

# 击实粘性土分子扩散系数的测定\*

胡中雄 李向约 周建敏 陈文华

(同济大学地下系, 上海, 200092)

**摘 要** 本文叙述了反映污染物在多孔材料中运移行为的对流扩散模型。根据以往的室内和野外试验结果, 总结了各种岩土材料扩散系数的测定方法和具体数量范围。着重说明了一种新的分子扩散系数的测定方法及其试验装置和参数拟合过程, 并报道了不同密实度的粘性土的试验结果。

**关键词** 多孔介质, 吸附作用, 离子浓度。

## 1 孔隙材料中溶质的运移模型

近年来, 粘性土材料的工程应用范围逐渐扩大, 特别是它在废弃物处置的环境工程领域内得到越来越多的应用。比如, 把粘性土作为废水塘或废弃物堆放地的衬砌材料, 或是作为埋藏在地下的核能或其它废弃物容器周围的屏障材料等等。粘性土在环境工程设施中起着屏障和隔离作用, 对抑制污染物向周围的空气、水和土壤等生态环境的扩散有着重要的意义。在传统的土力学基础工程领域内对于土的渗透性已有了较多的了解, 但对于土的扩散性状的认识是很少的。所以近年来对这个问题研究已受到了国内外岩土工程界的重视。

溶质在颗粒状孔隙介质中的运移现象分为对流和弥散两种。对流是溶质随孔隙液一起流动的过程, 它仅与孔隙液平均流速有关, 也就是与孔隙介质的渗流性质有关。弥散又包括渗透分散和分子扩散这两个作用。渗透分散是指有水头差存在时的弥散现象; 分子扩散则是在没有水头差时的弥散。溶质运移作用可以用下面的一维方程式描述:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho}{n} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} \quad (1)$$

其中  $c$  为溶质浓度 (mg/l);  $D$  为水动力弥散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $V$  为孔隙液平均流速 ( $\text{cm}/\text{s}$ );  $\rho$  为孔隙介质的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $n$  为孔隙率;  $t$  和  $x$  分别为时间 (s) 和运移方向的坐标距离 (cm);  $\bar{c}$  为单位孔隙介质质量的固体组分中溶质的质量 (mg/g)。右边第一项表示弥散, 第二项表示对流。水动力弥散系数  $D$  还可表示为

$$D = D_a + D_m \quad (2)$$

式中  $D_a$  为机械混合系数, 它表示渗透分散作用;  $D_m$  表示分子扩散作用, 故称为有效分子扩散系数。

\*国家自然科学基金资助项目。

到稿日期: 1992-11-23.

$D_a$ 与孔隙水流动速率 $V$ 有关, 在Darcy定律成立的速度梯度范围内, 可近似地认为

$$D_a = \alpha V \quad (3)$$

式中  $\alpha$ 为孔隙介质的分散度, 这是一个取决于孔隙几何形状的常数, 单位为 $\text{cm}$ , 一般认为它近似等于颗粒的平均直径值。

$D_m$ 主要反映溶质浓度梯度的影响, 可表示为

$$D_m = \tau D_e \quad (4)$$

式中  $D_e$ 为自由溶液中溶质(即水溶液)中的分散系数;  $\tau$ 是一个小于1的无量纲的常数, 称为弯曲度。

右边第三项表示溶质在孔隙介质中的吸附作用, 溶质吸附量 $\bar{c}$ 的变化率与溶质浓度变化率成正比, 即有

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = K \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5)$$

式中  $K$ 为分布系数, 反映了孔隙介质的吸附能力, 单位为 $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

将式(2)~式(5)代入式(1)得

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + V \left( D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6)$$

$$\text{其中 } R = 1 + \frac{\rho}{n} K \quad (7)$$

式中  $R$ 称为滞后系数。如果孔隙介质中的渗流现象很少, 可认为 $V=0$ , 则得到分子扩散方程为

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

可以看到, 对流现象和渗透分散现象是同时存在或同时消失的, 取决于浓度差的存在与否。在很多废弃物处置地, 水流现象不明显, 如平原地区的污水氧化塘, 塘内外的水头差很小, 在这种情况下, 分子扩散作用就是污染物在土中运移的主要控制因素了。

## 2 测定运移参数的一些方法

在评价地下水水质和污染程度、范围时要了解各种物质在岩石、岩石裂隙和土中的运移现象。目前常用的测定方法有以下几种。

### 2.1 鲍契维尔法<sup>[1]</sup>

试验装置见图1所示, 它类似渗透试验仪。由试样圆筒和供液装置两部分组成。在给定水头 $H$ 下供给水和指示剂溶液。测定时先在试样中用不含指示剂的水饱和, 然后用加指示剂的水渗透, 并在试样不同断面和终端处观测指示剂浓度变化, 根据试验资料, 在一维弥散解析解公式的基础上便可计算出弥散系数 $D_e$ 。

### 2.2 铜管测定法<sup>[2]</sup>

在铜管的一端底部铺层固体盐类作为扩散源, 管中装满土壤后用蜡密封, 整个装置见图2。在恒温下扩散一定时间后, 除去蜡封, 借助于事先在管壁开好的缝槽, 用插入圆片分段

取出样品，测定其含量，即可计算弥散系数 $D_e$ 。

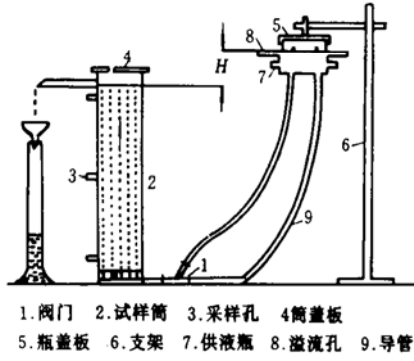


图 1

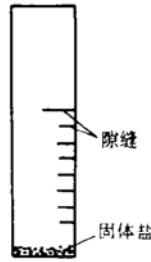


图 2

### 2.3 扩散器法<sup>[3]</sup>

扩散器见图3所示,由两个塑料圆筒组成,其中一个筒中装有含指示剂的土样,另一个装有同样土样但不含指示剂。将两个圆筒用螺栓固定,使两土样紧密接触。完全密封的扩散器在恒温下静置一段时间后打开,每隔一段距离取出一个土样,进行物质含量测定并计算 $D_e$ 值。

### 2.4 三轴仪方法

在常用的三轴仪中把含有指示剂水溶液在一定压力下从土样底部注入,然后在土样顶端收集渗透流出的溶液,并按一定时间间隔测定其物质含量,利用扩散方程求解 $D_e$ 。

从岩土工程角度看,上述试验方法需要比较精确的化学分析,因为土样的量很少。这造成设备和经济上的困难,下面介绍一种新的方法。这种方法由本文作者设计的。

### 2.5 无水头扩散器

试样装置如图4所示,在一个长方形塑料容器内用多孔挡板分隔成三个槽,中槽内放置土样,一个端槽注入含某种化学成份的溶液,在另一个槽内注入水溶液,使两个槽内水位保持一样。用顶盖板密封,静置一段时间,测定两个端槽溶液中的离子浓度,得到离子浓度随时间的变化曲线,通过曲线拟合方法求解扩散系数 $D$ 。

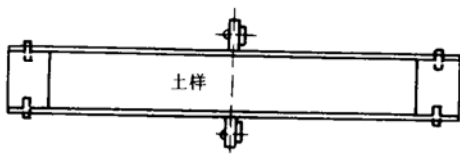


图 3

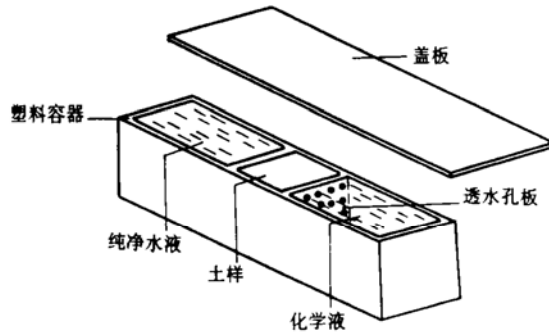


图 4

## 3 曲线拟合法

离子在土中弥散场方程,可写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (9)$$

对照公式(8), 其中  $D = \frac{D_m}{R}$  称为有效分子扩散系数, 因为它同时包含了吸附作用。试验的边界条件见图5所示。

$$t=0; \quad -\infty < x < -\frac{a}{2}; \quad c_c = c_{c0} \quad (10)$$

$$t=0; \quad -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \quad c_s = c_{s0} \quad (11)$$

$$t=0; \quad \frac{a}{2} < x < +\infty; \quad c_w = c_{w0} \quad (12)$$

$$x = -\frac{a}{2}; \quad c_c = c_s; \quad t > 0; \quad D_{ec} \frac{\partial c_c}{\partial x} = D_{es} \frac{\partial c_s}{\partial x} \quad (13)$$

$$x = -\infty; \quad t > 0; \quad c_c = c_{s0} \quad (14)$$

$$x = \frac{a}{2}; \quad t > 0; \quad c_s = c_w; \quad D_{es} \frac{\partial c_s}{\partial x} = D_{ec} \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (15)$$

$$x = +\infty; \quad t > 0; \quad c_w = c_{w0} \quad (16)$$

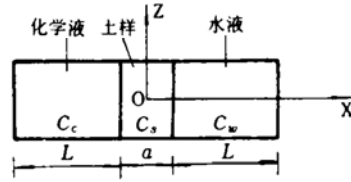


图 5

可以看出条件式(14)和(16)并不完全符合实际, 但这种假设可使数学处理简单化。图中  $a$  为土样厚度,  $L$  为槽段长度。  $c_c$  和  $c_w$  分别表示某时刻溶液槽中点处的浓度;  $c_{c0}$ ,  $c_{s0}$ ,  $c_{w0}$  表示初始浓度。

公式(9)在形式上与一维固结微分方程式相似。可以画出如图6所示扩散度  $U$  与扩散时间因素  $T$  的理论曲线。  $U$  和  $T$  的定义见公式(17)和(18)。其中  $a$  为土样长度。这样可与求

$$U = \frac{c_0 - c_w}{c_{c0} - c_{w0}} \quad (17)$$

$$T = \frac{D_{es}}{a^2} t \quad (18)$$

固结系数相似的方法, 求得扩散系数  $D$ 。图7表示试验数据整理的概念。这种被称为“用肉眼”(by eye)的拟合方法, 对于一般工程设计是满足要求的。

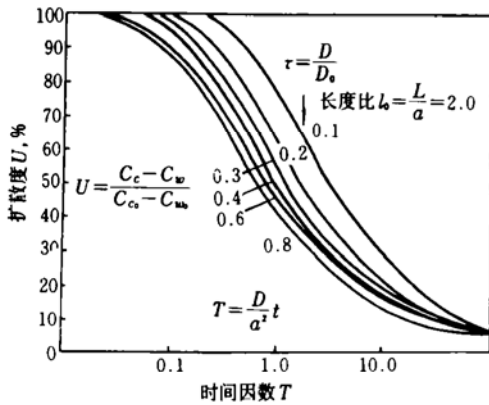


图 6

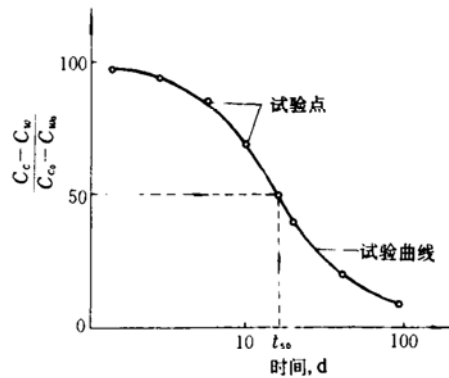


图 7

### 4 试验结果及运移参数的一些参考值

试验目的是探讨不同密实度粘土的分子扩散能力。所用土样为上海地区表层褐黄色粉质粘土，控制不同的干密度 $\gamma_d$ 。化学液为盐酸，浓度为0.1M，试验时在两个槽内测定氯离子浓度和pH值。试验结果按照上节所述方法整理，在图8(a)~(d)上绘出了氯离子的 $U-t$ 曲线，然后用曲线拟合的方法计算出理论曲线。从图中可以看出试验数据有一定的分散性，但用几条扩散系数变化范围不大的曲线就可以将这些点覆盖住，而这几条曲线所对应的扩散系数即为要求的数值范围。从每个试验中，一般总能找到这样一条曲线，大部分试验数据点都非常靠近这条曲线，这条曲线对应的扩散系数就定为该试验得到的值。表1列出了每个试验的分子扩散系数 $D$ ，自由溶液溶质扩散系数 $D_e$ 和弯曲度 $\tau$ 。

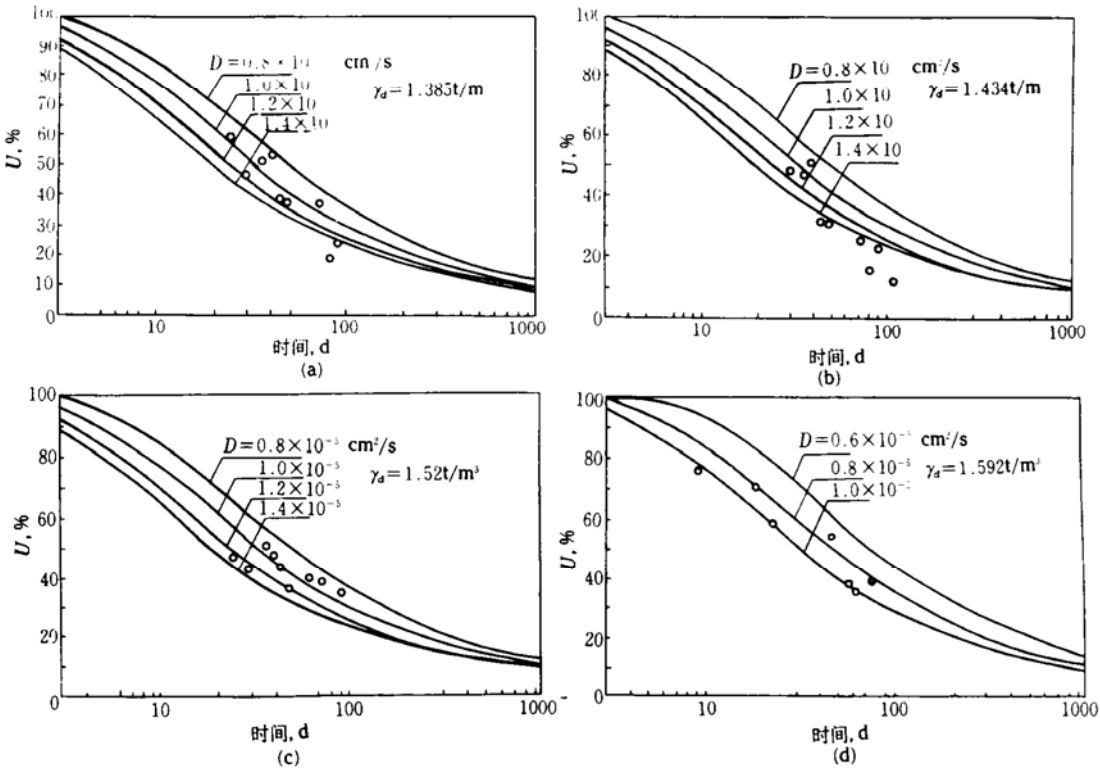


图 8

从表1看出，土的密实度增加可使扩散系数下降，但下降幅度不是很大。从弯曲度数值看，该土的吸附能力并不高，因为 $\tau$ 的理论值为0.667。

下面列出一些常见岩土材料离子运移参数值供参考。表2为一些多孔材料的分散度试验值。表3为一些常见多孔材料的分子扩散系数值。表4为溶质在溶液中分子扩散系数值。

表1 氯离子扩散系数

试样编号	$\gamma_a$ (kN/m <sup>3</sup> )	$D$ $10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_0$ $10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /s)	弯曲度 $\tau$
1	13.85	1.1	3.05	0.361
2	14.84	1.4	3.05	0.459
3	15.20	1.0	3.05	0.328
4	15.92	1.0	3.05	0.328

表2 一些多孔材料的分散度

材料类型	分散度 $\alpha$ (cm)	资料来源
现场破碎岩石	$10^3 \sim 10^4$	[5]
均匀粒状物质	0.01~1.0	[5]
轻壤土(盐) $\gamma_a=1.37\text{g/cm}^3$	0.21	[6]
细砂(盐) $\gamma_a=1.48\text{g/cm}^3$	0.45	[6]
砂土(锶)	0.033	[3]
砂土(铯)	0.023	[3]

表3 常见饱和多孔材料分子扩散系数值

材料类型	溶质类型	分子扩散系数( $10^{-7} \times \text{cm}^2/\text{s}$ )	资料来源
胶泥 $n=20\%$	—	2.24	[5]
混凝土 $n=15\%$		0.456	
砖 $n=41\%$		32.3	
砂 $n=43\%$		23.0	
粘土 $n=55\%$		27.9	
水泥板 $n=30\%$		11.7	
树脂球层 $n=37\%$		24.3	
粉质粘土 $w=20\%$ $w_p=12\%$ $w_L=38\%$ (实测反算值)	镁离子	13.6~19.0	[7]
	钾离子	4.8~6.4	
	钠离子	3.4~10	
	钙离子	2.7~3.2	
砂	氯离子	50	[3]
	氟离子	41	
	锶	1.0	
	铯	1.0	

表4 自由溶液中溶质的分子扩散系数 $D_e$ 

溶质	温度: 25℃ 单位: $10^{-5}(\text{cm}^2/\text{s})$		
	0.01M	0.1M	1.0M
HCl	—	3.05	3.436
HBr	—	3.156	3.870
LiB	1.312	1.269	1.302
LiBr	—	1.279	1.404
LiNO <sub>3</sub>	1.276	1.240	1.293
NaCl	1.545	1.483	1.484
NaBr	—	1.517	1.596
NaI	—	1.520	1.662
KCl	1.917	1.844	1.892
KBr	—	1.874	1.975
KI	—	1.865	2.065
KNO <sub>3</sub>	1.846	—	—
KClO <sub>4</sub>	1.790	—	—
CaCl <sub>2</sub>	1.188	1.110	1.203
BaCl <sub>2</sub>	1.265	1.159	1.179
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.123	—	—
LaCl <sub>3</sub>	1.105	—	—
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	1.183	—	—
MgSO <sub>4</sub>	0.710	—	—

摘自: Handbook of Chemistry and Physics, 61st edition 1980~1981 CRC Press

## 5 结束语

在环境岩土工程领域内, 粘土衬垫作为阻止污染物离子迁移最廉价的材料, 来源方便且丰富, 如果再掺入某些有机或无机材料, 其效果更好。本文为了寻求一种简易测试其扩散特性的试验方法。由于受制约因素比较复杂, 如温度、检测仪器的灵敏度等等, 尚待进一步改进。

## 参 考 文 献

- 1 李昌静等. 地下水水质及其污染. 北京: 中国建筑工程出版社, 1983.
- 2 于天仁. 土壤的电化学性质及其研究方法(修订本). 北京: 科学出版社.
- 3 Gillham R W et al. Diffusion of Nonreactive and Reactive Solutes Through Fine Grained Barrier Materials. Can Geotech J 1984, 21: 541~550.

- 4 Korfiatis C P et al. Laboratory Testing for Permeability and Dispersivity of Cohesive Soils. Proc Int symp on Environmentad Geotechnolgy, Allentown 1986, 1.
- 5 王秉忱等. 地下水污染—地下水水质模拟方法. 北京师范学院出版社.
- 6 王康乐. 求解非饱和纵向弥散系数的一种简便方法. 水利学报, 1987, (2) 51~54.
- 7 Goodall D C et al. Pollutant Migration from Two Sanitary Landfill Sits Near Sarnia, Ontario. Can Geotech J, 1977, 11: 223.
- 8 Rowe R K et al. 1-D Pollutant Migration in Soils of Finite Depth J of Geot Engng ASCE, 1985, 111 (4): 479~499.
- 9 胡中雄等. 受污染环境土地基工程的调查研究. 环境岩土工程研究(三), 同济大学, 1987.

## Determination of Molecular Diffusion Coefficient of Compacted Cohesive Soil

*Hu Zhong-xiong    Li Xiang-yue    Zhou Jian-min    Chen Wen-hua*

(Dept of Geotechnical Engg, Tongji University )

**Abstract** This Paper describes a convection diffusion model for interpreting contaminant migration in porous materials. Methods to determine the diffusion coefficient for different geotechnical materials and their numerical range are summarized based on the results of previous laboratory and field tests. A new method of determining molecular diffusion coefficients and the test results of different compacted cohesive soil are reported.

**Key words** porous materials, absorption, ion concentration.