

东部沿海有咸区黏性原状土膜性能的试验研究

左文喆¹, 徐叶净¹, 王英¹, 李明彦^{1,2}

(1. 河北联合大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063009; 2. 河北钢铁集团矿业有限公司, 河北 唐山 063000)

摘要: 为验证黏性土的膜性能, 进行了原状土的固结渗透试验。原状土样采自唐山市滨海有咸区地下 65 m 处。对原状土样的粒度组成、孔隙特征及黏土矿物含量进行了测试, 并将原状土样压入环刀, 饱和固结后, 用 10 g/L 的盐水进行稳压渗透, 定期监测出水流量及出水溶液的 Cl^- 和 Na^+ 浓度。渗透试验结束, 测试入流液及原状土表面溶液的浓度。试验结果显示, 渗出液中 Na^+ 和 Cl^- 浓度同步缓慢增长, 达到初始入渗溶液的浓度后仍呈增长趋势, 试验结束时入渗液的浓度达初始值的 1.1 倍, 原状土表面溶液浓度达初始值的 1.5 倍。这种浓差极化现象说明原状土具有一定的膜性能, 但试验条件下原状土不能起到对盐分的截留作用。

关键词: 膜性能; 原状土; 盐分截留; 试验

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)02-0069-04

中图分类号: P641

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.02.015

Experimental Study on Membrane Performance of Cohesive Undisturbed Soil Salty Area of Eastern China

ZUO Wen-zhe¹, XU Ye-jing¹, WANG Ying¹, LI Ming-yan^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China;

2. Hebei Iron & Steel Group Mining Co., Ltd., Tangshan, Hebei 063000, China)

Abstract: An experiment of consolidation and permeability in undisturbed soil was carried out to test and verify the membrane performance of cohesive soil. Undisturbed soil samples were collected from 65 m underground in Tangshan coastal salty area and then size composition, pore characteristics and clay mineral content were tested. The undisturbed soil sample was pressured into ring knife for saturation and consolidation, permeation under stable osmotic pressure was tested with 10 g/L saline, and water flow and Cl^- and Na^+ concentration of the aqueous solution were regularly monitored. When the permeability experiment came to end, inflow fluid concentration and ion concentration on the surface of the undisturbed soil were tested separately. Results show that Na^+ and Cl^- concentration almost synchronously increased, and were still rising after reaching the initial infiltration solution concentration. At the end of the experiment, inflow liquid concentration was 1.1 times the initial value of the inflow liquid, and the solution concentration on the surface of the undisturbed soil was 1.5 times the initial value of the infiltration solution. The phenomenon of concentration polarization testifies that the undisturbed soil has certain membrane performance, but cannot play a role in intercepting salt under the experimental conditions.

Keywords: membrane performance; undisturbed soil; salt interception; experiment

我国东部沿海地区由于第四纪的多次海侵, 浅部第一和第二含水组普遍赋存着一层咸水。沿海地区水质特征总体呈上咸下淡的双层结构。多年开采地下水, 使沿海地区深层淡水由顶托排泄转为接受上层咸水越流补给。在接受浅层咸水越流补给的条件下, 咸水中的盐分是否会随越流整体下移, 进而污染

深层淡水资源。针对这一问题, 国内研究多采用不同时期测井曲线的对比和常规水化学分析等方法。目前主要有两种观点: 一种观点认为开采漏斗区浅层咸水向下越流, 造成咸水整体下移^[1-5]。另一种观点认为, 沿海地区广泛存在的黏性土层有“滤盐”作用, 可起到“膜”效应, 水量以越流形式补给, 但盐分并未随

收稿日期: 2013-04-08

修回日期: 2013-05-29

资助项目: 河北省自然科学基金项目“华北平原咸水越流过程中水—岩作用试验研究”(D2011209071); 河北省教育厅计划项目“唐山沿海地区咸水越流问题调查与室内试验研究”(2009123)

作者简介: 左文喆(1969—), 女(汉族), 河北省昌黎县人, 博士, 副教授, 主要从事水文地质、环境地质研究。E-mail: zuowenzhej@sina.com。

水流下渗,因此咸水底界没有大的下移^[6]。本研究通过室内试验,对黏性原状土对盐分的截留性能进行了初步研究。

1 基本原理

盐分在黏性土中的越流迁移过程,应包括对流、弥散、吸附作用,以及可能存在的膜的化学渗透效应^[7-8]等几种动力作用。对流及弥散理论已较成型,在水力梯度和浓度梯度的作用下,水及无机盐离子通过土体,在稳流状态下,无机盐离子的出流浓度呈 S 形增长,出水盐浓度总会与入流浓度达到一致。黏土颗粒表面一般带负电,能够吸附阳离子。当盐(以 NaCl 溶液为例)溶液流经黏土层时,在黏土表面发生离子交换吸附,Na⁺ 交换原来吸附的阳离子,出流液体中含量会 Na⁺ 减少。但以目前的认识,黏性土交换吸附容量是相对固定的,当达到交换平衡时,出流液体中 Na⁺ 的浓度最终会达到与入流浓度的一致^[9-10]。盐水通过黏土层的越流相当于膜分离过程中的反渗透过程。反渗透装置是在压力作用下,水克服化学渗透压,从浓度高的一侧到低的一侧,而水中的无机盐等离子则无法通过反渗透膜,从而使水和盐分离。黏性土如果起到膜的效应,膜的分离能力将使渗出液中盐离子的浓度小于入渗溶液的浓度,入渗溶液将被浓缩。本研究基于这些原理,开展了黏性土半透膜性能的验证试验。

2 试验及测试方法

咸水越流现象主要发生在我东部沿海地区。因此,选择了唐山市滨海有咸区的黏性土体作为试验原材料。为确认试验结果的可重现性,后期又进行了淡水区黏性土和钠基蒙脱土的反渗透试验。

2.1 原状土的采样与物理指标

原状土样采集点(曹妃甸)地理位置为 38°58.074'N, 118°24.143'E,深度为 65 m。按土工试验规范,野外采样封存后带回试验室,室内及时拆封压入环刀,注意原状土样的顶底面。并测试原状土样的天然密度、含水率、土粒比重等参数,计算土样的孔隙比。原状土样相关参数详见表 1。

表 1 原状土样的主要物理参数

取样位置	天然密度/ (g·cm ⁻³)	天然含水率/%	土粒比重	孔隙比	饱和度/%
曹妃甸	2.05	20.94	2.73	0.61	96.24

2.2 原状土的微观特征

原状土样的矿物组成采用 X 射线衍射测试

(XRD)。试验条件为 Cu 靶,变波长,管压 40 kV,管流 60 mA,扫描步长 0.02°/s,扫描范围为 3°~70°。同时,进行了扫描电镜(SEM)及能谱分析试验。从电镜扫描图(SEM)图像及能谱分析,结合 XRD 测试结果,曹妃甸所采原状土样的主要矿物为石英、钠长石、伊利石和蒙皂石的混层、伊利石、绿泥石、云母和蒙脱石。黏土矿物含量不高,约为 20%~30%。

原状土样的粒度组成采用激光粒度仪测试。由粒度分析结果可知,曹妃甸原状土样的粒度组成分散,分选不好。粒度均值 22 μm,中位数 14 μm。颗粒大小主要属粉砂及黏粒级,黏粒含量约 25%,因此判断土样属于粉质黏土或黏质粉土。

原状土样的孔隙组成采用 AutoPore IV 9500 型压汞仪测试。从图 1 可知,曹妃甸原状土样的孔隙直径分布范围较宽,大部分孔径在 100~1 000 nm 之间,5~100 nm 的孔隙也占一定比例。平均孔径 66 nm,孔径的中位数 14 nm,比表面积 230 m²/g。受压汞仪的测量范围影响,小于 5 nm 的孔隙未能统计。

原状土中存在纳米级孔隙,而一般反渗透膜孔径小至纳米级。分析原状土中也具有类似反渗透膜的孔径。

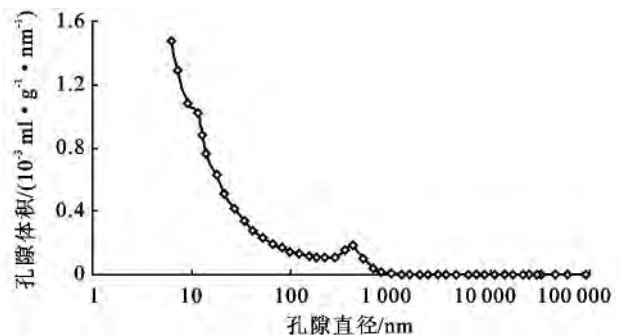


图 1 原状土样的孔隙组成

2.3 试验设备

试验装置主要由空压机、调压阀、气水交换器、一维固结渗透仪和加荷装置组成。气源为压缩空气,精密调压阀调节气压压力,采用气水交换方式提供渗透压力,试样采用渗透环刀结构。试样的尺寸 $\phi 61.8$ mm \times 40 mm,渗透压力的范围 0~200 kPa。

2.4 原状土的渗透试验

将土样在真空饱和装置中抽气饱和 13 h。将饱和好的原状土样按规范装入一维固结渗透装置中。根据采样时土层深度,计算出原状土的自然固结压力,通过加荷装置进行固结,稳定后计算压缩量和新的孔隙比。用去离子水配制 10 g/L 的盐水,装入气水交换器,记录刻度。将固结好的土样连接好,进行

渗透试验。本试验采用的恒定的渗透压 100 kPa。

根据渗出流量,每 3 d 定时测渗流量,检测渗出液中 Cl^- 和 Na^+ 浓度。 Cl^- 的测定采用硝酸银滴定的方法, Na^+ 采用 BWB-XP 火焰光度计测定(3 d 的渗液量能满足 Cl^- 和 Na^+ 测试)。

3 结果及与分析

3.1 盐分的穿透曲线

安装调试好后,于 2011 年 10 月 15 日晚 7 时开始盐水的渗透试验,约 12 h 后,渗出管中有液体渗出。由于渗出量较小,渗出液充满渗出管后,10 月 22 日在收集量筒中才开始有渗出液累积。试验初期,对测试 Cl^- 和 Na^+ 所需的最少液体量尚未确定,因此,10 月 22 至 11 月 12 日初始几个样品取样间隔较大,后调至每 3 d 取一次样。为此,根据土样淡水渗透液的本底值、弥散系数和渗透系数,将穿透曲线初期几个值调整至 3 d 间隔。待出水浓度 C/C_0 达到 1 后,于 2012 年 3 月 31 日停止试验。试验监测的盐离子穿透曲线如图 2 所示。

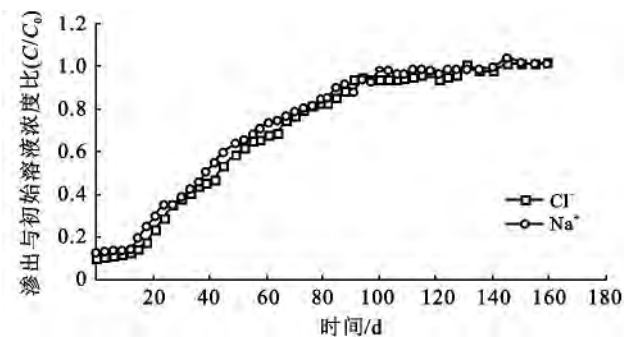


图 2 渗出液中 Cl^- 和 Na^+ 浓度穿透曲线

3.2 渗透系数

出水稳定后,土体的渗透流量在试验期内基本平稳,平均每天流量约为 1.06 ml。土体加压固结后的土柱高度约为 3.65 cm,固结压缩后土体的孔隙比为 0.49,计算得出渗透系数为 $1.47\text{E}-09$ cm/s。

3.3 渗透过程中盐分运移分析

根据达西定律,计算盐离子随水流达到入水浓度 ($C/C_0=1$) 的时间约在 105 d。图 2 中时间与浓度比的关系曲线显示,在 120 d 左右,盐离子穿透土体,达到与入水浓度的一致。说明渗透过程中,盐分的运移主要受弥散和对流作用影响,并随水流的运移穿透土体。盐分穿透土体过程中(剔除个别样品的测试误差), Na^+ 的浓度的变化趋势与 Cl^- 基本保持一致。原状土样采自咸水赋存区域,土中 Na^+ 的吸附应处于饱和状态。在 10 g/L 的盐水渗过土体时,不存在

Na^+ 的 Ca^{2+} 的交换吸附,因此 Na^+ 的浓度随 Cl^- 同步变化。综合以上分析可以判断,咸水越流经过吸附饱和的土体时,盐分的运移主要受弥散和对流作用影响,盐离子的运移曲线呈 S 形,并随对流达到与入水浓度的一致。

由图 2 可以看出,当出流浓度与入流浓度达到一致后,穿透曲线仍呈现出上升的趋势,为分析其原因,判断黏性土对盐分是否有截留作用,拆卸装置后,测试了气水交换器中剩余的入流液体的浓度,测得 Cl^- 的 C/C_0 约为 1.10,测得 Na^+ 的 C/C_0 约为 1.14。采集了土体入渗面上的液体,经测试 Na^+ 的 C/C_0 约为 1.5。

入渗液的浓缩现象,证明原状土体对盐分起到了截留作用。按膜分离原理,表观截留率和实际截留率的表达式为^[8]:

$$R_{\text{obs}} = 1 - C_p / C_b$$

$$R_{\text{int}} = 1 - C_p / C_m$$

式中: R_{obs} ——表观截留率; C_p ——出流液的浓度; C_b ——入流液的初始浓度; R_{int} ——膜的实际截留率; C_m ——膜表面的极化浓度。

试验结束时,根据公式计算原状土对盐分的截留能力, R_{obs} 为 0.09, R_{int} 为 0.33。试验结束时,出流液浓度仍达原入流液浓度,但入流料液的浓缩,仍表明原状土起到一定的膜效应,但黏土膜效应对溶质的分离能力并不强。入渗装置气水交换器是完全密封的(否则在该装置内不可能将气体压力转换到入渗液体),因此,在长时间入渗的状态下,不存在入渗液的蒸发问题,入渗液的浓缩是黏性土膜性能对盐分的截留所致。后续采集淡水赋存区的黏性土、钠基蒙脱土又进行了一系列反渗透试验,均出现入渗溶液 Cl^- 和 Na^+ 同时浓缩的现象。说明这一试验结果是可重现的。

3.4 膜效应的可能性分析

海水淡化反渗透膜上的微孔孔径一般为纳米级,在一定的压力下,水分子可以通过反渗透膜,而水溶液中的无机盐、胶体、细菌等杂质无法通过 RO 膜,从而使可以透过的纯水和无法透过的浓缩水区分开来。无机盐离子的直径仅为 0.1~0.3 nm,水合盐离子的直径为 0.3~0.6 nm,明显小于孔径,无法用筛分原理来解释反渗透膜的分离现象。通常用 Sourirajan 提出的优先吸附—毛细管流动模型来解释非荷电膜的分离;荷电膜分离机理着重考虑的是膜与分离对象之间的 Donnan 效应。其分离原理,除了中性膜的基于孔径大小的物理筛分之外,还有着独特的静电吸附和排斥作用,Donnan 位差阻止了同电荷离子从主体

溶液向黏土层内的扩散,为了保持电中性,反离子也被膜截留,从而起过滤盐分的作用^[11-15]。因此,滤盐作用的大小,与黏粒含量、黏粒的带电强弱及土体内的孔隙大小有关。测试结果显示,曹妃甸区所采原状土样的黏土矿物,主要伊利石和蒙皂石的混层。在碱性条件下带负电。具荷电膜的性质。

压汞法测试的曹妃甸原状土样的孔隙直径多在 100~1 000 nm 之间,小于 5 nm 的孔隙应方法所限未能统计,其含量极少,因此,原状土虽表现出对溶质的选择性分离效应,但起到反渗透膜滤盐作用的孔隙极少,滤盐作用并不明显。

4 结论

原状土渗透试验中,在土体的入渗面上形成高浓度区,入渗液的浓缩现象,说明原状土体存在一定的膜效应。原状土的粒度组成、纳米级孔隙的存在及黏粒成分的带电性,是黏性土具有一定膜效应的组构特征。但在反渗透过程中,由于浓差极化现象,使入渗液浓度增大,渗出液并不能明显淡化。从目前的试验结果分析,东部沿海有咸区开采地下淡水,在接受上层咸水越流补给时,咸水中的盐分应会随越流整体下移,只是由于水力梯度较小,下移速度并不明显。

[参 考 文 献]

- [1] 牟纯儒,张建平. 河北省典型区咸淡水界面下移现象及其入侵机制分析[J]. 河北水利水电技术, 2002(1): 37-39.
- [2] 过仲阳,陈中原,王张华,等. 长江河口地区第四纪地下水咸淡水界面的动态变化[J]. 古地理学报, 2001, 3(3): 89-96.
- [3] 张戈,杨绍南,李慈君,等. 下辽河平原南部明化镇组含水层咸水体运移规律[J]. 水文地质工程地质, 2003, 204(1): 59-62.
- [4] 费宇红,张兆吉,宋海波,等. 华北平原地下咸水垂向变化及机理探讨[J]. 水资源保护, 2009, 25(6): 21-23.
- [5] 宋海波,张兆吉,费宇红,等. 开采条件下河北平原中部咸淡水界面下移[J]. 水文地质工程地质, 2006, 207(1): 45-46.
- [6] 王家兵. 华北平原深层淡水在开采条件下接受上覆咸水越流补给[J]. 水文地质工程地质, 2002, 203(6): 35-37.
- [7] 席永慧,冯世进. 黏质土壤的膜性能研究进展[J]. 同济大学学报, 2009, 37(2): 187-191.
- [8] Keijzer T J S, Kleingeld P J, Loch J P G. Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport[J]. Engineering Geology, 1999, 53(2): 151-159.
- [9] 吴吉春,薛禹群,谢春红,等. 海水入侵过程中水-岩间的阳离子交接[J]. 水文地质工程地质, 1996, 197(3): 18-19.
- [10] 吴吉春,薛禹群,张志辉. 海水入侵含水层中水-岩间阳离子交换的试验研究[J]. 南京大学学报, 1996, 32(1): 71-76.
- [11] Abhijit Majhi, Monash P, Pugazhenth G. Fabrication and characterization of γ - Al_2O_3 -clay composite ultrafiltration membrane for the separation of electrolytes from its aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 340(2): 181-191.
- [12] Keijzer T J S, Loch J P G. Chemical osmosis in compacted dredging sludge[J]. Soil Sci. Soc. Am., 2001, 65(4): 1045-1051.
- [13] Megan H, Whitworth T M, Eliot A. Hyperfiltration of sodium chloride through kaolinite membranes under relatively low-heads: Implications for groundwater assessment[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(6): 1691-1702.
- [14] Tomohiro H, Kumiko K, Seichi S, et al. Electromigration of sodium ions and electro-osmotic flow in water-saturated, compacted Na-montmorillonite original research article[J]. Applied Clay Science, 2004, 26(1): 91-98.
- [15] Megan H, Whitworth T M. Hyperfiltration of potassium nitrate through clay membranes under relatively low-head conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(20): 4817-4823.