

粘土固化注浆帷幕对重金属离子的渗透实验分析

Experimental Research on Permeability of Heavy Metal Cations in Clay-solidified Grouting Curtain

陈永贵/CHEN Yong-gui¹, 张可能/ZHANG Ke-neng²

1. 长沙理工大学桥梁与结构工程学院,长沙 410076
2. 中南大学地学与环境工程学院,长沙 410083

1. School of Bridge and Structural Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China
2. School of Geoscience and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

[摘要] 通过渗透实验研究了粘土固化注浆帷幕浆液配比对抗渗性能的影响,测试了其对抗重金属离子的抗渗性能,比较了不同重金属离子的迁移速度,并通过对对比实验分析了其防腐性能。实验结果表明:粘土固化注浆帷幕的抗渗性能随着固相含量的增加而增强,且粘土对抗渗性能的贡献大于水泥;重金属离子在粘土固化注浆帷幕中迁移时可生成难溶的沉淀物,堵塞帷幕的导水通道,改善帷幕的孔隙结构和孔级配,使帷幕的抗渗性能随渗透历时逐渐增强;不同重金属离子在帷幕中的迁移速度不同,实验条件下的迁移速度 $Hg^{2+} > Pb^{2+}$;实验验证了粘土固化注浆帷幕具有较好的防腐性能。

[关键词] 粘土固化注浆帷幕,重金属离子,渗透,卫生填埋场

[文献标识码] A

[中图分类号] P642.5, X52

[文章编号] 1000-7857(2005)11-0033-04

Abstract : The effects of mixture ratio on anti-seepage capability of clay-solidified grouting curtain in sanitary landfills and its permeability of heavy metal cations were investigated by permeating experiments, moving velocity of different heavy metal cations in clay-solidified grouting and its antiseptis capabilities were researched in this paper. The permeating experiments results indicate that permeability coefficient of clay-solidified grouting curtain is closely related to solid mass, the contribute of clay is higher than that of cement, its permeability of heavy metal cations decrease with leakage time for flowing passage are blocked up by precipitate in cations moving through clay-solidified grouting curtain, moving velocity are varied for different heavy metal cations in clay-solidified grouting curtain and the selectivity order is $Hg^{2+} > Pb^{2+}$ in the experimental circumstance. Furthermore, antiseptis capabilities of clay-solidified grouting curtain are demonstrated by contrast tests.

Key Words : clay-solidified grouting curtain, heavy metal cations, permeability, sanitary landfills

CLC Numbers : P642.5, X52

Document Code : A

Article ID : 1000-7857(2005)11-0033-04

1 引言

近年来,我国城市固体废物(Municipal Solid Waste, MSW)的无害化处理率有了较大幅度的提高,其中卫生填埋和准卫生填埋的贡献率占 95%以上^[1],卫生填埋场(sanitary landfills)建设进入高速发展阶段。

对填埋场而言,防渗是其中的一个最为关键的问题。目前国内有众多学者从事这一领域的研究工作,Philip L K^[2]通过三轴渗透仪研究了水泥膨润土墙对污染物的阻渗过程,Kugler H 等^[3]通过现场取样分析了粘土衬垫层对重金属离子的阻滞作用,龙晓燕等^[4]对垂直隔离工程控制污染物的运移进行了总结和分析。

粘土固化注浆构筑的防渗帷幕总体上属于一种垂直隔离系

统,该技术应用于矿山堵水工程^[5,6]和填埋场防渗工程^[7]已取得良好的经济效益和社会环境效应。张可能^[7]、邓飞跃等^[8]已对粘土固化注浆帷幕的抗酸稳定性和阻滞作用进行过研究。本文在过去工作的基础上,结合长沙市城市固体废弃物处理场防渗帷幕注浆材料试验研究,以粘土固化浆液结石体为对象,在室内通过对典型重金属污染物 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 模拟渗滤液的渗透实验,重点研究其对填埋场渗滤液中重金属离子的渗透性能。

2 材料与方法

2.1 实验材料

粘土固化浆液由主成分、结构剂、添加剂和水制成。本实验主

收稿日期: 2005-07-25

基金项目: 教育部高等学校骨干教师资助计划项目(2000-65)

作者简介: 陈永贵,男,湖南省长沙市赤岭路 45 号长沙理工大学桥梁与结构工程学院,讲师,主要从事地质工程与环境岩土工程研究;

E-mail: yg-chen@163.com

要成分为江西宜春产高岭土,过 80 μm 筛;结构剂为长沙水泥厂生产的 32.5 级普通硅酸盐水泥;添加剂为江西上饶某化工厂提供的水玻璃,模数 3.2~3.4,波美度 38~42Be。实验用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CdCl_2 、 HgCl_2 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 ZnSO_4 等试剂均为分析纯。

2.2 试样制备

按一定配比制浆,最佳固液比为 1:3~1:2,粘土含量占总固相的 60%~80%,添加剂含量为 1%~2%。

首先,称取相应质量的粘土、水泥,并量取规定量的水玻璃和水;在搅拌状态下将粘土加入水中,连续搅拌 10 min 以上,直至粘土完全分散;然后加入水泥搅拌 2~3 min,随即加入水玻璃;搅拌均匀后倒入试模成型。试件结石体厚度不小于 4 cm,养护 14 d 后备用。

2.3 实验方法

按《公路土工试验规程》^[9]中的渗透实验方法,采用改进型南-55 渗透仪进行渗透实验,定期测量渗出液中重金属离子的浓度和渗出液的体积,计算结石体的渗透系数;待渗流稳定后停止实验,并取出结石体进行有关化学分析。

将 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 配置成 2 种不同浓度的混合渗透液进行实验,定期检测渗出液中 2 种离子的浓度,作出相应的 C-t 曲线进行迁移比较。

取等量未渗透的粘土固化浆液结石体和水泥试块分别放入预先配置好的腐蚀溶液中浸泡,3d 后分析溶液中 K_2O 的含量,对比分析 2 种结石体的防腐性能。

3 结果与讨论

3.1 配比对渗透性能的影响

要使在卫生填埋场中的粘土固化注浆帷幕能够阻止渗滤液的渗流,必须具备一定的抗渗性能,低渗透系数是发挥防渗功能的关键所在。粘土固化浆液结石体的渗透性能与浆液配比关系密切,结构剂对渗透性能的影响见表 1,固相成分对渗透性能的影响见图 1 和图 2。

表 1 结构剂对渗透性能的影响

粘土/g	水泥/g	添加剂/ml	渗透系数 $K/10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$
300	200	10	3.62
300	200	12	3.51
300	200	15	3.48
300	200	18	3.49
300	200	20	3.43

表 1 列出了相同固相加量下结构剂对结石体渗透性能的影响,可以看出,虽然随结构剂的增加结石体的渗透系数降低、抗渗性能增强,但总体影响并不十分明显。

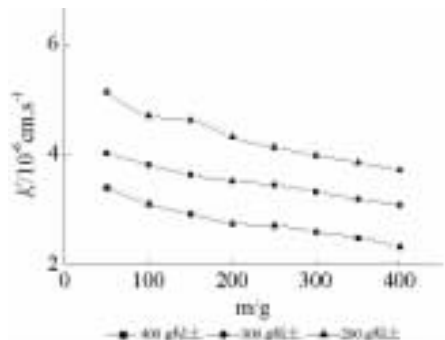


图 1 水泥加量对渗透性能的影响

显然,水泥加量、粘土加量及渗透系数三者之间存在一定的函数对应关系。在实验数据的基础上,采用最小二乘法进行拟合,选择离差平方和最小的拟合函数。

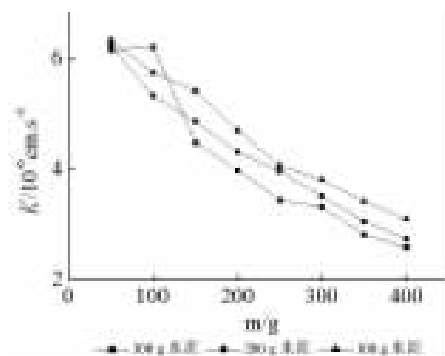


图 2 粘土加量对渗透性能的影响

1) 在粘土加量 $m_n=400 \text{ g}$ 时,渗透系数 k_s^n 与水泥加量 m_s 之间的函数关系为:

$$k_s^n = 3.57 \times 10^{-6} - 0.00472 \times 10^{-6} m_s + 4.38095 m_s^2 \quad (1)$$

$$(R^2 = 9.7844)$$

2) 在水泥加量 $m_s=200 \text{ g}$ 时,渗透系数 k_s^n 与粘土加量 m_n 之间的函数关系为:

$$k_s^n = 6.81161 \times 10^{-5} - 0.01457 \times 10^{-5} m_n + 1.12143 m_n^2 \quad (2)$$

$$(R^2 = 9.9503)$$

式中: k_s^n 表示粘土加量一定水泥加量改变时的渗透系数 cm.s^{-1} ; k_n^s 表示水泥加量一定粘土加量改变时的渗透系数 cm.s^{-1} ; m_s 表示水泥加量 g ; m_n 表示粘土加量 g 。

固相加量对粘土固化注浆帷幕的渗透性能具有决定性作用。总体来说,相同固液比的结石体的渗透性能不同,相同固液比时水泥与粘土之比不同的结石体其渗透性也不相同;不同固液比结石体的抗渗性能不同,相同固液比情况下水泥粘土比例不同其抗渗性能也不相同。

从图 1 和图 2 可以看出,随着固相含量增加,结石体的渗透性能减弱、抗渗性能增强,在相同固液比而水泥粘土比例不同的情况下,粘土含量增加结石体的渗透系数减小、抗渗性能增强。当水泥为 200 g,粘土从 200 g 增加到 400 g 时,结石体的渗透系数降低 36.2%;当粘土为 200 g,水泥从 200 g 增加到 400 g 时,结石体的渗透系数仅降低 13.9%。

在粘土固化浆液成分中,粘土颗粒比较细小,增加粘土改善了颗粒级配,在凝固过程中颗粒排列得更加紧密。改善结石体的孔结构和孔级配,一方面使大孔减少、总孔隙率降低;另一方面,使渗径增长、水力梯度降低,致使渗流作用减弱、抗渗性能增强。在粘土固化浆液的形成过程中,水泥水化生成的凝胶粒子,其比表面积比水泥颗粒大很多,因此产生很大的表面能,具有强烈的吸附活性,能与粘土团粒进一步结合起来,形成团粒结构,并封闭各土团之间的空隙,形成整体的联结^[10],使得粘土固化注浆帷幕的整体性提高、抗渗性能增强。另外,由于粘土矿物对重金属离子和有机质具超强的吸附能力,可能有部分重金属离子在渗流运动过程中碰撞到粘土矿物表面后,通过静电吸引而被吸附^[11],滞留在粘土固化注浆帷幕中。经过综合分析可知,粘土对抗渗性能的贡献大于水泥。

3.2 对重金属离子的抗渗性能

粘土固化浆液结石体对水和重金属离子溶液的渗透实验结果见图 3 和图 4。

结石体对水的渗透系数随渗透历时而变化。渗透初始阶段,结石体的渗透系数较大,而随渗透历时的延长,其渗透系数逐渐降低,最后达到稳定渗流阶段。这是因为在渗透力作用下结石体

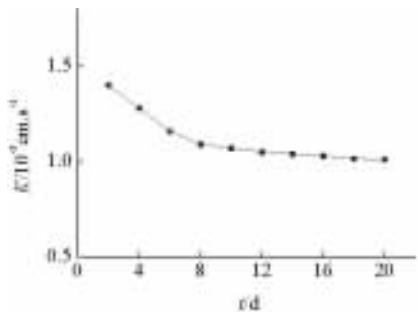


图3 H₂O 的 *K*-*t* 曲线

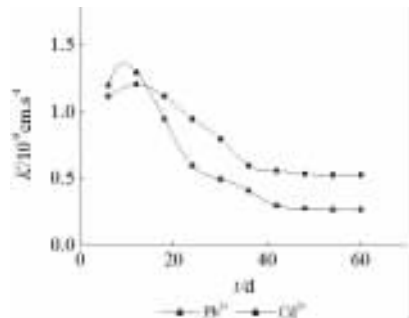


图4 Pb²⁺,Cd²⁺的 *K*-*t* 曲线

中细小颗粒、悬浮物等迁移堵塞了孔隙,同时未完全水化的水泥不断水化,产生新的凝胶物进一步堵塞导水孔隙,总孔量随之减少,孔结构得到改善,使渗透系数减小。当细小颗粒迁移完成和水泥水化完全后,渗流趋于稳定,渗透系数保持基本不变。

重金属离子的 *K*-*t* 曲线(图 4)表明,开始时结石体对重金属离子的阻渗略有下降,可能是由于高浓度的重金属离子对结石体产生盐效应,使扩散双电层压缩、孔隙度增大所致。随着时间的延续,阻渗作用逐渐增强。因为结石体本身的结构和水泥水化及其它反应生成的凝胶物质形成的骨架在一定程度上制约了颗粒的再定位,从而抑制了重金属离子的扩散。在碱性环境中,Pb²⁺、Cd²⁺与结石体中一些阴离子,如 OH⁻、CO₃²⁻等发生化学吸附,生成的沉淀物逐渐堵塞导水通道,使结石体的渗透系数逐渐下降^[8]。

3.3 重金属离子迁移速度比较

为考察不同重金属离子在结石体中的迁移速度,选取同为二价的 Hg²⁺、Pb²⁺进行实验。为降低外界因素的影响和实验误差,将 Hg²⁺、Pb²⁺配置成两种不同浓度的混合液进行实验,定期(*t*)检测渗出液中两种重金属离子的浓度(*C*),作出相应的 *C*-*t* 曲线(图 5、图 6)。实验结果表明,相同浓度条件和相同实验条件下,在粘土固化浆液结石体中的迁移速度 Hg²⁺> Pb²⁺。

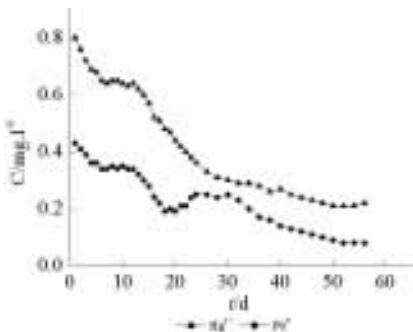


图5 100 mg·L⁻¹ Hg²⁺,Cd²⁺渗透 *C*-*t* 曲线

刘和平等^[12]曾对铅、镉在粘土衬层中的迁移进行了研究,并指出:阳离子迁移速度常取决于一种阳离子将另一种阳离子从粘

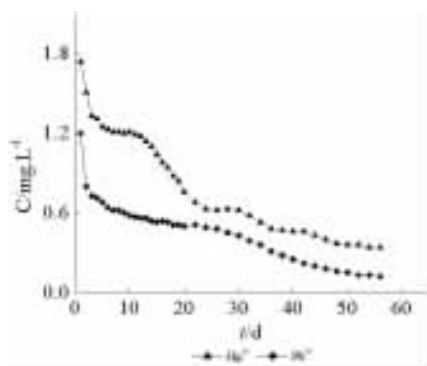


图6 250 mg·L⁻¹Hg²⁺,Cd²⁺渗透 *C*-*t* 曲线

土胶体上取代出来的能力。而这种代换能力又取决于离子的电荷价、离子浓度、离子半径及水化程度。在同价离子中,离子半径愈大,单位表面积上的电荷量相对较少,电场强度较弱,对水分子的吸引力愈小,即水化能力也愈弱;同时离子外围的水薄膜受胶体的吸引力就愈大,所以具有较强的代换能力。因此,离子半径越大,代换能力越强,在结石体中越不易迁移;反之,离子半径越小,代换能力越弱,在结石体中越容易迁移。

Hg²⁺、Pb²⁺的离子半径分别为 1.02 Åm 和 1.19 Åm,在电荷价、溶液浓度等实验条件完全相同时,离子半径小的 Hg²⁺在结石体中容易迁移,其迁移速度大于 Pb²⁺,与实验结果相吻合。

3.4 结石体防腐性能

粘土固化浆液由于组成矿物成分固有的化学惰性,决定了它具有一定的防腐性能和抗酸稳定性^[6]。为比较结石体和水泥试块的防腐性能,将制备好的相同固液比的粘土固化浆液结石体和水泥试块投入不同浓度的 3 种腐蚀性溶液中,3d 后测试腐蚀液中 K₂O 的含量,以此来评价试块被腐蚀的程度。腐蚀液的成分和实验结果见表 2。

表 2 腐蚀液成分及腐蚀实验结果

腐蚀液		ρ(K ₂ O)/mg·L ⁻¹	
成分	浓度	结石体	水泥试块
HCl/pH	4	0.6	50
	3	0.65	53
	2	0.74	57
(NH ₄) ₂ CO ₃ /mol·L ⁻¹	0.000 2	7.6	40
	0.002	8.3	44
	0.02	9.4	49
ZnSO ₄ /mol·L ⁻¹	0.000 2	0.25	44
	0.002	0.39	49
	0.02	0.65	56.5

从表 2 数据可以看出,水泥试块腐蚀液中 K₂O 的含量要远远高于粘土固化浆液结石体腐蚀液中 K₂O 的含量,而且随着腐蚀液浓度的增大 K₂O 的浸出量也相应增加,这说明粘土固化浆液结石体在 K 的化合物方面比水泥试块有着更强的抗腐蚀性能。

比较可知,结石体在呈微碱性的(NH₄)₂CO₃ 溶液中 K⁺的浸出率最高,且随碱性介质浓度的增大而增大,可能是由于结石体的组成成分中含有耐碱性较差的 Na₂SiO₃ 所致;同时也说明粘土固化注浆帷幕具有一定的抗酸稳定性,这与以前的研究结果^[6]相吻合。

4 结论

在粘土固化注浆帷幕的实际运营过程中,浆液位于岩土空隙中,因注浆施工时施加了一定压力而被挤压压实,与填埋场渗滤液接触的几率较小,因此,本实验中采用浓度较高的渗滤液和腐

中药方剂的合作网络描述

A Collaboration Network Description on Traditional Chinese Medical Prescription Formulation System

何 阅/HE Yue¹, 张培培/ZHANG Pei-pei², 唐继英/TANG Ji-ying³, 韩雪芳/HAN Xue-fang³, 邱 荣/QIU Rong³, 陈其娟/CHEN Qi-juan³, 周月平/ZHOU Yue-ping³, 常 慧/CHANG Hui³, 何大韧/HE Da-ren³

1. 无锡市第一中学, 江苏无锡 214031
2. 江苏大学理学院物理系, 江苏镇江 212013
3. 扬州大学物理科学与技术学院, 江苏扬州 225002

1. Wuxi No. 1 Middle School, Wuxi 214031, Jiangsu Province, China
2. Department of Physics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu Province, China
3. School of Physics Science & Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu Province, China

[摘要] 从复杂网络角度研究了中药方剂的实证统计性质, 包括平均路径长、集群系数、度分布律以及格子系数等; 认为由于中药方剂网具有“完全图集合”这个拓扑特征, 建议把它归入“广义合作网络”一类, 从而可以使用双粒子图做更好的描述, 并且定义“顶点项目度”和“项目大小”这两个更为重要的统计参量, 研究它们的分布规律。所得到的实证结果与作者提出的广义合作网络演化模型的结论完全符合。

[关键词] 复杂网络, 中药方剂, 统计参量, 合作网络

[中图分类号] O414.2, C811, O157.6, R289.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2005)11-0036-04

收稿日期: 2005-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(70371071)

作者简介: 何 阅, 女, 江苏省无锡市运河路 98 号无锡市第一中学教师, 扬州大学硕士生, 主要研究方向为非线性科学与复杂性科学;

E-mail: justlikesakura@126.com

何大韧(通讯作者), 男, 江苏省扬州市大学南路 88 号扬州大学物理科学与技术学院, 教授, 主要研究方向为非线性科学与复杂性科学; E-mail: drhe@yzu.edu.cn

蚀液与结石体直接全面接触。这对结石体是一种考验, 并增加了实验的安全性。

通过分析, 可以得到如下结论。

1) 浆液配比对粘土固化注浆帷幕的渗透性能影响较大, 固相加量对渗透性起决定性作用。

2) 重金属离子在帷幕中迁移时可生成沉淀物, 堵塞导水通道, 有利于帷幕对填埋场渗滤液的进一步封堵。

3) 不同重金属离子在帷幕中的迁移速度不同, 在实验条件下的迁移速度 $Hg^{2+} > Pb^{2+}$ 。

4) 粘土固化注浆帷幕应用在垃圾卫生填埋场中, 对渗滤液具有一定的防腐性能和抗酸稳定性。

参考文献 (References)

- [1] 郭薇. 垃圾处理的现代化之路 [N]. 中国环境报 (产经周刊), 2001-04-30
- [2] Philip L K. An investigation into contaminant transport processes through single -phase cement -bentonite slurry walls [J]. *Engineering Geology*, 2001, 20(1): 209~21
- [3] Kugler H, Ottner F, Froeschl H, et al. Retention of inorganic pollutants in clayey base sealings of municipal landfills [J].

Applied Clay Science, 2002, 21(1~2): 45~48

- [4] 龙晓燕, 胡中雄. 垂直隔离工程控制污染物运移的应用研究[J]. 工程勘察, 2000, 1: 11~15
- [5] 陈永贵, 张可能, 魏中超, 等. 高压摆喷灌浆与粘土固化注浆在渗漏治理中的应用[J]. 施工技术, 2003, 32(1): 41~43
- [6] 张可能, 陈永贵, 魏中超, 等. 粘土固化注浆在矿山污水库坝基防渗中的应用[C]. 见: 何继善. 防灾减灾工程理论与实践[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001. 172~176
- [7] 张可能, 田庆余, 邓飞跃, 等. 土柱试验研究粘土固化注浆帷幕的阻滞性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(3): 473~477
- [8] 邓飞跃, 张可能, 杨明. 粘土固化注浆帷幕对有害物质的阻滞作用[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(6): 524~526
- [9] JTJ051-93. 公路土工试验规程[S]
- [10] 张可能. 粘土固化浆液的结构形成过程及其注浆堵水研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1995
- [11] 卢龙, 雷良城, 林锦富, 等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用[J]. 桂林工学院学报, 2002, 22(3): 354~358
- [12] 刘和平, 郑洁明, 刘巧丽. 铅和镉在粘土衬层中渗透、迁移、转化的研究[J]. 环境科学研究, 1997, 10(7): 56~60

(责任编辑 王 芷)