流量 q_j^t 可表示为

$$q_j^t = J_{w,j}^t z_{c,j-1}^t. \quad (15)$$

在 $t+\Delta t$ 时刻, 单元 j 的平均高度 $H_j^{t+\Delta t}$ 和孔隙比 $e_j^{t+\Delta t}$ 可更新为

$$H_j^{t+\Delta t} = H_j^t + \frac{(q_{j+1}^t - q_j^t)\Delta t}{l_0}, \quad (16)$$

$$e_j^{t+\Delta t} = \frac{H_j^{t+\Delta t}(1 + e_{0,j})}{H_{0,j}} - 1. \quad (17)$$

$t+\Delta t$ 时刻, 单元 j 的沉降量 $S_j^{t+\Delta t}$, 土体的平均沉降量 $S_{\text{avg}}^{t+\Delta t}$ 以及平均固结度 $U_{\text{avg}}^{t+\Delta t}$ 分别为

$$S_j^{t+\Delta t} = H_0 - H_j^{t+\Delta t}, \quad (18)$$

$$S_{\text{avg}}^{t+\Delta t} = \frac{\sum_{j=1}^{R_j} S_j^{t+\Delta t}}{R_j}, \quad (19)$$

$$U_{\text{avg}}^{t+\Delta t} = \frac{S_{\text{avg}}^{t+\Delta t}}{S_f}, \quad (20)$$

式中, \bar{S}_f 为土体的最终平均沉降量。

1.5 溶质运移和质量守恒

多孔介质在水力梯度、电势梯度和化学梯度作用下, 溶质的质量通量可由电渗流、电迁移和扩散来估算。在ECT1模型中, t 时刻第 i 种离子在单元 j 和 $j-1$ 之间的质量通量为

$$J_{i,j}^t = D_{i,j}^{*t} i_{c,i,j}^t + c_{i,j}^t (u_{i,j}^{*t} + k_{se,j}^t) i_{e,j}^t + c_{i,j}^t k_{sh,j}^t i_{h,j}^t, \quad (21)$$

式中, $i_{c,i,j}^t$ 为在单元 j 和 $j-1$ 间离子 i 的浓度梯度, 可表示为

$$i_{c,i,j}^t = \frac{c_{i,j}^t - c_{i,j-1}^t}{l_0}. \quad (22)$$

$D_{i,j}^{*t}$ 为多孔介质中离子 i 的有效扩散系数, 可表示为

$$D_{i,j}^{*t} = n_j^t \tau D_i , \quad (23)$$

式中, D_i 为该离子在自由溶液中的扩散系数。

根据质量守恒原则, $t + \Delta t$ 时刻离子 i 在单元 j 中的浓度更新为

$$c_{i,j}^{t+\Delta t} = c_{i,j}^t + \left[\frac{1}{n_j^t} (J_{i,j+1}^t - J_{i,j}^t) + R_{i,j}^t \right] \Delta t , \quad (24)$$

式中, $R_{i,j}^t$ 为源汇项, 表示第 i 种化学物质溶解态单位体积的生成率。

1.6 化学反应

ECT1 模型考虑在电场作用下, 各物质间的化学反应, 包括重金属离子的吸附/解吸附、沉淀/溶解、氧化/还原以及水的中和/电离。

其中, 水的中和反应和重金属阳离子 Me^{m+} 的沉淀反遵循如下化学平衡:

$$c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14} , \quad (25)$$

$$c_{\text{OH}^-}^2 c_{\text{Me}^{m+}} \leq K_{\text{sp}}^{\text{Me(OH)}_m} , \quad (26)$$

式中, K_w 为水的离子积常数, $K_{\text{sp}}^{\text{Me(OH)}_m}$ 为重金属氢氧化物沉淀 Me(OH)_m 的溶度积。

ECT1 模型采用依赖 pH 值变化的等温线性吸附模型^[22]来描述重金属污染物在土中的吸附现象, 具体的重金属吸附量与 pH 值之间的关系可由试验得出。

电极附近的电解水反应生成 H^+ 和 OH^- 的速率分别为 R_{H^+} 和 R_{OH^-} , 若电极直接与电解液接触, 则某时刻 t 阳极和阴极上生成 H^+ 和 OH^- 的速率为

$$R_{\text{H}^+}^t = R_{\text{OH}^-}^t = \varepsilon \frac{I^t}{F} , \quad (27)$$

式中, ε 为描述电解液缓冲能力、电解效率等因素的集总参数, 可通过测量电解液 pH 值的变化进行计算。

在 ECT1 中, 电极与土体直接接触, 考虑到电极与孔隙液的接触面积有所折减, 故阳极和阴极处的有效电解集总系数分别为

$$\varepsilon_{\text{anode}}^{*t} = \varepsilon n_{R_j}^t , \quad (28a)$$

$$\varepsilon_{\text{cathode}}^{*t} = \varepsilon n_1^t . \quad (28b)$$

1.7 边界条件

在 ECT1 中, 渗流和离子运移方向是一维的, 只考虑几何图形的左右边界。在阳极(左边界)和阴极(右边界), 边界排水条件的设定取决于紧邻边界的外侧是否与自由水连通, 设紧邻阴极右侧和阳极左侧的总水头分别为 h_{w1} 和 h_{w2} 。表 1 中给出了 ECT1 的排水边界。

表 1 ECT1 排水边界条件

Table 1 Drainage boundary conditions of ECT1

条件	阳极	阴极
不透水	$i_{e,b}^t = i_{h,b}^t = 0$	$i_{e,1}^t = i_{h,1}^t = 0$
透水	$i_{e,b}^t = \frac{2(V_m^t - V_{R_j}^t)}{l_0}$	$i_{e,1}^t = \frac{2V_1^t}{l_0}$
	$i_{h,b}^t = \frac{2(h_{w2} - h_{l,R_j}^t)}{l_0}$	$i_{h,1}^t = \frac{2(h_{l,1}^t - h_{w1})}{l_0}$

注: $i_{e,b}^t$ 和 $i_{h,b}^t$ 为阳极边界处的电势梯度和水力梯度, $i_{e,1}^t$ 和 $i_{h,1}^t$ 为阴极边界的电势梯度和水力梯度。

ECT1 离子通量的边界条件确定由表 2 给出。考虑到电解反应, 阳极处 H^+ 通量和阴极处 OH^- 通量通过其电解反应的生成速率 $R_{\text{H}^+}^t$ 和 $R_{\text{OH}^-}^t$ 加以描述。

表 2 ECT1 离子通量边界条件

Table 2 Species flux boundary conditions of ECT1

离子	阳极	阴极
Me^{m+}	$J_{\text{Me}^{m+},b}^t = c_{\text{Me}^{m+},b}^t J_{w,b}^t$	$J_{\text{Me}^{m+},1}^t = c_{\text{Me}^{m+},1}^t J_{w,1}^t$
H^+	$J_{\text{H}^+,b}^t = c_{\text{H}^+,b}^t J_{w,b}^t + \frac{R_{\text{H}^+}^t}{H_{R_j}^t}$	$J_{\text{H}^+,1}^t = c_{\text{H}^+,1}^t J_{w,1}^t$
OH^-	$J_{\text{OH}^-,b}^t = c_{\text{OH}^-,b}^t J_{w,b}^t$	$J_{\text{OH}^-,1}^t = c_{\text{OH}^-,1}^t J_{w,1}^t - \frac{R_{\text{OH}^-}^t}{H_1^t}$

注: 下标 b 代表阳极边界, 下标 1 代表阴极边界。以阳极边界为例, $J_{\text{Me}^{m+},b}^t$ 和 $c_{\text{Me}^{m+},b}^t$ 分别为重金属离子 Me^{m+} 在阳极边界(阳极电解室)处的通量和浓度, 当阳极边界封闭或无该离子补充时, $J_{\text{Me}^{m+},b}^t = 0$ 。

1.8 时间增量

ECT1 采用随参数变化的时间增量 Δt , 计算时取 4 种判别标准中的最小值:

$$\Delta t = \min \left[\frac{\alpha \gamma_w a_{v,j}^t l_0^2}{k'_j (1 + e'_j)}, \left| \frac{0.001 H_0 (e_{0,j} - e_{f,j})}{(1 + e_{0,j}) J_{w,j}^t} \right|, \frac{(l_0)^2}{8 J_{i,j}^t}, \left| \frac{0.01 c_i^t n_j^t}{(J_{i,j+1}^t - J_{i,j}^t)} \right| \right] , \quad (29)$$

式中, $\alpha = 0.4$, 压缩系数 $a_{v,j}^t$ 由 $e_{0,j}$ 和 $e_j^{t+\Delta t}$ 计算得来, $e_{f,j}$ 为单元 j 的最终孔隙比。其中前两项为保证控制程序计算中单元排水和沉降的稳定性和精确性, 第三项和第四项为溶质运移和离子浓度计算提供连续性和精确性。

2 模型验证

2.1 与电动修复对比验证

当前国内外关于高含水率重金属污染土电渗固结-重金属离子迁移耦合模型的研究较少, 本文首先采用 Alshawabkeh 的污染土电动修复模型及试验^[15, 23]对 ECT1 进行验证。该试验用土为高岭土样与砂的 1:1 混合物, 并加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 将其配制成 Pb 浓度为 5322 mg/kg 的试样。试验在恒定电流密度 1.33 A/m²

条件下对 Pb 污染高岭土进行电动修复试验, 详细的试验装置及流程见文献[23]。

ECT1 计算过程中模型输入参数如表 3 所示, 边界条件设为阳极和阴极均可透水。采用等温线性吸附模型, Pb 吸附公式由 Yong 等的研究给出^[24]。考虑 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 H^+ 和 OH^- 4 种离子在土体中的迁移, 其扩散系数和电迁移系数见表 4。经对比分析, 计算单元数取 $R_j = 51$ 既能较好的满足精度要求。

表 3 数值模拟输入参数^[15]

Table 3 Input parameters of numerical simulation

参数	取值
水力渗透系数 $k_h / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	6.79×10^{-10}
电渗系数 $k_{e,0} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	1×10^{-9}
压缩系数 $a_v / (\text{MPa}^{-1})$	2.27×10^{-2}
初始孔隙比 e_0	1.27
干重度 $\gamma_d / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1800
恒定电流密度 $I / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	1.33
模型几何边长 L / m	0.7
初始铅浓度 $c_{\text{pb},0} / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	5320
初始酸碱性 pH_0	4
土样阳离子交换能力 $\text{CEC} / (\text{mEq} \cdot 100\text{g}^{-1})$	1.06
土样曲折系数 τ	0.44

表 4 扩散系数与离子迁移率

Table 4 Diffusion coefficient and ion mobility of species

物质种类	扩散系数 $D_i / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	离子电迁移率 $u_i / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$
Pb^{2+}	9.45×10^{-10}	7.36×10^{-8}
H^+	93.1×10^{-10}	36.25×10^{-8}
OH^-	52.7×10^{-10}	20.58×10^{-8}
NO_3^-	19.0×10^{-10}	7.44×10^{-8}

图 2 分别给出了电动修复过程 15, 22 d 时污染土中的 pH 分布曲线的 ECT1 计算值和 Alshawabkeh 试验值及数值模拟结果。可以看出 ECT1 模拟结果和 Alshawabkeh 试验结果吻合较好。总体上 ECT1 模型可以较为合理地预测电动修复中 pH 值的变化。

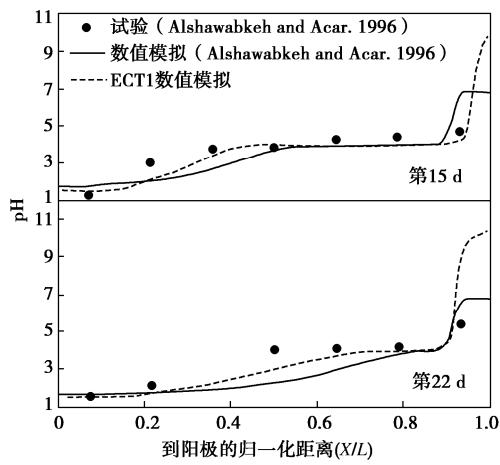


图 2 土体 pH 分布

Fig. 2 Distribution of pH value of soils

图 3 分别给出了电动修复 15, 37 和 50 d 时污染

土中总 Pb 含量的 ECT1 数值解和 Alshawabkeh 的试验及数值模拟结果。如图所示, 相比 Alshawabkeh 数值模拟结果, ECT1 计算值与 Alshawabkeh 的试验结果更接近。这是因为, ECT1 考虑了土体渗透性 k_e , k_h 和孔隙率 n 随时空的不均匀变化, 更加符合实际情况。

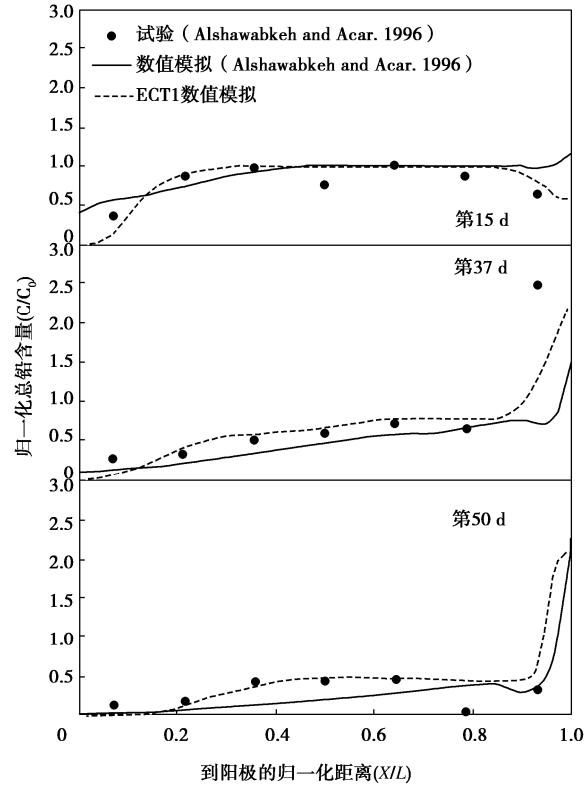


图 3 土体总铅含量分布

Fig. 3 Distribution of total lead in soils

2.2 室内试验验证

与污染土电动修复试验不同, 高含水率污染土需同时考虑污染物的去除和土体脱水固结。本文通过高含水率重金属污染土的电动处理室内试验进一步研究 ECT1 的可靠性。

本试验用土取自天津市某基坑开挖淤泥质黏土, 呈灰色, 重金属 Pb 未检出。土样烘干过筛后分别加入蒸馏水及 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 配置成预定含水率及重金属浓度的试样, 通过室内试验得到其基本物化参数见表 5。试验装置如图 4 所示, 由试验模型箱、直流电源、量筒等组成。试验模型箱为有机玻璃材料, 其中土样室内缘长宽高分别为 315 mm × 150 mm × 190 mm, 阴极室底部开孔并连接导液管与量筒用来记录排水量。试验前将污染土样搅拌均匀分层填入模型箱, 土样高度 15 cm, 并静置 24 h 后开始试验。

试验电极采用 EKG 电极, 由 KZN-645D 直流电源施加 30 V 恒定电压。试验过程中每 2 h 记录电流示数和量筒内液体体积。试验结束后, 沿土样长度方向等间距取 5 个位置的土样, 采用微波消解仪将土样消

解，并用原子吸收分光光度计测试 Pb 含量。

表 5 基本物化参数

Table 5 Basic physical and chemical parameters of kaolin sample

物化参数	取值
初始含水率	79.2%
相对密度 G_s	2.65
初始孔隙比 e_0	2.1
初始水力渗透系数 $k_{h,0} / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	2.1×10^{-9}
水力渗透指数 C_k	0.9
初始电渗系数 $k_{e,0} / (\text{m}^2 \cdot \text{sV}^{-1})$	5.8×10^{-9}
初始酸碱性 pH	8.32
压缩指数 C_c	0.4
初始铅浓度 $c_{\text{Pb},0} / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	1
阳离子交换能力 CEC/(mEq·100g ⁻¹)	2.07
曲折系数 τ	0.45

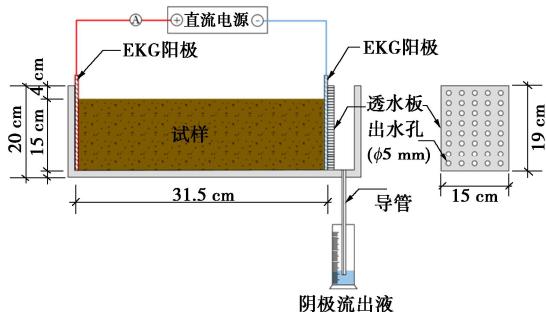


图 4 试验装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of test device

采用 ECT1 模拟计算试验过程, 取单元数 $R_j = 51$, 并设阳极边界为不透(补)水边界, 阴极为透水边界。根据阴极流出液 pH 值和电流量, 采用式(27)反算得出集总系数 ε 平均值为 0.19, 与 Kim 等^[22]研究结果接近, 其余输入参数如表 5 所示。图 5 给出了试验污染土样排水量的实测值与 ECT1 数值模拟预测值。如图所示, ECT1 计算值与实测值吻合较好, 通电 128 h, 土体排水量达到 1595 mL, 占初始土样体积的 17.8%, 土样变形较大。

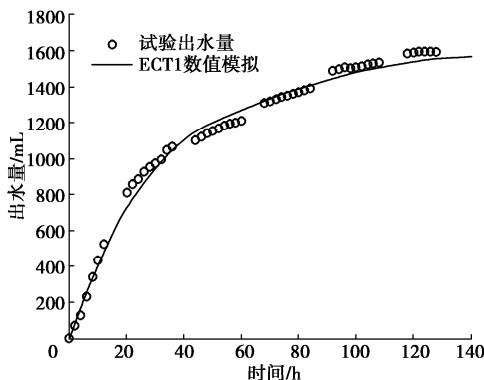


图 5 淤泥排水量随时间变化

Fig. 5 Change of discharge of soils with time

图 6 给出了试验结束后重金属 Pb 实测值和 ECT1 计算结果。如图 6 所示, ECT1 计算结果与试验实测

值整体趋势基本吻合。通电 128 h, 阳极区土体重金属 Pb 去除率较高, 阴极区域土体重金属 Pb 产生较多聚集。这是因为阴极电解反应生成的 OH⁻ 向阳极迁移, 与 Pb²⁺ 反应生产沉淀, 其中, 距阴极约 86 mm 处重金属 Pb 总量高出初始值达 213%。有效中和电解反应生成的 OH⁻ 将有利于重金属的去除。

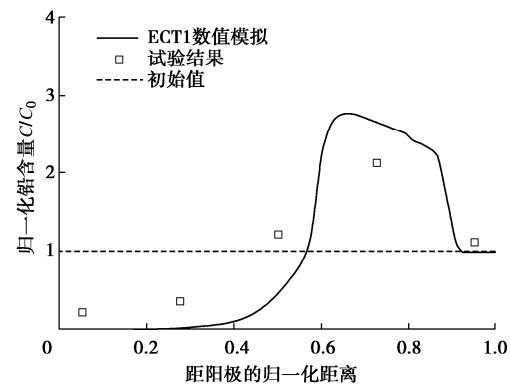


图 6 归一化 Pb 含量分布

Fig. 6 Distribution of normalized total lead in sludge

3 算例分析

本文结合算例分析进一步探讨电压及土性参数对电渗固结与离子迁移的影响规律。ECT1 单元数 $R_j = 51$, 表 6 给出了算例使用的输入参数, 设阳极为不透水边界, 阴极为透水边界。ECT1 使用随土体 pH 值变化的线性等温吸附模型来描述吸附和解吸反应, 算例中 Pb 的吸附量与 pH 值之间的关系由 Kim 等^[22]的试验结果给出。

表 6 算例输入参数

Table 6 Input parameters of example

参数	取值
初始水力渗透系数 $k_{h,0} / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	2.08×10^{-9}
水力渗透指数 C_k	0.99
初始电渗系数 $k_{e,0} / (\text{m}^2 \cdot \text{sV}^{-1})$	2.35×10^{-9}
压缩指数 C_c	0.5
初始孔隙比 e_0	1.9
初始孔隙率 n_0	0.66
初始相对密度 G_s	2.62
阳极和阴极间电势差 V_m / V	30
模型几何边长 $L \times W \times H (\text{m} \times \text{m} \times \text{m})$	$1 \times 1 \times 1$
初始铅浓度 $c_{\text{Pb},0} / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.9
初始酸碱性 pH	6.6
阳离子交换能力 CEC/(mEq·100g ⁻¹)	1.7
曲折系数 τ	0.4
集总系数 ε	0.19

3.1 电压对电渗固结及离子迁移的影响

图 7 给出了不同电压下土体平均沉降量和平均固

结度随时间的变化曲线。随着电压增加土体固结速率加快, 电压越大相同时刻土体平均固结度和表面平均沉降量越大。 $V_m=10, 20, 30$ V 和 50 V 情况下, 土体最终平均沉降量分别达到 $0.178, 0.237, 0.272$ 和 0.316 m, 最终应变分别为 $17.8\%, 23.7\%, 27.2\%$ 和 31.6% , 变形较大, 属于大变形固结。

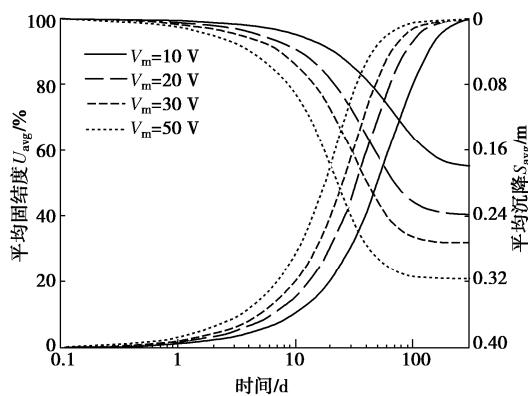


图 7 平均固结度和平均沉降量随时间的变化

Fig. 7 Change of average degree of consolidation and average settlement with time

将土体沿电势方向均分为阳极区域、中部区域和阴极区域, 图 8 给出了不同电压条件下不同区域土体 Pb 的平均残余率随时间的变化。从图 8 可以看出, 阳极区域 Pb 的平均残余率随时间逐渐降低为零, 且电压越大 Pb 的去除越快; 中部区域 Pb 的平均残余率先升高后降低, 说明 Pb 在该区域有短暂聚集, 但最终仍能完全去除; 阴极区域 Pb 的平均残余率随时间逐渐升高, Pb 在该区域逐渐聚集, 不同电压条件下平均残余率均达到 250% 后处于平衡状态。

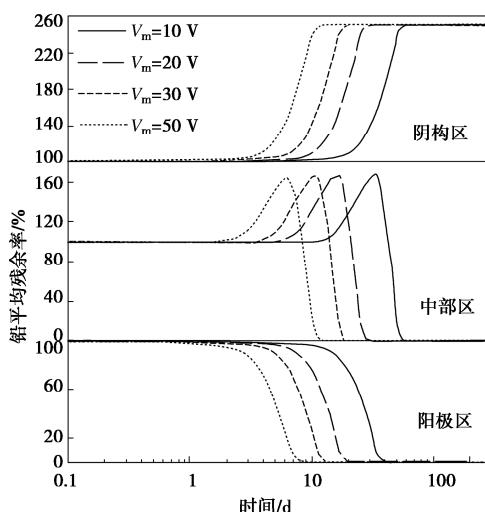


图 8 土体局部铅平均残余率随时间的变化

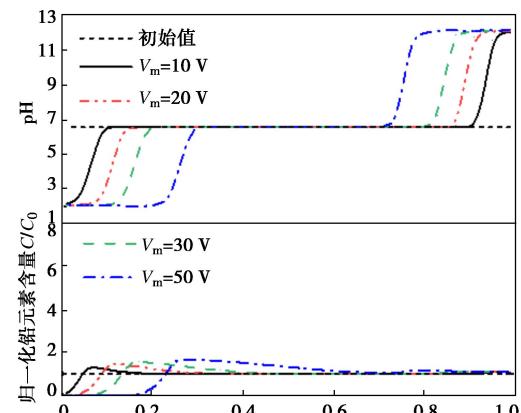
Fig. 8 Change of local average residual rate of lead in soils with time

结合图 7 可以发现, Pb 的去除或聚集平衡时间较土体固结完成时间更快。以 $V_m=30$ V 电压为例, 第 18

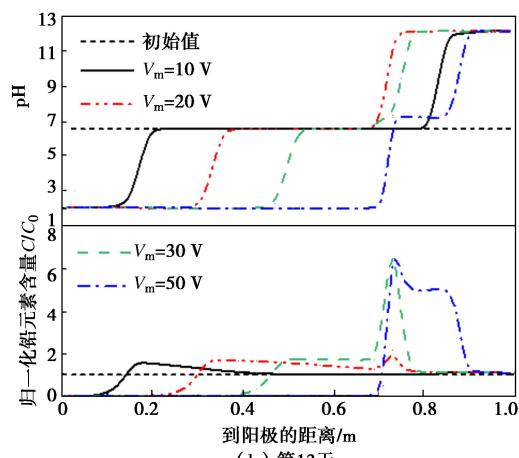
天阳极区域、中部区域和阴极区域 Pb 的平均残余率分别为 $0, 2.8\%$ 和 248.6% , 而此时土体平均固结度仅达到 27.9% 。从重金属去除角度, 此时 Pb 在各区域的含量分布已基本固定, 而土体固结脱水仍处于前期阶段。

图 9 给出了不同电压条件下 pH 和归一化总铅含量的时空分布。如图 9 所示, 电动处理过程中, 阳极区域土体逐渐酸化, 而阴极区域逐渐碱化, 且土体两端施加的电压越大, 土体中酸性锋面和碱性锋面对向迁移的速度越快。当 $V_m \geq 30$ V, 电动处理至第 14 天和第 20 天, 土体中酸性区域已明显大于碱性区域, 这一方面是因为 H^+ 比 OH^- 的电迁移系数大 ($u_{H^+}/u_{OH^-} = 1.76$), 且渗流方向与 H^+ 迁移方向相同; 另一方面, 阴极区域 Pb^{2+} 与 OH^- 发生化学反应并沉淀, 消耗了大量 OH^- , 这也是阴极区域总铅含量聚集并出现峰值的原因。

阳极区域土体中 Pb 的迁移与 pH 分布仍具有明显相关性, 该区域土体中 Pb 的完全去除依赖酸性锋面的移动。这是因为 Pb 在土中的吸附/解吸附随 pH 变化, 根据 Kim 等温吸附试验模型^[22], 当 $pH < 4.6$ 时 Pb 开始解吸附, 并转化为可迁移的溶解态 Pb。因此, 保持土体在酸性条件将有利于 Pb 的去除。



(a) 第4天



(b) 第13天

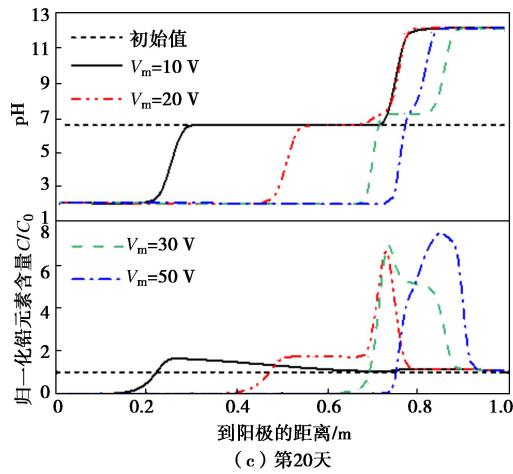


图 9 土体 pH 值与归一化总 Pb 含量的时空分布

Fig. 9 Distribution of pH value and normalized total lead of soils

图 10 给出了不同电压条件下考虑离子迁移与不考虑离子迁移土体平均沉降量随时间的变化。如图 10 所示, 相同电压下不考虑离子迁移的土体最终平均沉降量偏小, 且这种差异随电压增大而增大。当电压从 10 V 增大到 50 V, 离子迁移对土体最终沉降量的影响从 6 mm 增大到 12 mm。

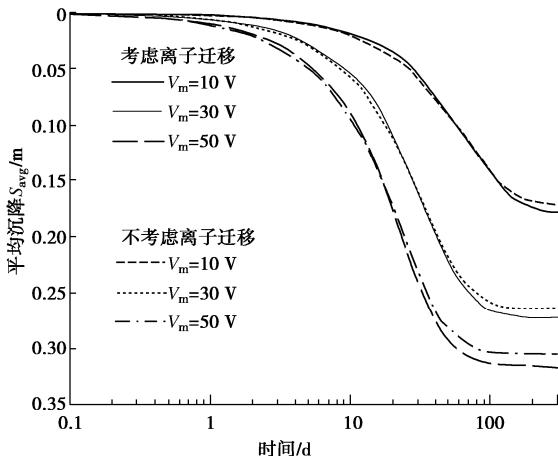


图 10 土体平均沉降随时间的变化

Fig. 10 Change of average settlement of soils with time

3.2 渗透性及压缩性对离子迁移的影响

电渗系数是衡量土体电渗固结脱水速率的主要指标, 而离子迁移则受电迁移和电渗流等因素的共同作用。设 Pb^{2+} 电迁移系数 $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*$ 保持不变, 当土体两端电压为 30 V 时, 图 11, 12 分别给出了不同初始 Pb^{2+} 电迁移系数与初始电渗系数比值 ($u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$) 条件下土体 pH 和归一化总铅含量的时空分布。从图 11 可以看出 $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$ 越小, 即电渗透系数越大, H^+ 迁移速率越快, 酸锋面移动速度越快, 土体酸性区域越大碱性区域越小。这是因为电场作用下孔隙水渗流方向与 H^+ 迁移方向相同, 与 OH^- 迁移方向相反。

同理, 从图 12 可以看出, 电渗系数越大, Pb^{2+}

迁移速率也越快。此外, 酸性区域扩大有利于土体中 Pb 解吸附, 溶解态 Pb^{2+} 增多; 土体碱性区域减小, Pb 的沉淀聚集越靠近阴极, 此时更多的 Pb^{2+} 将可能移出阴极边界。当 $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}=1$, 第 20 天阴极处 $\text{pH}=8.2$, 总 Pb 含量峰值位于阴极处。故较大的电渗系数有利于 Pb 的去除。

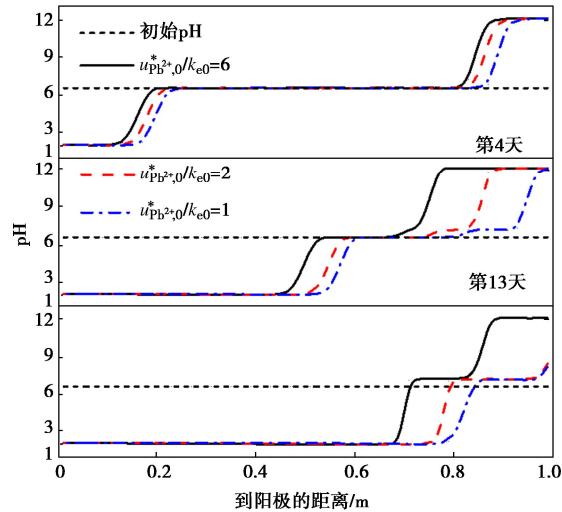
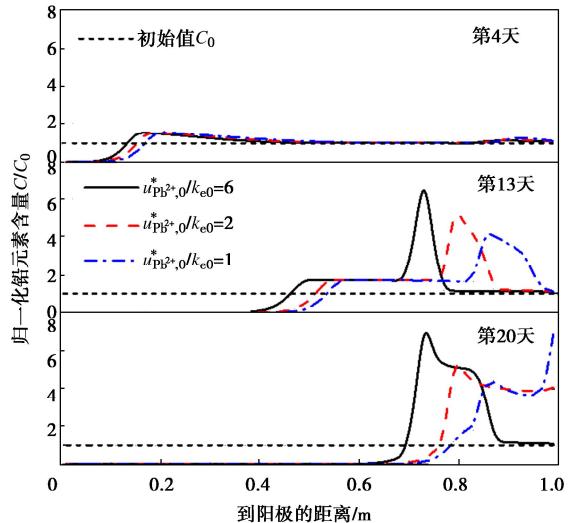
图 11 不同 $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$ 条件下土体 pH 值的时空分布Fig. 11 Distribution of pH value of soils under different $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$ 图 12 不同 $u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$ 下归一化总 Pb 含量的时空分布

Fig. 12 Distribution of normalized total lead under different

$$u_{\text{Pb}^{2+},0}^*/k_{e0}$$

为进一步探讨土体压缩性对 Pb 迁移的影响, 图 13 给出了不同压缩指数 C_c 条件下总 Pb 含量的时空分布。如图 13 所示, 当 $C_c \leq 0.5$, 土体压缩性越高, Pb 的迁移速率越快; 而当 $C_c \geq 0.5$, 土体压缩性增加对 Pb 的迁移速率影响不大。这可能是因为, 当土体压缩性较小时, 相同条件下土体渗流排水量减少, 相对降低了离子迁移速率; 而土体压缩性较大时, 孔隙比(率)变化较大, 虽然渗流排水量增大, 但据式 (22), 孔隙

率的降低使电迁移系数等参数减小,一定程度上抵消了渗流量增大引起的离子迁移加速。

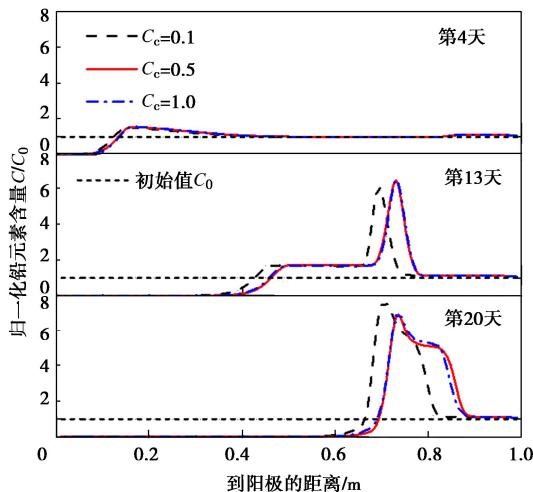


图 13 不同压缩指数下归一化总 Pb 含量分布

Fig. 13 Distribution of normalized total lead under different compression indices

3.3 初始 pH 对离子迁移的影响

初始 pH 值对土体中重金属的化学形态影响较大,设土体初始 pH 值分别为 4, 7 和 10, 进一步研究土体初始酸碱性对重金属 Pb 迁移的影响。图 14 给出了不同初始 pH 值条件下总铅含量的时空分布。如图 14 所示, 土体初始 pH 值越小, Pb 的迁移速率越快, 且 Pb 在土体中的富集范围越小。这是因为随初始 pH 降低, 土体中溶解态 Pb^{2+} 占比增加, 更易在电场作用下向阴极迁移。可见, 在实际工程中对污染土酸化预处理可进一步提高重金属的去除效果。

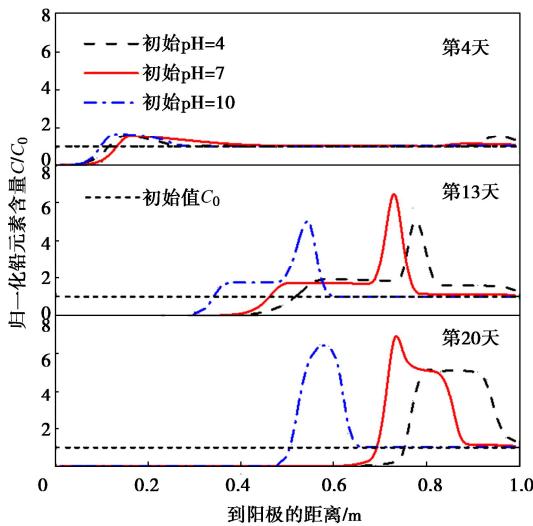


图 14 不同初始 pH 值下归一化总 Pb 含量时空分布

Fig. 14 Distribution of normalized total lead under different initial pH values

4 结 论

本文建立了一种高含水率重金属污染土一维大变

形电渗固结-离子迁移耦合模型 ECT1, 采用前人电动修复数值模型和自主开展的室内试验数据对模型进行了分析验证, 并进行了算例分析, 主要得到如下结论:

(1) 该模型可以考虑电动处理过程中土性参数的非线性变化和多种化学反应, 可以对高含水率重金属污染土固结脱水和重金属去除开展同步分析。

(2) 电动处理过程中重金属在阴极区域聚集, 中部区域先聚集后去除, 阳极区域去除效率较高; Pb 在土体中迁移平衡时间比固结脱水更快。

(3) 电压越大 Pb 的迁移速率越快, 相同时刻土体酸性区域越大碱性区域越小, 保持土体处于酸性条件有利于 Pb 的去除。

(4) 较大的电渗系数有利于 Pb 的去除, 低压缩性土体, 压缩性越高 Pb 的迁移速率越快; 对污染土体酸化预处理使初始 pH 值降低有助于重金属的去除。

参考文献:

- [1] 周建, 魏利闯, 詹芳蕾, 等. 生物表面活性剂及其与柠檬酸联合用于污泥重金属电动修复[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2019, 46(6): 109–119. (ZHOU Jian, WEI Li-chuang, ZHAN Fang-lei, et al. Electrokinetic repair of heavy metals in sludge by biosurfactant and its combination with citric acid[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2019, 46(6): 109–119. (in Chinese))
- [2] TUAN P A, SILLANPÄÄ M. Migration of ions and organic matter during electro-dewatering of anaerobic sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 54–61.
- [3] TANG X Q, LI Q Y, WANG Z H, et al. Improved isolation of cadmium from paddy soil by novel technology based on pore water drainage with graphite-contained electro-kinetic geosynthetics[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(14): 14244–14253.
- [4] ESRIG M I. Pore pressure, consolidation and electrokinetics[J]. Journal of the SMFD, ASCE, 1968, 94(SM4): 899–921.
- [5] HU L, WU W, WU H. Numerical model of electro-osmotic consolidation in clay[J]. Géotechnique, 2012, 62(6): 537–541.
- [6] 吴辉, 胡黎明. 考虑电导率变化的电渗固结模型[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(4): 734–738. (WU Hui, HU Li-ming. Numerical simulation of electro-osmosis consolidation considering variation of electrical conductivity[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(4): 734–738. (in Chinese))
- [7] 王军, 符洪涛, 蔡袁强, 等. 线性堆载下软黏土一维电渗

- 固结理论与试验分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2014, 33(1): 179 - 188. (WANG Jun, FU Hong-tao, CAI Yuan-qiang, et al. Analyses of one-dimensional electroosmotic consolidation theory and test of soft clay under linear load[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2014, 33(1): 179 - 188. (in Chinese))
- [8] FELDKAMP J R, BELHOMME G M. Large-strain electrokinetic consolidation: theory and experiment in one dimension[J]. Géotechnique, 1990, 40(4): 557 - 568.
- [9] 王柳江, 刘斯宏, 王子健, 等. 堆载-电渗联合作用下的一维非线性大变形固结理论[J]. 工程力学, 2013, 30(12): 91 - 98. (WANG Liu-jiang, LIU Si-hong, WANG Zi-jian, et al. A consolidation theory for one-dimensional large deformation problems under combined action of load and electroosmosis[J]. Engineering Mechanics, 2013, 30(12): 91 - 98. (in Chinese))
- [10] YUAN J, HICKS M A. Large deformation elastic electro-osmosis consolidation of clays[J]. Computers and Geotechnics, 2013, 54: 60 - 68.
- [11] YUAN J, HICKS M A. Numerical simulation of elasto-plastic electro-osmosis consolidation at large strain[J]. Acta Geotechnica, 2016, 11(1): 127 - 143.
- [12] ZHOU Y D, DENG A, WANG C. Finite-difference model for one-dimensional electro-osmotic consolidation[J]. Computers and Geotechnics, 2013, 54: 152 - 165.
- [13] 冯 源. 城市污水污泥电动脱水机理试验研究及多场耦合作用理论分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2012. (FENG Yuan. Experimental Study on Electrokinetic Dewatering Mechanism of Sewage Sludge and Theoretical Analyses of Multi-Field Coupled Phenomenon[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese))
- [14] CORAPCIOGLU M Y. Formulation of electro- chemico-osmotic processes in soils[J]. Transport in Porous Media, 1991, 6(4): 435 - 444.
- [15] ALSHAWABKEH A N, ACAR Y B. Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 1992, 27(7): 1835 - 1861.
- [16] ALSHAWABKEH A N, ACAR Y B. Electrokinetic remediation: II theoretical model[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1996, 122(3): 186 - 196.
- [17] YEUNG A T, DATLA S. Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1995, 32(4): 569 - 583.
- [18] AL-HAMDAN A Z, REDDY K R. Electrokinetic remediation modeling incorporating geochemical effects[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2008, 134(1): 91 - 105.
- [19] MASI M, CECCARINI A, IANNELLI R. Multi species reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 326: 187 - 196.
- [20] GOODISMAN J. Electrochemistry: Theoretical Foundations, Quantum and Statistical Mechanics, Thermodynamics, the Solid State[M]. New York: Wiley, 1987.
- [21] YEUNG A T, HSU C N, MENON R M. Electrokinetic extraction of lead from kaolinites: I numerical modeling[J]. The Environmentalist, 2011, 31(1): 26 - 32.
- [22] KIM S O, KIM J J, KIM K W, et al. Models and experiments on electrokinetic removal of Pb(II) from kaolinite clay[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(8): 1927 - 1951.
- [23] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Electrokinetic remediation I: pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1996, 122(3): 173 - 185.
- [24] YONG R N, WARKENTIN B P, PHADUNGCHEWIT Y, et al. Buffer capacity and lead retention in some clay materials[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1990, 53(1/2): 53 - 67.