

Ca²⁺ 含量对微粒释放的影响

项长生¹, 韩志勇², 刘同华³, 孙路倩⁴

(1. 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050;
3. 安丘市地震局, 安丘 262100; 4. 兰州理工大学设计艺术学院, 兰州 730050)

摘要: 通过批量试验和水平砂柱试验, 以 NaCl 与 CaCl₂ 的混合溶液为研究对象, 对 Ca²⁺ 含量影响微粒释放的过程进行了研究, 并提出了在不同浓度 Ca²⁺ 存在情况下, 混合溶液引起微粒释放的临界离子强度。研究表明: Ca²⁺ 不但不能引起微粒释放, 而且对微粒释放过程具有明显而强烈的抑制作用, 导致混合溶液引起微粒释放的浓度值急剧下降; Ca²⁺ 摩尔百分数为 5% 时, 对应微粒释放的临界离子强度为 0.02 mol/L; Ca²⁺ 摩尔百分数为 10% 与 20% 时, 对应微粒释放的临界离子强度分别为 0.007 mol/L 与 0.0005 mol/L; Ca²⁺ 摩尔百分数为 100% 时, 无微粒释放现象发生。上述临界离子强度值都远低于单一 NaCl 溶液引起微粒释放的临界盐浓度值 0.06 ± 0.005 mol/L, 且混合溶液中 Ca²⁺ 含量越高, 发生微粒释放的临界离子强度值越低, 这一现象进一步验证了 Ca²⁺ 对微粒释放的抑制作用。

关键词: 微粒释放; 水敏感性; 临界离子强度; 多孔介质

中图分类号: P342.1; P734.3⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2009)04-0012-04

流经多孔介质的流体发生盐浓度突变时, 多孔介质渗透性发生突然下降的现象, 称为水敏感性, 多孔介质孔隙中微粒物质(粘土微粒、生物胶团等)从骨架颗粒表面释放、迁移、再沉积和重分布是造成上述现象的本质^[1-3]。研究表明, 水敏感性只与阳离子有关, 且仅仅与一价阳离子有关, 而与二价以上阳离子和所有阴离子的浓度、种类都没有关系^[4-7]。同时, 影响多孔介质微粒释放过程的因素有很多, 主要包括一价阳离子种类、盐浓度及其变化率、流体流速以及 pH 值等^[8-12]。

当溶液中含有一种以上离子成分时, 无法用单纯的某一离子的浓度来表示溶液的浓度变化, 而是用几种离子的离子总量表示溶液特征, 从而产生了离子强度(ionic strength)的概念, 离子强度等于溶液中每种离子的质量摩尔浓度乘以该离子的价数的平方所得诸项之和的一半, 通常以 I 表示。研究表明, 在水化学释放试验过程中, 当 NaCl 溶液中含 Ca²⁺ 离子时, 微粒释放速度、释放量和释放时间都会发生很大变化^[13]。此时, 表征溶液特征便不能用单一 NaCl 溶液的盐浓度, 而是采用表征混合溶液特征的离子强度来表示。

本文旨在通过研究 NaCl 和 CaCl₂ 的混合盐溶液引起微粒释放的特征, 找出不同混合比情况下微粒释放对应的混合盐浓度值, 称为临界离子强度, 以反映 Ca²⁺ 对微粒释放过程的影响。其中, 为了同单一 NaCl 溶液的临界盐浓度进行对比, 文中以溶液的浓度值来表征离子强度对微粒释放过程的影响。

试验过程采用临界离子强度批量试验和砂柱试验同时进行, 以进行结果的相互验证。

1 试验材料与装置

1.1 试验材料

供试砂样取自大沽河下游咸水入侵区边界带, 在行政区划上属青岛地区胶州市管辖。取样点示意图见图 1。

试验用砂样粒度分析表明, 砂样粒径小于 0.5mm 的部分占总量的 79.98%, 小于 0.063mm 的部分占总量的 7.78%, 0.002mm 以下的粘粒仅占 1.7%。砂样中粘粒的主要成分为伊利石、高岭石、绿泥石和蒙脱石, XRD 分析结果表明, 伊利石约占粘性微粒总量的 84%, 高岭石和绿泥石含量约为 15%, 膨胀性蒙脱石含量约 1% (图 2)。试验用水为去离子水配置的 NaCl、CaCl₂ 及其混合溶液。

1.2 试验装置

试验过程分为批量试验和砂柱试验两类。

(1) 批量试验所用主要仪器是国华企业生产的 SHA-C 型水浴恒温振荡器和容积为 50mL 的聚丙烯离

收稿日期: 2009-02-11; 修订日期: 2009-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40572142)

作者简介: 项长生(1976-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事水土相互作用、道桥地基设计研究。

E-mail: xsheng@lut.cn

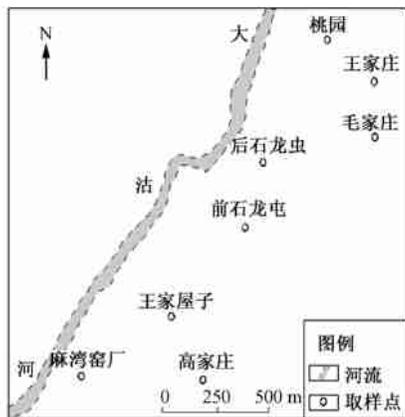


图1 取样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the location of samples

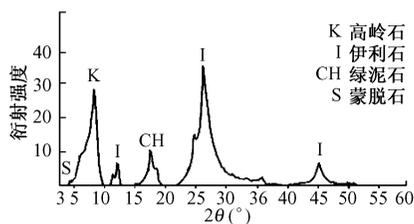


图2 粘粒 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X Ray diffraction patterns of the clay particles

心管,其中恒温振荡器的工作温度设定为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

(2) 砂柱试验装置主要由 Lead 1 型保定兰格蠕动泵、渗流柱和支架构成^[14]。兰格蠕动泵的作用是控制进水流速,支架的作用是固定渗流柱,渗流柱是进行试验的主体部分。为了消除重力作用对微粒迁移产生影响,将渗流柱水平放置。

2 试验方法

2.1 批量试验

(1) 取 20 g 粒径小于 2mm 的砂样装在 50mL 的聚丙烯离心管里中,加入 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5%、离子强度为 0.12mol/L 的 NaCl 和 CaCl_2 混合溶液至离心管满为止。

(2) 将装满溶液的离心管放在振荡器上,以 150 次/min 的速度振荡 1h,振后立即取上部悬浮液,此时认为释放微粒在其中是分布均匀的。

(3) 取完悬浮液,将离心管内剩余残液倒出,重新加入低离子强度的 NaCl 和 CaCl_2 混合溶液,重复上面的操作。试验过程中为避免残留液影响后续溶液的浓度和洗涤离心管影响原溶液浓度,所以不能洗涤,而是选择使用具有不粘附无机溶液的特点的树脂离心管。

若有残留的溶液,用蘸有去离子水微湿滤纸擦拭。

加入低离子强度混合溶液的 Ca^{2+} 摩尔百分数保持在 5%,离子强度分别为 0.11, 0.10, 0.09, 0.08, 0.06, 0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01mol/L (第二轮注入 Ca^{2+} 摩尔百分数为 10%,离子强度分别为 0.12, 0.07, 0.05, 0.01, 0.009, 0.007, 0.005mol/L 的 NaCl 和 CaCl_2 混合溶液;第三轮注入 Ca^{2+} 摩尔百分数为 20%,离子强度分别为 0.08, 0.05, 0.01, 0.005, 0.003, 0.001, 0.0005mol/L 的 NaCl 和 CaCl_2 混合溶液)。

(4) 取出的悬浮液在 600nm 波长下用 721 分光光度计测量其吸光度,并利用吸光度与释放微粒浓度校正曲线(图 3)计算出悬浮液内释放的微粒量。微粒释放量明显增大时所对应的混合溶液的离子强度值为临界离子强度。为了消除样与样之间的差异性,每次换加的盐溶液都在同一个样中。

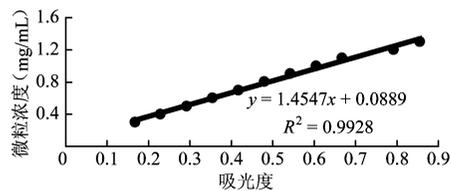


图3 释放微粒浓度与吸光度的关系

Fig. 3 Relationship between released particle concentration and absorbency

2.2 砂柱试验

(1) 砂样风干后,将砂样过 2mm 筛,四分法将砂样装入长度为 25cm、内径为 2.8cm 的有机玻璃管中。

(2) 用 AUTOSCIENCE 真空抽滤机抽真空 15min,再用含 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5%、离子强度为 0.12mol/L 的 NaCl 和 CaCl_2 混合溶液饱和砂柱。

(3) 饱和后的砂柱水平放置在固定架上,以去除重力作用对微粒运移的影响。在定水头条件下,从砂柱一端通入饱和所用的混合溶液,每隔一定时间用量筒接取流出液,并测量其电导率。待流出液电导率稳定后,分别采用 Ca^{2+} 摩尔百分数为 100%、离子强度为 0.02mol/L 的 CaCl_2 溶液和 Ca^{2+} 摩尔百分数为 0,离子强度为 0.02mol/L 的 NaCl 的溶液进行驱替。继续接取流出液并测量电导率。

(4) 在 600nm 波长下用 721 分光光度计测量流出液的吸光度。根据测定的吸光度与释放微粒浓度关系曲线(图 3),得到释放微粒浓度和累积含量随时间的关系曲线。

3 结果与讨论

3.1 批量试验

批量试验中, Ca^{2+} 摩尔百分数分别为 5%、10% 和 20% 的混合溶液离子强度与微粒释放量的关系见图 4~6。由图可见, 当混合溶液中 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5% 时, 混合溶液的离子强度降至 0.02mol/L, 微粒释放现象发生; 当混合溶液中 Ca^{2+} 摩尔百分数分别为 10% 与 20% 时, 出现微粒释放现象对应的混合溶液的离子强度分别降低为 0.007mol/L 与 0.0005mol/L, 与笔者测得的 NaCl 溶液的临界盐浓度 $0.06 \pm 0.005\text{mol/L}$ 相比^[6], 其临界离子强度值的降低极为迅速, 同时表明, 随着 Ca^{2+} 百分含量的增加, 微粒释放难度急剧增加, 从而证明其对微粒释放过程具有强烈的抑制作用。

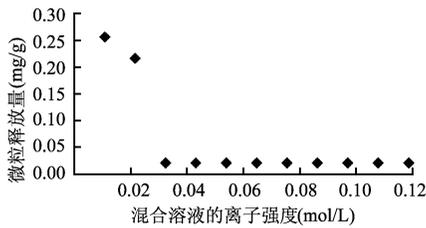


图 4 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5% 的混合溶液中离子强度和微粒释放量的关系

Fig. 4 Relationship between the ion strength and particle quantity at Ca^{2+} percentage of 5% in the mixed solution

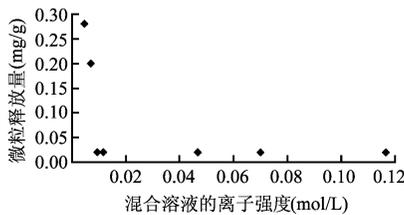


图 5 Ca^{2+} 摩尔百分数为 10% 的混合溶液中离子强度和微粒释放量的关系

Fig. 5 Relationship between the ion strength and particle quantity at Ca^{2+} percentage of 10% in the mixed solution

3.2 砂柱试验

分别用相同离子强度 0.02mol/L 的 CaCl_2 溶液和 NaCl 溶液对饱和过的渗流柱进行驱替。前者没有出现微粒释放现象, 后者出现了微粒释放现象, 结果如图 7~8。从图 8 中可以看出, 微粒释放时间长达 275min, 并在 110~120min 时出现了微粒释放浓度峰值 (3.68mg/mL), 整个试验过程中微粒释放累积量为

1076.72mg。图 8 存在 2 个微粒浓度峰值: 第一个为试验过程中微粒集中释放所自然形成, 斜率大且具有必然性; 第二个峰值的出现是因天然多孔介质的不均质性和各向异性所致, 部分微粒虽然发生释放但并未及时流出, 而是随着试验进行在某一时刻突然和其它微粒形成一个小的假性释放峰值, 曲线斜率小, 分布时段具有偶然性。在批量试验中, 当 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5% 时, 驱替液的离子强度降到 0.02mol/L 时出现释放微粒, 但是在砂柱试验中虽然驱替液的离子强度同样降到了 0.02mol/L, 但由于驱替液完全是 CaCl_2 溶液, 即 Ca^{2+} 摩尔百分数为 100%, 没有微粒释放发生, 这就说明当盐溶液中 Ca^{2+} 含量达到一定值时, 对微粒释放有很大程度的抑制作用, 同时说明 Ca^{2+} 不存在水敏感性特征。

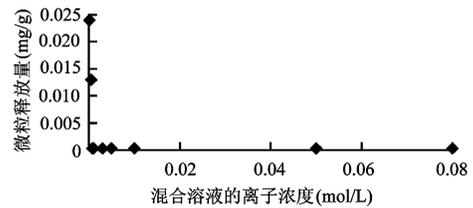


图 6 Ca^{2+} 摩尔百分数为 20% 的混合溶液中离子强度和微粒释放量的关系

Fig. 6 Relationship between the ion strength and particle quantity at Ca^{2+} percentage of 20% in the mixed solution

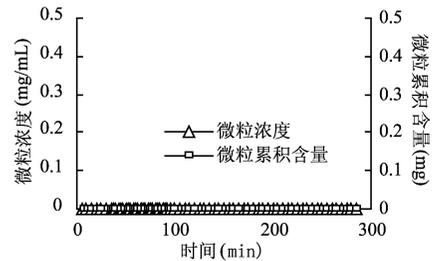


图 7 驱替液是离子强度为 0.02mol/L 的 CaCl_2 时的微粒释放曲线

Fig. 7 Relation curves of the released particles with flushing CaCl_2 solution of 0.02mol/L

3.3 讨论

试验结果表明, 当 NaCl 溶液中含有 Ca^{2+} 时, 微粒释放速度和释放总量都大大降低。其原因主要有以下几个方面: 首先, 大量 Ca^{2+} 进入微粒双电层中成为反离子, 致使双电层的厚度变大, 微粒表面的 Zeta 电势降低, 而 Zeta 电势的降低直接导致双电层斥力的减小, 从而增加了微粒释放的难度; 其次, 溶液中的 Ca^{2+}

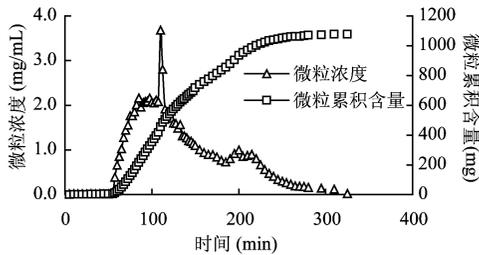


图8 驱替液是离子强度为 0.02mol/L 的 NaCl 时的微粒释放曲线

Fig. 8 Relation curves of the released particles with flushing NaCl solution of 0.02mol/L

可以与微粒晶体结构中的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 发生晶格取代,使得微粒所带负电荷比正常情况下增加,同样导致双电层厚度变大, Zeta 电势降低,斥力减小,限制了微粒从砂粒表面的释放;最后,根据胶体聚沉理论的 Schulze Hardy 规则,不同价数电解质对于同一胶体的聚沉值之比为:

$$\begin{aligned} M^+ : M^{2+} : M^{3+} &= 100 : 1.6 : 0.3 \\ &= (1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6 \end{aligned}$$

即 1.6 单位 Ca^{2+} 的聚沉能力相当于 100 单位的 Na^+ 的聚沉能力。因此, Ca^{2+} 聚沉作用使得微粒物质与砂粒之间结合得更加稳定,即 Ca^{2+} 的加入对于微粒释放的影响,等同于增加了数倍 NaCl 溶液的浓度,从而使微粒释放的难度比单一 NaCl 溶液时大。因此,很少量的 Ca^{2+} 就可以大大影响微粒释放的速度和释放量。因此,为使微粒与骨架颗粒之间的作用力变为斥力,必须加大溶液离子强度的降低幅度,以增加双电层斥力,促使微粒发生释放,这也就是混合溶液离子强度远低于 NaCl 溶液临界盐浓度的原因。

4 结论

批量试验中 Ca^{2+} 摩尔百分数为 5% 时,对应微粒释放的临界离子强度为 0.02mol/L, Ca^{2+} 摩尔百分数为 10% 时,对应微粒释放的临界离子强度为 0.007mol/L,即混合溶液中 Ca^{2+} 含量越高,发生微粒释放的临界离子强度值越低。这说明 Ca^{2+} 对微粒释放有抑制作用,且这种抑制作用随着 Ca^{2+} 含量的增高而增强。

在砂柱试验中,从监测流出液内微粒释放这个角度进一步验证了二价态 Ca^{2+} 对微粒释放的抑制作用,试验结果表明当驱替溶液中不含 Ca^{2+} ,即 Ca^{2+} 摩尔百分数为 0 时,发生微粒释放,但当 Ca^{2+} 摩尔百分数增至 100% 时,砂柱没有发生微粒释放现象。

参考文献:

- [1] Goldenbergand, Mageritz. Experimental investigation on irreversible changes of hydraulic conductivity on the seawater freshwater interface in coastal aquifer [J]. Water Resources Research, 1983, 19(1) : 77- 85.
- [2] Khilar, Fogler. Migrations of fines in porous media [M]. The Netherlands: Kluwer Academic publishers, 1998: 1- 8.
- [3] Ryan, Elimelech. Review: Colloid mobilization and transport in groundwater [J]. Colloids Surf A, 1996, 107 (1) : 1- 56.
- [4] Mohan, Vaidya, Reed, *et al.* Water sensitivity of sandstones containing swelling and nonswelling clays [J]. Colloids Surf A: Physicochemical and engineering aspects, 1993, 73(1) : 237- 254.
- [5] Gruesbeck, Collins. Entrainment and deposition of fine particles in porous media [J]. Soc Pet Engin, 1982, 17 (3) : 847- 856.
- [6] 韩志勇,郑西来,陈继红.影响咸淡水界面水敏性的几个因素 [J].水文地质工程地质, 2007, 34(6) : 24- 27.
- [7] 韩志勇,郑西来,张晓辉.大沽河下游咸水入区含水砂层水敏感性评价 [J].水文, 2008, 28(4) : 34- 37.
- [8] 韩志勇,郑西来,陈继红.不同粘土矿物水敏性特征 [J].水文地质工程地质, 2008, 35(1) : 80- 82.
- [9] Kia, Folger. Effect of salt composition on clay release in Berea sandstone [J]. SPE Production Engineering, 1987, 118(1) : 277- 283.
- [10] Khilar, Vaudya, Fogler. Colloidally induced fines release in porous media [J]. Petro Eng Sci, 1990, 12(2) : 213- 221.
- [11] Frenkel. Effects of soil type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity [J]. Soil Science society of America Journal, 1978, 42(4) : 32- 39.
- [12] Goldberg, Mageritz. Changes in hydraulic conductivity of lab sand clay mixtures caused by a seawater freshwater interface [J]. Journal of Hydrology, 1984, 70(5) : 283- 297.
- [13] Theresa Blume, Noam Weisbrod, Selker. Permeability changes in layered sediments: impact of particle release [J]. Groundwater, 2002, 40(5) : 466- 474.
- [14] 韩志勇,李国霞,刘同华,等.不同阳离子引起的微粒释放的临界盐浓度值 [J].水文地质工程地质, 2008, 35(6) : 117- 120.

(下转第 26 页)

Application of T PROGS to a 3-D numerical simulation of groundwater flow

JIN Ping^{1,2}, SHAO Jing-li¹, LI Chang-qing³, CUI Ya-li¹, ZHANG Liang-sheng⁴

(1. *China University of Geosciences, Beijing 100083, China;*

2. *Beijing PAIDETM Information Technology CO. LTD., Beijing 100097, China;*

3. *China Institute for Geo-Environmental Monitoring, Beijing 100081, China;*

4. *Xinxiang Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Xinxiang 453002, China)*

Abstract: The transition probability geostatistical software is introduced in this paper. On the basis of borehole data, the hydrogeological structure model in the study area is constructed by using geostatistics condition simulation, and the hydrogeological conceptual model in the study area is constructed by using conceptual model approach. With the aid of hydrogeologic unit flow package, the integration and the 3-D numerical simulation of groundwater in the Liziyuan wellfield is built and calibrated, and the parameters are defined by lithology. By using this method, water supply of $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ in the Liziyuan wellfield is secured, and the safe yield is $26.23 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$.

Key words: transition probability; numerical modeling; wellfield; safe yield evaluation

责任编辑:汪美华

(上接第15页)

Influence of Ca^{2+} contents on the particle release

XIANG Chang-sheng¹, HAN Zhi-yong², LIU Tong-hua³, SUN Lir-qian⁴

(1. *College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;*

2. *College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;*

3. *Earthquake Bureau of Anqiu Country, Anqiu 262100, China;*

4. *College of Design and Art, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)*

Abstract: With the batch and level sand column experiments, and with the study object of NaCl and CaCl_2 mixed solution, the particle release process influenced by Ca^{2+} contents was examined in this paper. The critical total ionic strength (CTIS) values were brought forward under different Ca^{2+} contents. The research results indicate that the Ca^{2+} not only cannot result in particle release, but also restrain the release process obviously and intensively, and the existence of the Ca^{2+} will result in the descending of the concentration values which induces particle release. When the Ca^{2+} contents were 5%, 10% and 20%, the corresponding CTISs were 0.02, 0.007 and 0.0005 mol/L, respectively. There was not particle release when the content of Ca^{2+} was 100%. All the above CTISs were much lower than that of the single NaCl solution of $0.06 \pm 0.005 \text{ mol/L}$. The CTISs become lower with the increasing Ca^{2+} content, which validates the restraining effect of the Ca^{2+} on the particle release.

Key words: particle release; water sensitivity; critical total ionic strength; porous media

责任编辑:汪美华