

DOI: 10.11779/CJGE2020S1034

改性土-膨润土阻隔屏障化学渗透膜效应研究

傅贤雷¹, 张润¹, 万勇², 杜延军^{*1}, 杨玉玲¹, 毕钰璋¹

(1. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 211189; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘要: 研究了锌污染地下水作用下, 六偏磷酸钠 (SHMP) 改性膨润土/砂阻隔屏障回填料的化学渗透膜效应行为和扩散特性。通过单个试样多阶段的化学渗透试验, 以去离子水和不同浓度的硝酸锌溶液作为试验溶液, 对 SHMP 改性膨润土/砂回填料的化学渗透膜效率系数、有效扩散系数及阻滞因子进行了测定。结果表明, 回填料的化学渗透膜效率系数随初始硝酸锌溶液浓度的增大而减小, 随后下降趋势逐渐趋于稳定。改性膨润土/砂回填料对重金属锌的化学渗透膜效率系数约为未改性材料的 2~3 倍。随着初始硝酸锌溶液浓度的增加, SHMP 改性膨润土/砂回填料的有效扩散系数增大, 而阻滞因子则随之减小。

关键词: 六偏磷酸钠; 砂-膨润土; 化学渗透膜效应; 扩散特性; 硝酸锌

中图分类号: TU43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2020)S1-0172-05

作者简介: 傅贤雷(1993—), 男, 博士研究生, 主要从事环境岩土及非饱和土力学相关的研究工作。E-mail: fuxianlei@seu.edu.cn。

Chemico-osmotic membrane behaviors of amended soil-bentonite vertical barrier

FU Xian-lei¹, ZHANG Run¹, WAN Yong², DU Yan-jun¹, YANG Yu-ling¹, BI Yu-zhang¹

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of Geomechanics and

Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: A systematic investigation is presented on chemico-osmotic membrane behaviors and diffusive properties of model sand/hexametaphosphate (SHMP)-amended bentonite cutoff-wall backfill (SHMP-SB) for the containment of zinc-impacted groundwater. A multi-stage chemico-osmotic test is conducted to determine the chemico-osmotic efficiency coefficients, effective diffusion coefficients and retardation factors of the backfill using the zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) solution with varied concentrations. The results indicate that the measured chemico-osmotic efficiency coefficients of SHMP-SB gradually decrease and then tend to stabilize with the increasing $Zn(NO_3)_2$ concentration. A comparison with the previous studies shows that the measured chemico-osmotic efficiency coefficient of SHMP-SB is about 2-3 times that of the parent soil-bentonite backfill in the $Zn(NO_3)_2$ solutions. The effective diffusion coefficient increases with the increasing source concentration of $Zn(NO_3)_2$ solution, whereas the retardation factor of zinc decreases with the increasing $Zn(NO_3)_2$ concentration.

Key words: SHMP; sand-bentonite; chemico-osmotic membrane behavior; diffusive property; zinc nitrate

0 引言

自 20 世纪 70 年代以来, 为了防止受污染地下水的迁移, 由天然钠基膨润土和原位开挖土组成的土-膨润土 (soil-bentonite, SB) 竖向阻隔屏障在美国逐渐被广泛应用^[1]。然而, 中国高质量的钠基膨润土矿源极其匮乏, 在 SB 阻隔屏障工程中应用更多的是钙基膨润土及钠化改性膨润土, 但钙基膨润土膨胀性较弱, 而钠化改性膨润土在富含金属阳离子地下水作用下, 无法满足 SB 阻隔屏障的防渗要求^[2]。基于上述现实需求, Yang 等^[3]采用六偏磷酸钠 (SHMP) 对钙基膨润土进行改良, 改良后的回填料相对于未改良的材料拥有更低的渗透系数 (低于 1×10^{-9} m/s)。

在竖向阻隔屏障中及低水力梯度条件 (低于 1×10^{-9} m/s) 下, 达西流速较低, 扩散是溶质的主要运移方式^[4]。溶质在竖向阻隔屏障的运移通常是根据对流-扩散-机械弥散理论来分析的, 但该理论并没有考虑耦合流 (如化学渗透) 的影响。近年来, SB 回填料类似阻滞膜的化学渗透膜效应受到了越来越广泛的关注^[5]。相关研究^[6-8]表明 SB 回填料存在“半透

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1803100, 2018YFC1802300); 国家自然科学基金项目 (41877248, 41907248, 51979267); 江苏省重点研发计划项目 (BE2017715)

收稿日期: 2020-06-05

*通信作者 (duyanjun@seu.edu.cn)

膜效应”,但是上述研究主要基于 SB 回填料,关于 SHMP 改性 SB 回填料的化学渗透膜效应及扩散特性还未见报道,故有必要对其进行研究。

本文通过单个试样多阶段的化学渗透试验,定量地评价了 SHMP 改性 SB 回填料在重金属 Zn 作用下的化学渗透膜效应和扩散特性。研究成果对 SHMP 改性 SB 回填料阻隔 Zn 污染地下水的实际应用具有重要指导意义。

1 试验材料和方法

1.1 回填料

试验所用 SHMP 改性 SB 回填料由砂土、商用膨润土及 SHMP 组成。其中,砂土取自南京江滩地区,经洗净风干后过 1.0 mm 筛;商用膨润土产自江苏镇江,为钠化改性钙基膨润土,阳离子交换量为 78.1 mM/100 g(M 为 mol/L 的简写),蒙脱石含量为 66.9%,属于高液限黏土(CH);SHMP 为国标工业级,购自上海星萌化工科技有限公司,相对密度约为 1.85,水溶液呈酸性。

试验材料制备方法如下:首先采用直接拌合法将膨润土和 SHMP 混合制备 SHMP 改性膨润土,其中 SHMP 占总质量的 2%。然后将制备好的 SHMP 改性膨润土分成两部分:一部分采用自来水制备固液比为 8% 的改性膨润土泥浆;另一部分与砂土干拌混合制备 SHMP 改性 SB 回填料,其中改性膨润土占总干质量的 9.6%。通过向 SHMP 改性 SB 回填料中添加改性膨润土泥浆,以控制其坍落度为 125 mm,同时加入适量砂土以保证回填料中各组分比例不变。制备完的 SHMP 改性 SB 回填料的含水率为 32.1%。

1.2 试验溶液

本试验采用煮沸的去离子水(DIW)和硝酸锌($Zn(NO_3)_2$)溶液作为试验溶液,其中 $Zn(NO_3)_2$ 购自成都市科龙化工试剂厂,为分析纯(AR)级,以模拟 Zn 污染地下水中的典型污染物。共配置 6 种浓度的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液(0.5, 1, 5, 10, 20 和 50 mM),其电导率和 pH 值根据规范 ASTM D1125^[9]和 ASTM E70^[10]测定,详细信息如表 1 所示。

表 1 试验溶液

Table 1 Summary of liquids used in study

溶液	浓度 $c_0/(mM)$	电导率 $/(\mu S \cdot cm^{-1})$	pH 值
去离子水	0	30.7	6.91
	0.5	83.3	6.54
	1	147.6	6.46
	5	490.0	6.18
	10	919.0	5.97
	20	2410.0	5.78
硝酸锌溶液	50	5470.0	5.59

1.3 试验仪器及方法

试验仪器由试液供给-收集系统、试验腔室、压差测试系统和数据采集系统四部分组成,其示意图如图 1 所示。其中,精密注射泵控制购自浙江嘉善瑞创电子科技有限公司,流量范围为 0.016478~20.52105 mL/min;压力传感器(HM50-1-A-F1-W2)购自德国 HELM 公司,量程为 0~100 kPa,精度为 0.001 kPa;数据采集仪采用澳大利亚 CAS 公司生产的 DataTaker DT80G Series 3 型数据采集器。试验腔室由底座、试样环、顶盖以及两块透水石组成,试样环的横截面积为 30 cm²,试样高度为 1 cm。

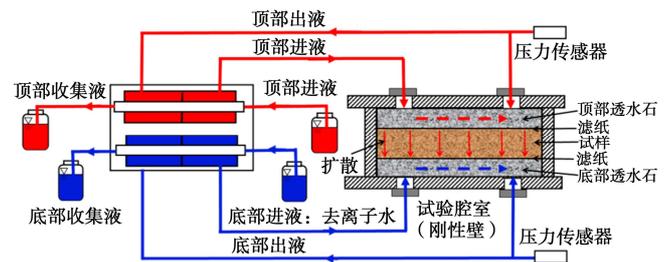


图 1 试验仪器示意图

Fig. 1 Diagram of testing apparatus

化学渗透试验主要分为 3 个阶段:①试样冲刷阶段,在底座施加 20 kPa 的压力采用去离子水自下而上冲刷试样,当顶部渗出液的电导率低于初始电导率的 50%后可进行下一阶段试验;②基准压差测试阶段,在试样顶部和底部分别采用去离子水进行循环抽注,抽注速度根据 Malusis 等^[11]的研究采用 0.0252 mL/min,当压差值稳定(该值即基准压差)后,可进行下一阶段试验;③化学渗透压差测试阶段,在试样顶部循环抽注 $Zn(NO_3)_2$ 溶液,底部仍采用去离子水进行循环抽注,待压差值稳定后,顶部更换更高浓度的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液继续试验。试验过程中持续收集顶部及底部渗出液,并测量其电导率、pH 值和浓度。

1.4 膜效率及扩散参数的计算

岩土工程材料的化学渗透膜效应通常采用化学渗透膜效率系数 ω 定量评价,其测试方法分为开方边界条件和封闭边界条件两类^[11]。本文的试验装置采用封闭边界条件测量试样的化学渗透膜效率系数,并兼具测量扩散参数的功能。

根据试样两端的压差可以计算 ω 的数值^[12]:

$$\omega = \frac{\Delta P}{\Delta \pi} \quad (1)$$

式中, ΔP 为试样两端实际化学渗透压差(kPa), $\Delta \pi$ 为试样两端理论化学渗透压差(kPa),其数值可由 van't Hoff 方程计算^[13]:

$$\Delta \pi = vRT \sum_{i=1}^N \Delta C_i \quad (2)$$

式中 ν 为电解质分离离子数, 对于 $Zn(NO_3)_2$, ν 取 3; R 为通用气体常数, 可取 $8.3145 J/(mol \cdot K)$; T 为绝对温度 (K), 室温为 $20^\circ C$ 则为 $293.15 K$; ΔC_i 为试样两侧溶质浓度差 (M); N 为溶质离子种类。

封闭边界条件试验系统中, 可采用稳定状态法测量溶质的有效扩散系数 D^* :

$$D^* = \frac{L}{nC_{0t}} \times \frac{dQ_t}{dt} \quad (3)$$

式中, L 为试样高度 (m), n 为试样孔隙率, Q_t 为单位面积累计溶质通量 (mg/m^2):

$$Q_t = \frac{1}{A} \sum_{j=1}^{N_t} \Delta m_j = \frac{1}{A} \sum_{j=1}^{N_t} C_{b,j} \Delta V_j \quad (4)$$

式中, Δm_j 为 Δt 时间间隔内收集的流出溶液中的溶质质量增量 (g), ΔV 为 Δt 时间间隔内收集的流出溶液中的体积增量 (mL), C_b 为试样低浓度一侧 Δt 时间间隔内收集的流出溶液中的溶质浓度 (M)。

阻滞因子 R_d 的表达式为

$$R_d = \frac{6D^*}{L} T_L \quad (5)$$

式中, T_L 为 $Q_t - t$ 曲线横坐标截距 (d)。

2 试验结果及讨论

图 2 总结了在冲刷阶段顶部渗出液的电导率及累计渗出液量随时间变化结果。由图 2 可以看出, 渗出液电导率随时间变化, 由初始值 $425 \mu S/cm$ 下降到稳定值 $140 \mu S/cm$ 左右, 稳定值低于初始值的 50%, 故满足后续试验开展的要求。累计渗出液量与时间呈线性正相关关系, 根据达西定律可计算试样渗透系数为 $8.00 \times 10^{-11} m/s$, 小于常用的 SB 防渗要求上限值 $1 \times 10^{-9} m/s$ 。

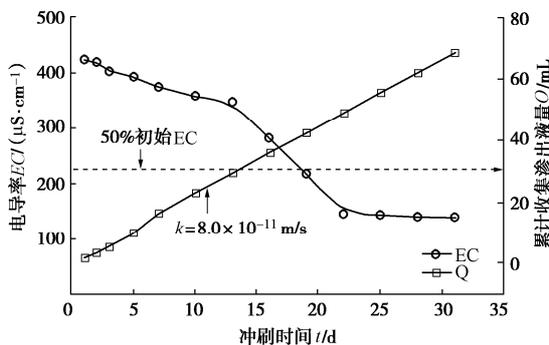


图 2 电导率及累计收集渗出液量与冲刷时间的关系

Fig. 2 Time-dependency of measured electrical conductivity and cumulative effluent volume at flushing stage

在压差测试阶段和化学渗透压差测试阶段中, 顶部和底部收集液的 pH 值随时间变化关系如图 3 所示。在压差测试阶段 (前 14 天), 顶部和底部收集液的 pH

值相近, 都在 $7.1 \sim 7.2$ 。在化学渗透压差测试阶段, 顶部收集液的 pH 值随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液的浓度增大而快速减小, 而底部收集液 pH 值减小则相对较缓慢, 且降幅相对较小。图 4 为顶部和底部收集液的电导率变化情况。在压差测试阶段, 顶部和底部收集液的电导率在 $120 \sim 150 \mu S/cm$, 与冲刷阶段渗出液相近。在化学渗透压差测试阶段, 顶部和底部收集液的电导率随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液的浓度增大而增大。但是, 底部收集液的电导率较顶部收集液变化相对滞后, 且增幅也相对较小。顶部和底部的 pH 值和电导率变化差异是由于顶部更换更高浓度的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液后, 顶部溶液的理化性质会迅速改变, 而底部溶液的电导率和 pH 值变化是由于缓慢的溶质扩散作用, 所以会出现滞后。另外, 各浓度梯度下, 顶部和底部的电导率和 pH 值达到稳定所需的时间随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度增长而增大。图 5 表示顶部和底部收集液浓度随时间的变化关系。可以发现, 在化学渗透压差测试阶段, 收集液浓度随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度增长而增大。在各浓度梯度下, 当收集液浓度稳定后, 顶部收集液浓度小于初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度, 而底部收集液浓度大于 $0 mM$, 这是由于在化学梯度作用下, 一部分锌离子通过扩散作用进入试样内部, 击穿试样后进入底部收集液^[12]。

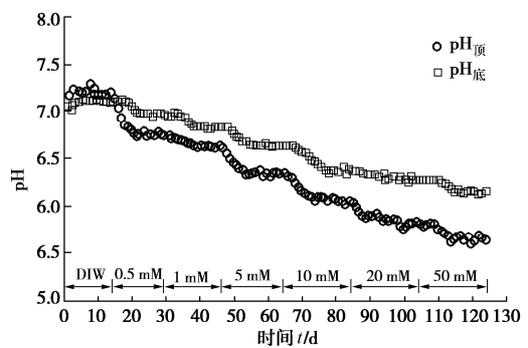


图 3 顶部和底部收集液 pH 值与时间的关系

Fig. 3 Relationship between pH and time

图 6 为试样两端压差随初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度的变化情况。在压差测试阶段, 压差在短暂波动后逐渐稳定, 其稳定值 ($0.6 kPa$) 即为基准压差。该阶段试样两端无化学势, 产生压差的原因可能是试样两端透水石孔隙结构不同, 透水石中依然存在未去除的残留阳离子或试样顶部和底部的抽注速度存在微小差异^[14]。在化学渗透压差测试阶段, 试样两端压差在各浓度梯度下首先急速上升, 达到峰值后快速下降, 最后逐渐趋于稳定。这是由于化学渗透开始时, 上一浓度梯度残留在试样顶部的溶液被更高浓度的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液取代, 顶部压力迅速变化达到峰值; 而底部浓度由于

缓慢的离子扩散过程变化相对滞后, 压力变化小, 因此压差迅速上升。随着试验的进行, 顶部溶液浓度有所降低的同时底部浓度升高, 压差逐渐降低, 直至扩散达到稳定后, 压差亦逐步稳定。从图 6 中还可以发现压差稳定值随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度的增大而增大, 这是由于浓度越高, 试样两端的浓度差越大, 化学梯度也越大, 从而使试样的化学渗透现象更为显著, 具体表现为试样两端的压差越大。

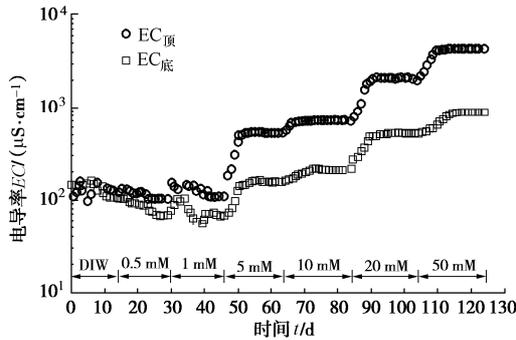


图 4 顶部和底部收集液电导率与时间的关系

Fig. 4 Relationship between electrical conductivity and time

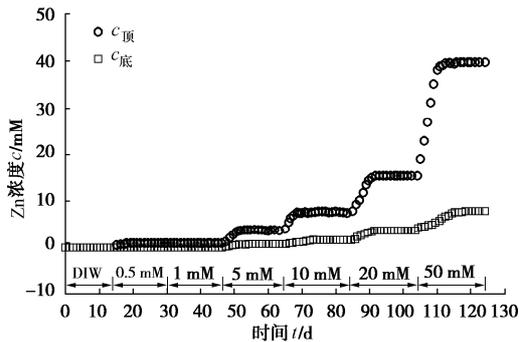


图 5 顶部和底部收集液浓度与时间的关系

Fig. 5 Relationship between concentration and time

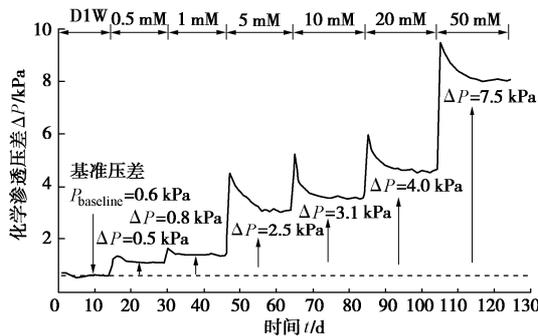


图 6 化学渗透压差与时间的关系

Fig. 6 Relationship between chemico-osmotic pressure difference and time

图 7 总结了本文及国内外部分学者对 SB 材料在重金属 Zn 作用下的化学渗透膜效率系数的研究结果。其中, 沈胜强^[15]采用的材料为膨润土含量 10% 的 SB 材料; 梅丹兵^[16]采用的材料为膨润土含量 12.5% 的 SB 材料; Tang^[17]采用的是 95% Fukakusa Clay 与 5% 钠基

膨润土 (NaB) 组成的压实样。由图 7 可见, 随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度的增加, 试样的化学渗透膜效率系数减小。在较低的初始 $Zn(NO_3)_2$ 浓度范围内, 化学渗透膜效率系数下降迅速, 但超过某一临界浓度 (10 mM) 后, 化学渗透膜效率系数下降趋势变缓并逐渐趋于稳定, 这是由于膨润土的扩散双电层的厚度与入渗溶液浓度的平方根成反比, 当浓度增大到一定值时, 双电层压缩不再明显, 因此化学渗透膜效率系数不再发生明显变化。由图 7 也可以发现本文所用 SHMP 改性回填料的化学渗透膜效率系数约为未改良回填料的 2~3 倍, 对 Zn 的阻滞能力有所提高。

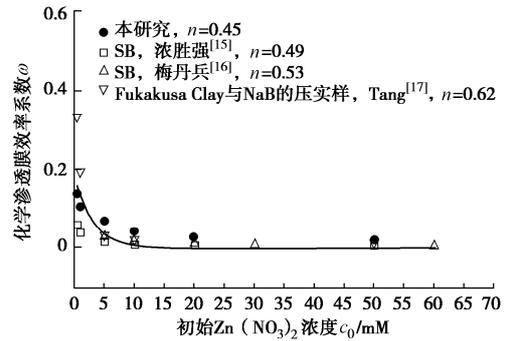


图 7 化学渗透膜效率系数与初始 $Zn(NO_3)_2$ 浓度的关系

Fig. 7 Relationship between calculated chemico-osmotic efficiency and source $Zn(NO_3)_2$ concentration

有效扩散系数 D^* 和阻滞因子 R_d 随初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度变化情况如图 8 所示。随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度由 0.5 mM 增长至 50 mM, 有效扩散系数由 $2.66 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 增大至 $5.62 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 而阻滞因子则随之减小, 这意味着试样对 Zn 的阻滞能力存在极限。

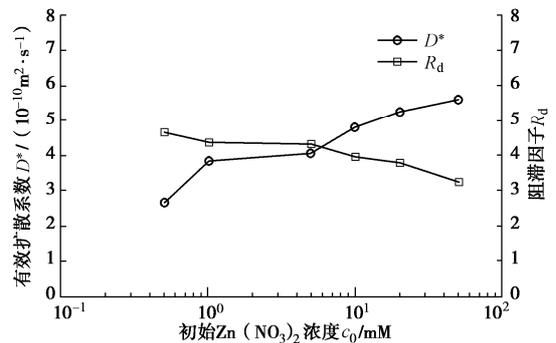


图 8 有效扩散系数/阻滞因子与初始 $Zn(NO_3)_2$ 浓度的关系

Fig. 8 Relationship between effective diffusion coefficient/retardation factor and source $Zn(NO_3)_2$ concentration

3 结 论

本文通过单个试样多阶段的化学渗透试验, 研究了在 $Zn(NO_3)_2$ 溶液作用下, SHMP 改性 SB 回填料的化学渗透膜效应及 Zn 的扩散特性, 得到以下 3 点结

论。

(1)随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度由 0.5 mM 增至 50 mM, 试样的化学渗透压差由 0.5 kPa 增至 7.5 kPa。

(2)SHMP 改性 SB 回填料存在“半透膜效应”。化学渗透膜效率系数随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度的增大而减小, 但超过某一临界浓度 (10 mM) 后, 化学渗透膜效率系数下降趋势变缓并逐渐趋于稳定。SHMP 改性 SB 回填料对重金属 Zn 的化学渗透膜效率系数约为未改性回填料的 2~3 倍, 对重金属 Zn 的阻滞能力有所提高。

(3)随着初始 $Zn(NO_3)_2$ 溶液浓度的增加, SHMP 改性 SB 回填料的有效扩散系数增大, 而阻滞因子则随之减小。

参考文献:

- [1] SHARMA H D, REDDY K R. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment and emerging waste management technologies[M]. New Yor: John Wiley & Sons, 2004.
- [2] 杨玉玲, 杜延军, 范日东, 等. 膨润土系阻隔屏障材料渗透特性研究综述[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(增刊 2): 210 - 216. (YANG Yu-ling, DU Yan-jun, FAN Ri-dong, et al. Advances in permeability for bentonite-based hydraulic containment barriers[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, 37(S2): 210 - 216. (in Chinese))
- [3] YANG Y L, REDDY K R, DU Y J, et al. Short-term hydraulic conductivity and consolidation properties of soil-bentonite backfills exposed to ccr-impacted groundwater[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2018,144: 04018025.
- [4] SHACKELFORD C D. The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2014, 51(11): 1219 - 1242.
- [5] SHACKELFORD C D, LEE J M. The destructive role of diffusion on clay membrane behavior[J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(2): 186 - 196.
- [6] HENNING J T, EVANS J C, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of two backfills from field-constructed soil-bentonite cutoff walls[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2006, 132(10): 1243 - 1249.
- [7] 刘睿, 杜延军, 梅丹兵, 等. 土-膨润土系竖向阻隔工程屏障阻滞重金属污染物运移特性试验研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2018(5): 815 - 821. (LIU Rui, DU Yan-jun, MEI Dan-bing, et al. Laboratory study of soil-bentonite vertical barrier on heavy metal migration retardation[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018(5): 815 - 821. (in Chinese))
- [8] YEO S S, SHACKELFORD C D, EVANS J C. Membrane behavior of model soil-bentonite backfills[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2005, 131(4): 418 - 429.
- [9] ASTM D1125-14. Standard Test Method for Electrical Conductivity and Resistivity of Water[S]. 2014.
- [10] ASTM E70-07. Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode[S]. 2015.
- [11] MALUSIS M A, SHACKELFORD C D. Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2002, 128(2): 97 - 106.
- [12] GROENEVELT P H, ELRICK D E. Coupling phenomena in saturated homo-ionic montmorillonite: II theoretical[J]. Soil Science Society of America Journal, 1976, 40(6): 820 - 823.
- [13] BARBOUR S L, FREDLUND D G. Mechanisms of osmotic flow and volume change in clay soils[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1989, 26(4): 551 - 562.
- [14] SHACKELFORD C D. Membrane behavior in engineered bentonite-based containment barriers: State of the art[J]. Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, 2013: 45 - 60.
- [15] 沈胜强. 聚合物改良膨润土系阻隔屏障防渗控污性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019. (SHEN Sheng-qiang. Containment Performances of Sand-Polymer Amended Bentonite Vertical Barriers Exposed to Heavy Metal Contaminants[D]. Nanjing: Southeast University, 2019. (in Chinese))
- [16] 梅丹兵. 土-膨润土系竖向阻隔工程屏障阻滞污染物运移的模型试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2017. (MEI Dan-bing. Model Test Study of Limiting Migration of Heavy Meal of Soil-Bentonite Vertical Cutoff Wall[D]. Nanjing: Southeast University, 2017. (in Chinese))
- [17] TANG Q. Factors Affecting Waste Leachate Generation and Barrier Performance of Landfill Liners[D]. Kyoto: Kyoto University, 2013.

(编校: 孙振远)