

酸性矿山废水对钠基膨润土渗透性的影响

董浩然^{1,2}, 仝杉^{1,2}, 刘俊逸^{1,2}, 郭小刚^{1,2}, 李育超^{1,2*}

(1. 浙江大学 岩土工程研究所, 浙江 杭州 310058; 2. 浙江大学 软弱土与环境土工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310058)

摘要: 钠基膨润土在环境岩土工程中被广泛应用, 是垂直阻隔墙等防渗屏障的主要防渗材料。本文通过沉淀试验、自由膨胀试验和改进滤失试验对比了4种钠基膨润土在酸性矿山废水中的分散性、膨胀性和渗透性的差异。其中, 改进滤失试验探究了滤失压力和酸性废水浓度对膨润土渗透系数的影响, 钠基膨润土在酸性废水中的渗透系数相比去离子水中提高了2~3个数量级, 而在50~150 kPa范围内, 渗透系数随滤失压力的提高逐渐降低, 但提高滤失压力仍不足以抵消酸性废水的劣化作用。本文通过扫描电镜试验、X射线衍射试验和滤出液化学成分测试探究了酸性废水对钠基膨润土的劣化机理, 得出结论: 酸性废水对钠基膨润土的劣化作用包括离子交换和矿物溶解。其中, 离子交换主要为酸性废水中三价阳离子(Fe^{3+} 为主)置换膨润土蒙脱石中一价阳离子(Na^+ 为主)的过程; 矿物溶解主要是酸性废水的强酸性导致蒙脱石中的Na被转化为离子的形式而使蒙脱石结构发生破坏的现象。通过对比4种钠基膨润土的微观试验结果得到了4种钠基膨润土的劣化机理差异, 并归纳了影响劣化作用差异的关键因素。

关键词: 钠基膨润土; 酸性矿山废水; 渗透系数; 劣化; 化学相容性

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 2096-7195(2024)03-0213-10

The effect of acid rock drainage on the permeability of sodium bentonite

DONG Hao-ran^{1,2}, TONG Shan^{1,2}, LIU Jun-yi^{1,2}, GUO Xiao-gang^{1,2}, LI Yu-chao^{1,2*}

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China;

2. Key Laboratory of Soft Soils and Geoenvironmental Engineering of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

Abstract: Sodium bentonite holds significant utility in environmental geotechnical engineering as a primary constituent of anti-seepage structures, notably vertical cutoff walls. This study assesses the dispersion, expansibility, and permeability of four sodium bentonite varieties in acid rock drainage (ARD) by sedimentation, free expansion, and modified filtrate loss tests. Results from the modified filtrate loss tests indicate a permeability coefficient for sodium bentonite in acid rock drainage ranging 2-3 orders of magnitude higher than that observed in deionized water. Despite a decrease in the permeability coefficient of sodium bentonite in acid rock drainage with increasing filtration pressure within the 50-150 kPa range, such pressure increments fail to offset the deterioration of the acid rock drainage. Furthermore, this investigation delves into the mechanisms governing the deterioration of sodium bentonite induced by acid rock drainage, employing scanning electron microscopy test, X-ray diffraction test, and chemical composition analyses of effluents of filtrate loss test. The study concludes that the deterioration of sodium bentonite due to acid rock drainage involves both ion exchange and mineral dissolution. The ion exchange primarily entails the replacement of monovalent cations (mainly Na^+) in bentonite's montmorillonite by trivalent cations (primarily Fe^{3+}) in the acid rock drainage. Mineral dissolution occurs mainly due to the strong acidity of the acid rock drainage, which converts Na in the montmorillonite into ionic form, thereby disrupting the structure of montmorillonite. By comparing the microstructural test results of four types of sodium bentonite, the study elucidates the differences in their deterioration mechanisms and identifies the key factors influencing these differences.

Key words: sodium bentonite; acid rock drainage (ARD); permeability coefficient; deterioration; chemical compatibility

收稿日期: 2022-10-27

作者简介: 董浩然 (1998—), 男, 辽宁葫芦岛人, 硕士研究生, 主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: dhr_980706@163.com。

*通信作者: 李育超 (1980—), 男, 浙江嘉兴人, 博士, 教授, 主要从事环境岩土工程 (地下污染防控、溶液-黏土矿物界面行为、地下污染数值与物理模拟) 方面的研究。E-mail: liyuchao@zju.edu.cn。

0 引言

我国有许多有色金属矿产,它们在开采过程中会产生大量的尾矿和废石,这些尾矿和废石在河流冲刷和雨水侵蚀作用下产生酸性矿山废水(Acid Rock Drainage, ARD),对地下水和土壤造成严重污染。酸性矿山废水中含有硫化物、重金属和残留选矿药剂等污染物,具有酸性强、离子强度高、高价阳离子多等特点。设置垂直防渗和水平防渗是防止酸性矿山废水向地下渗透污染的重要方法,具体可采用设置垂直阻隔墙和复合膨润土衬垫(Geosynthetic Clay Liner, GCL)的方式,这两种防渗屏障需要用到膨润土作为主要的防渗材料。膨润土具有较强的膨胀性,充分水化后体积会增大12~15倍^[1]。膨润土的主要成分是蒙脱石,当膨润土与水接触后,由于蒙脱石与层间阳离子的水化作用,大量水分子进入层间,使之发生水化膨胀,降低了膨润土的孔隙率。同时,电解质阳离子在颗粒间电场作用下形成双电层结构,双电层结构内水分子受到蒙脱石和阳离子的强相互作用而降低了其流动性,从而降低污染物的迁移速度。

酸性矿山废水化学性质极端,对膨润土有极强的劣化作用,主要表现为:(1)酸性强,对膨润土有侵蚀作用。酸性矿山废水的pH值大多低于3^[2-3],当膨润土与其接触时,高浓度的H⁺会将蒙脱石晶层中的Na⁺/Ca²⁺置换出来,形成状态不稳定的氢基膨润土,造成防渗屏障中的膨润土固相骨架被破坏^[4-7],形成大量的优势通道。(2)高价阳离子含量高,会降低水化后膨润土颗粒体积。尾矿和废石中含有大量黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等矿物,它们暴露在空气中,在降雨等天气的影响下形成大量酸性矿山废水,导致高价阳离子(Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺等)^[8-9]含量较高,上述的高价阳离子会优先交换膨润土蒙脱石晶层之间的Na⁺/Ca²⁺^[10],抑制膨润土的膨胀^[4-7,11],造成膨润土颗粒水化后的体积严重缩小,进而导致渗流孔隙增大。

(3)离子强度高,压缩膨润土颗粒双电层。酸性矿山废水的离子强度一般高达500~700 mM,高于普通生活垃圾填埋场产生的渗滤液离子强度(80 mM)^[12-13],这会极大地压缩膨润土颗粒表面的双电层结构,使膨润土对酸性矿山废水的阻碍作用降低。KASHIR等^[10]通过分析得到膨润土在去离子水中双电层的厚度为1.83 nm,而在酸性矿山废水中仅有0.61 nm,劣化作用十分显著。

国内现有的膨润土在酸性矿山废水环境中的

研究同国外相比存在以下的不足或差异:(1)膨润土类型差异。国外的研究以天然钠基膨润土为主,而我国出产的膨润土以钙基膨润土为主^[14],两者抗盐溶液渗透的能力有显著差异。同时国内的天然钠基膨润土较少,工程上常用的是人工钠化钙基膨润土。(2)缺乏对酸性矿山废水中多组分阳离子对膨润土劣化机制的认识。国内主要采用NaCl、CaCl₂、H₂SO₄作为试验溶液进行膨润土防渗性的研究,缺乏对酸性矿山废水这种离子强度高、高价阳离子含量高的溶液对膨润土劣化作用的研究。

本文通过沉淀试验、自由膨胀试验和改进滤失试验测试了酸性矿山废水对钠基膨润土水化性和渗透性的影响,并根据场地污染情况和应力状态设置了不同工况;还通过X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试、扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)测试和滤出液化学成分测试进一步探究了酸性矿山废水对钠基膨润土的劣化机理。为在高盐、强酸的污染场地建立土-膨润土垂直阻隔墙等防渗屏障提供了理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

(1) 膨润土

本研究采用4种钠基膨润土:Wyo-NaB、Na-CaB、zh-26-NaB和zh-4-NaB。Wyo-NaB产自美国怀俄明州,是天然钠基膨润土;Na-CaB即钠化钙基土,产自辽宁朝阳,是通过向天然钙基膨润土中加入碳酸钠(3%~5%),采用半干法钠化得到的人工合成钠基膨润土;zh-26-NaB和zh-4-NaB产自新疆哈密,是国产天然钠基膨润土。本文选择上述4种钠基膨润土的目的是为了对比国内外常用钠基膨润土渗透性的差异。表1给出了4种钠基膨润土相对密度、阳离子交换量、可交换阳离子含量、主要矿物成分和膨胀指数测试的结果。

(2) 测试溶液

本研究采用的试验溶液是模拟酸性矿山废水溶液(后文简称为“酸性废水”)和去离子水,其中酸性废水是根据20余篇国内外文献^[6,10,15-32]中的60余组酸性矿山废水化学成分经过数据统计分析后得到的,适用于在试验室中来模拟现场酸性废水,其中阳离子包含一价(钠)、二价(镁和钙)、三价(铁和铝)离子,阴离子为硫酸根离子和氯离子,具体成分如表2所示。本文参考NAKA等^[32]整理得到的不同场地位置的废水浓度,将酸性废水稀释5倍,用来模拟

河流等污染程度较低的酸性废水场地;还参考了 KOLSTAD 等^[33] 用 I (离子强度) 和 RMD (单价阳

离子与多价阳离子的相对含量) 评价场地污染程度的方法。

表1 钠基膨润土基本物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of sodium bentonites

试验材料	相对密度 G_s	阳离子交换量 CEC/(cmol/kg)	可交换阳离子含量/ (cmol/kg)				主要矿物成分/%				膨胀指数 $SI/(mL/2 g)$
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	蒙脱石	石英	方解石	长石	
			Wyo-NaB	2.566	91.7	48.8	1.0	9.5	3.0	74.06	
Na-CaB	2.516	74.4	49.3	1.1	7.0	2.0	52.21	23.79	2.14	21.86	24.5
zh-26-NaB	2.867	103.8	89.5	5.3	9.1	1.5	66.11	16.75	1.37	3.65	19.0
zh-4-NaB	2.747	115.4	55.8	1.4	17.7	3.7	79.62	10.32	1.96	0.59	12.5

表2 酸性废水的化学成分

Table 2 Chemical composition of the ARD

项目	pH	Na ⁺ / mM	Mg ²⁺ / mM	Ca ²⁺ / mM	Fe ³⁺ / mM	Al ³⁺ / mM	SO ₄ ²⁻ / mM	Cl ⁻ /mM	I /mM	RMD
酸性废水	2.4	1.84	5.17	3.28	14.13	4.62	33.34	9.60	173.7	0.011
5倍稀释酸性废水	2.8	0.37	1.03	0.66	2.83	0.92	6.67	1.92	34.7	0.007

1.2 试验方法

(1) 自由膨胀试验

自由膨胀试验^[34]能够定量地衡量膨润土在水中或溶液中的膨胀特性。试验中,称量满足粒径要求且干燥的膨润土 2 g,再用量筒量取 90 mL 试验溶液,之后每隔 10 min 向量筒中加入小于 0.1 g 的膨润土,重复此步骤不少于 20 次,然后将试验溶液加满至 100 mL 并静置 16 h 以上,最后记录量筒中沉淀膨润土(除去上覆絮状悬浮物)的表面示数。

(2) 沉淀试验

沉淀试验能定量表征膨润土在溶液中的分散性。本研究对酸性废水泥浆进行了沉淀试验,具体试验方法为:将质量分数为 6% 的泥浆搅拌均匀后快速倒入 100 mL 量筒内,同时按下计时器,记录不同时间段内膨润土沉淀的体积,并记录最终沉淀体积,连续 2~3 次读数稳定可认为泥浆已经完全沉淀。

(3) 改进滤失试验

滤失试验可用于快速对比不同膨润土之间渗透性的相对大小,改进滤失试验则可以粗略换算出滤失泥饼的渗透系数。改进滤失试验方法参考了美国材料试验协会试验标准^[35]的方法:将满足粒径要求并烘干过的膨润土与水或溶液混合制成质量分数为 6% 的泥浆,在 13 000 r/min 转速下搅拌 20 min 直至膨润土与溶液充分接触,将泥浆静置 16 h,静置完成后再用搅拌器搅拌 5 min,最后将泥

浆倒入滤失仪中进行滤失试验,压滤过程中每 5 min 记录一次累计滤失量,压滤完成后测量泥饼的厚度 h 和含水量 w 。考虑酸性废水对钠基膨润土的劣化作用较强,气压过高会无法测量泥饼渗透系数,因此滤失试验的气压采用 50~150 kPa。由于钠基膨润土在酸性废水溶液中存在明显分层现象,因此这些泥浆倒入滤失仪后,需静置一段时间,待膨润土完全沉淀后再进行滤失试验,进而计算得到泥饼渗透系数。

去离子水泥浆和能形成稳定悬浮液的泥浆采用如下公式^[36]计算得到膨润土泥饼的渗透系数:

$$k_c = \frac{\beta \gamma_w V^2}{2 P_0 A^2 t} = \frac{\beta \gamma_w}{2 A^2 \varphi} \quad (1)$$

式中: γ_w 是水的重度; A 是压滤面积; P_0 为滤失试验气压; V 是滤失水体积; t 为时间; φ 是 $P_0 t V^{-1} - V$ 关系曲线的斜率; β 为泥饼厚度与排出液体高度的比例系数,与泥浆固相含量 C_m 和泥饼平均孔隙比 e 的关系为:

$$\beta = \frac{C_m \rho_w (1+e)}{(1-C_m) \rho_s - C_m e \rho_w} \quad (2)$$

式中: ρ_s 为泥饼干密度; ρ_w 为水的密度。

对于模拟酸性废水泥浆的滤失试验,由于泥饼已经沉淀完全,并且在加压一段时间后为稳定渗流,因此可以用下式计算废水溶液膨润土泥饼的表观渗透系数:

$$k = \frac{V\Delta L}{\Delta h} = \frac{Qh\gamma_w}{Atp} \quad (3)$$

式中： Q 是流量； h 是稳定渗流时的泥饼高度； p 是滤失压力。

上述两种情况下发生渗透时，泥饼的应力状态相近：泥饼上表面有效应力为 0、下表面有效应力为对应滤失压力，故可以将所得渗透系数进行对比分析。

2 试验结果与分析

2.1 钠基膨润土的水化特性

膨润土在溶液中的分散性和膨胀性是衡量该溶液对膨润土劣化作用的重要指标。泥浆的沉淀试验可以衡量膨润土在溶液中的分散性。从沉淀模式^[37]上分析，4 种钠基膨润土的去离子水泥浆均属于分散沉淀，即无明显界限，分散度较高；在酸性废水中除了 Wyo-NaB 为复合沉淀，其他 3 种膨润土均为絮凝沉淀，即有明显分界线；在 5 倍稀释酸性废水中，Wyo-NaB 和 Na-CaB 为分散沉淀，zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 为复合沉淀。图 1 是通过沉淀试验来对比 4 种钠基膨润土在不同浓度溶液中的化学相容性，泥浆中膨润土质量分数均为 6%。

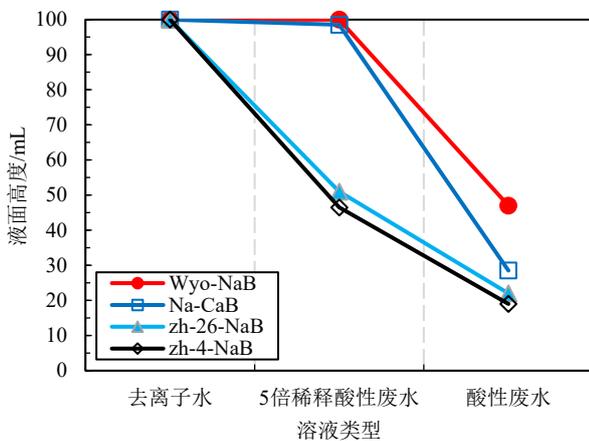


图 1 钠基膨润土在去离子水和酸性废水溶液中的最终沉淀体积

Fig. 1 Final sediment volume of sodium bentonite in deionized water and acid rock drainage

从图 1 的最终沉淀体积可以看出，4 种膨润土在去离子水中都未发生沉淀，有良好的分散性；在 5 倍稀释的酸性废水中，Wyo-NaB 和 Na-CaB 可以形成稳定的悬浮液，而 zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 两种国产天然钠基膨润土会沉淀至原高度 50% 的位置，可见在低浓度的废水溶液中，Wyo-NaB 和 Na-CaB 相比于 zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 具有更好的化学相

容性；在酸性废水中 4 种土均不能形成稳定的悬浮液，Wyo-NaB 的相容性最好，沉淀至原高度的 50%，而 Na-CaB、zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 会沉淀至原高度的 20%~30%，因此高浓度的高价盐溶液对 4 种土的劣化作用都十分显著。酸性废水下，滤失试验泥浆中膨润土会发生沉淀，这是由于酸性废水是低 pH 和高离子强度的溶液，会让膨润土的扩散双电层发生收缩，使膨润土颗粒发生絮凝^[5,10]，宏观上表现为泥浆沉淀，最终沉降体积越小，说明团聚程度越高，溶液对土的劣化作用也越明显。如图 2 所示为去离子水和酸性废水中钠基膨润土的膨胀指数。

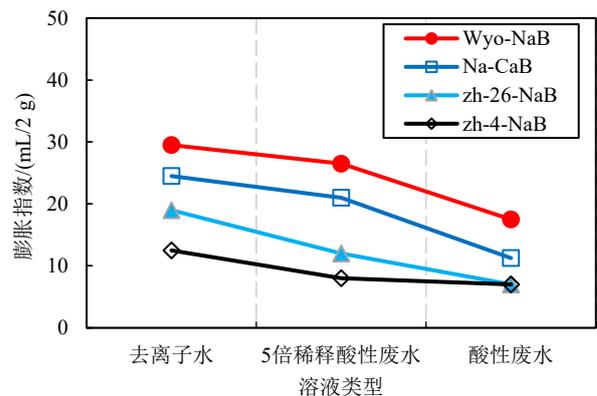


图 2 去离子水和酸性废水中钠基膨润土的膨胀指数

Fig. 2 Swelling index of sodium bentonite in deionized water and acid rock drainage

从图 2 中可以看出，膨胀指数随着酸性废水浓度的增大而减小。对于相同的溶液而言，4 种土的膨胀指数 SI 高低依次是： $SI_{Wyo-NaB} > SI_{Na-CaB} > SI_{zh-26-NaB} > SI_{zh-4-NaB}$ 。其中 Wyo-NaB 和 Na-CaB 在去离子水中的膨胀指数大于 18 mL/2 g，满足 GCL 中对膨润土膨胀指数的要求；在 5 倍稀释的酸性废水中，Wyo-NaB 的膨胀指数依旧可以保持在 24 mL/2 g 以上，说明在低浓度酸性废水中，Wyo-NaB 可以保持良好的膨胀性；在酸性废水中，只有 Wyo-NaB 的膨胀性较为良好，zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 的膨胀指数为 7 mL/2 g，接近钙基膨润土，说明酸性废水对钠基膨润土膨胀性能的劣化作用十分显著。

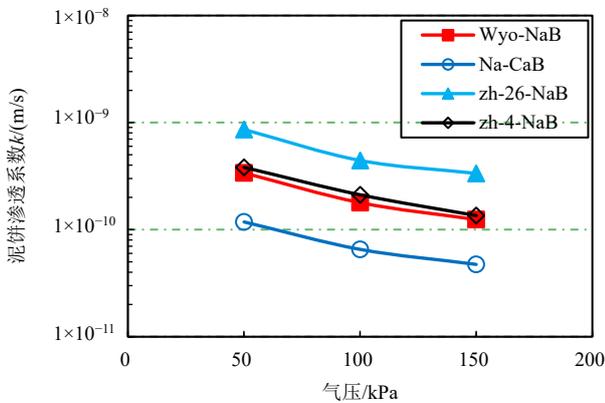
2.2 钠基膨润土的渗透性

(1) 钠基膨润土在去离子水中的渗透性

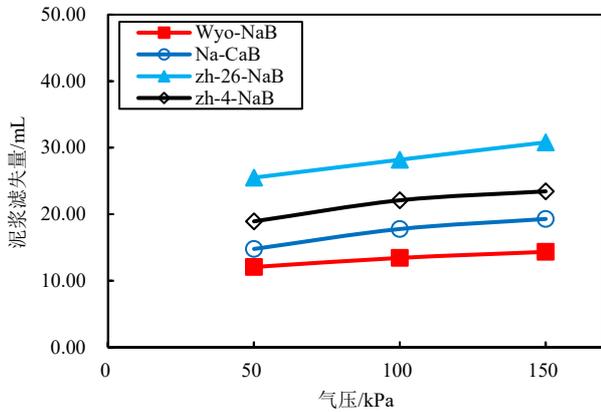
在去离子水中，膨润土滤失试验选用滤失量和泥饼渗透系数作为渗透性的对比指标。

图 3 为钠基膨润土在去离子水中的滤失试验结果，从图 3 中得到，在去离子水中 4 种膨润土的渗透系数大小顺序为： $k_{zh-26-NaB} > k_{zh-4-NaB} > k_{Wyo-NaB} > k_{Na-CaB}$ ，这一顺序与分散性和膨胀性得到的结论基本一致，即膨润土膨胀指数越高其渗透系数越低。

zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 的防渗性能和水化性能相对关系不一致, 这可能是 zh-4-NaB 中蒙脱石结合水分子的能力更强导致的。因此膨润土水化性能只能作为渗透性能的参考, 并不能准确反映渗透性能的相对关系^[8]。同时, 膨润土中的矿物成分差异会影响滤失泥饼的含水量, 从而影响泥饼渗透系数, 例如 Na-CaB 的石英含量为 23.79%, 含粗颗粒较多, 其滤失泥饼含水量是其他 3 组土的 20%~33%, 结果偏低, 通过式 (1)~(3) 计算后得到的渗透系数偏低, 这种误差可以通过适当地延长压滤时间来减少。对于渗透系数较低、滤失泥饼较薄的膨润土, 得到的泥饼渗透系数存在一定误差, 滤失量是快速判断膨润土渗透性能的可靠指标。



(a) 泥饼渗透系数 k



(b) 泥浆滤失量

图3 钠基膨润土在去离子水中的滤失试验结果

Fig. 3 Filtrate loss test results of sodium bentonites in DIW (DIW: Deionized Water)

(2) 钠基膨润土在酸性废水中的渗透性

在酸性废水中, 膨润土滤失试验增加了静置泥浆直至膨润土完全沉淀的步骤, 因此选择泥饼渗透系数作为对比指标。

图4为钠基膨润土在酸性废水中的滤失试验结果, 4种膨润土的渗透系数大小顺序为: $k_{Na-CaB} > k_{zh-4-NaB} > k_{zh-26-NaB} > k_{Wyo-NaB}$, 这一顺序与分散性和膨

胀性得到的结论差距较大。Na-CaB 在酸性废水中防渗性最差, 主要原因是 Na-CaB 的人工改性是通过向钙基土中掺入了 Na_2CO_3 实现的, 而 Na_2CO_3 在酸性环境中会与溶液中的 H^+ 发生反应生成 CO_2 , 使钠化作用失效^[38], 之后测得的 Na-CaB 滤出液 pH 为 6.5 证明了这一结论。同时, 在酸性废水中天然钠基膨润土的含水量也降低了 50%~70%, 泥饼渗透系数提高了 2~3 个数量级。酸性废水的高离子强度会打开膨润土的孔隙结构, 增加连通孔隙的比例^[38]。从微观结构分析, 酸性废水使蒙脱石双电层厚度减小, 双电层结构内所需结合水数量比去离子水中的少^[11], 从而降低了其膨胀性、吸水性和防渗性, 因此酸性废水对钠基膨润土的防渗性能有极强的破坏作用。

(3) 钠基膨润土在不同气压下的渗透性

从图3中得到, 去离子水中滤失压力在 50~150 kPa 的范围内, 随着滤失压力的提高, 4种膨润土的泥饼渗透系数降低、滤失量提高, 这与前人的结论一致^[8]。同时, 4种膨润土的变化趋势相似, 150 kPa 下泥饼渗透系数较 50 kPa 下平均降低 50%。图4为钠基膨润土在酸性废水中的滤失试验结果, 从图4中得到, 在酸性废水中, 随着滤失压力的增加, 泥饼渗透系数降低。同时在试验中还得到随着气压增大泥饼高度的变化趋势, Wyo-NaB 的泥饼高度变化呈线性, 为弹性变形; 其他3组呈非线性, 为弹塑性变形, 推测随着压力升高, Wyo-NaB 的防渗性能提升空间大于其他3种土。FERNANDEZ 等^[39]发现在渗透试验中酸性废水对膨润土的化学劣化作用导致渗透系数增加, 可以通过增加垂直有效应力来减少甚至消除渗透系数的增加, 本试验中施加最高 150 kPa 的气压, 发现并不能消除双电层崩塌导致的渗透系数增加。

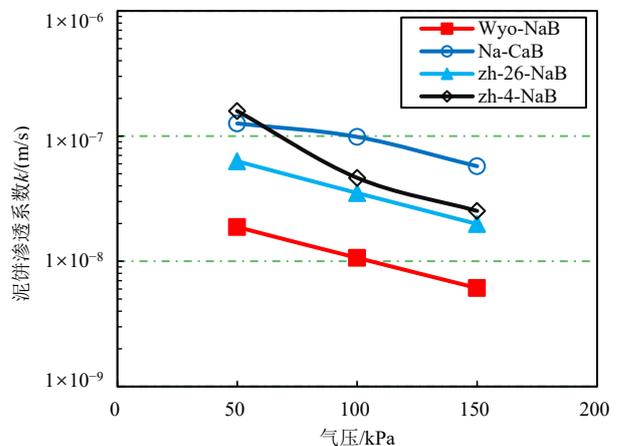


图4 钠基膨润土在酸性废水中的滤失试验结果

Fig. 4 Filtrate loss test results of sodium bentonites in ARD

(4) 钠基膨润土在不同浓度溶液中的渗透性
采用去离子水、5倍稀释酸性废水和酸性废水的滤失试验结果来对比在 100 kPa 下钠基膨润土的渗透性能, 如图 5 所示。

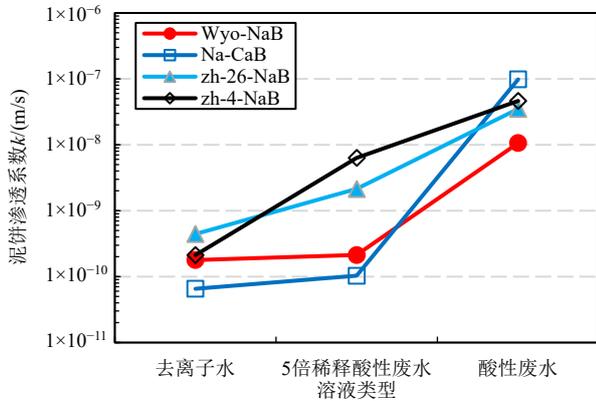


图 5 钠基膨润土在不同浓度溶液中的渗透系数

Fig. 5 Permeability coefficient of sodium bentonites in DIW and ARD

从图 5 中可以得到, 随着酸性废水浓度的提高, 钠基膨润土的渗透系数提高。在 5 倍稀释酸性废水中, Wyo-NaB 和 Na-CaB 的渗透系数与在去离子水中接近, 均可以保持在 10^{-10} m/s 的数量级, 说明低浓度的酸性废水对其劣化作用不显著。同时, Na-CaB 在低浓度酸性废水中并无气泡产生, 且 Na-CaB 和 Wyo-NaB 能够形成稳定悬浮液。zh-26-NaB 与 zh-4-NaB 在 5 倍稀释酸性废水中的渗透系数比在去离子水中的结果升高了 1 个数量级, 说明低浓度酸性废水对其劣化作用较为显著。因此, Wyo-NaB 和 Na-CaB 可以应用在污染程度较低的酸性废水污染场地中。

2.3 钠基膨润土在酸性废水中的劣化机理分析

扫描电镜测试可以观察到膨润土泥饼表面的微观结构, 能直观地反映酸性废水对膨润土的劣化作用。扫描电镜测试的材料选取的是 100 kPa 滤失压力下滤失试验后风干泥饼横截面中心位置的样品, 观测在相同放大倍数下进行。

图 6 为钠基膨润土泥饼 SEM 图像 (左图为去离子水, 右图为酸性废水), 从图 6 中观察得到, 酸性废水改变了部分蒙脱石的表面微观结构: 酸性废水泥饼表面蒙脱石片层排布方向不规则, 结构不舒展; 在 Wyo-NaB、zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 的酸性废水泥饼中观察到了膨润土的团聚现象。对比 4 种膨润土在酸性废水中的微观结构可得到, Wyo-NaB 的蒙脱石片层结构收缩团聚程度最低, zh-4-NaB 和 Na-CaB 次之, zh-26-NaB 的收缩团聚程度最高, 该现象和滤失试验得到的泥饼渗透系数结果基本一

致。图 6 (b) 中得到 Na-CaB 酸性废水泥饼中存在硫酸钙晶体, 这一发现与前人一致^[18], 推测该现象是由于: (1) 酸性废水溶解了膨润土中的方解石; (2) 由于离子交换导致溶液 pH 降低, 溶液中的硫酸钙析出。

综上, 酸性废水会使蒙脱石片层舒展程度降低, 排布方向由平行变为向一点交错团聚, 同时伴随新矿物生成, 宏观上表现为孔隙比增加, 渗透系数增大。4 种膨润土微观结构的对比表明收缩团聚程度与渗透系数呈正相关。

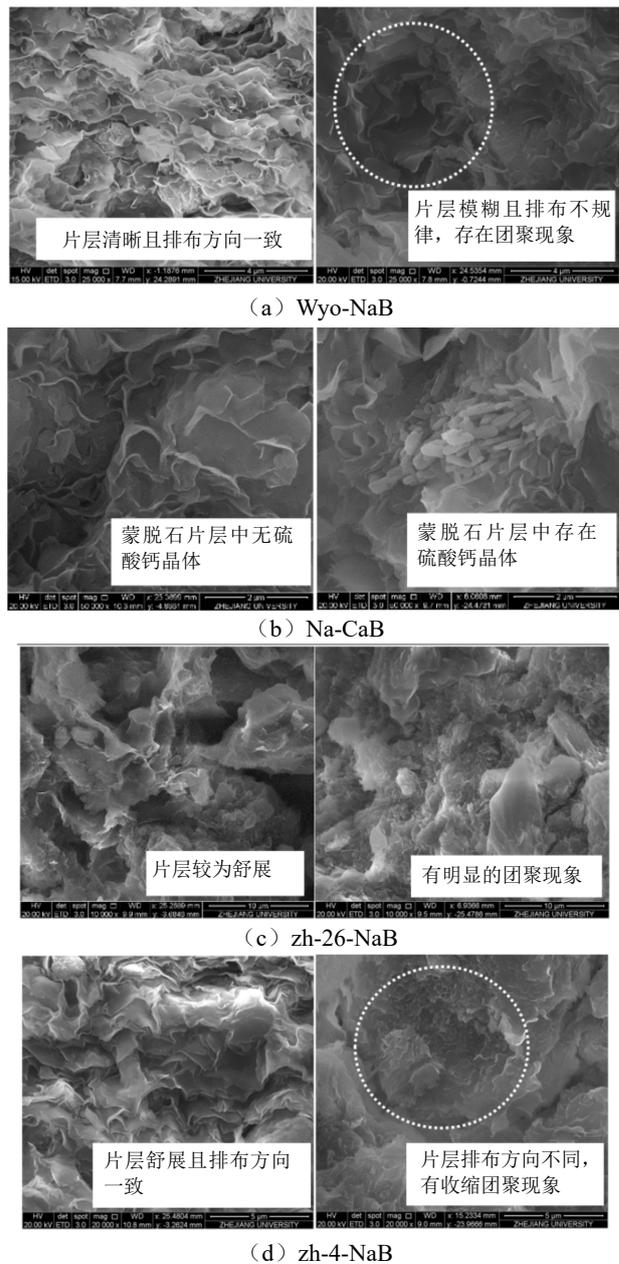
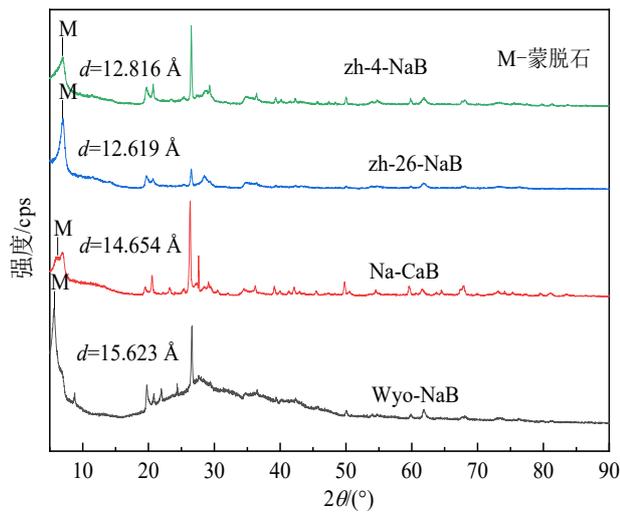


图 6 钠基膨润土泥饼 SEM 图像 (左图为去离子水, 右图为酸性废水)

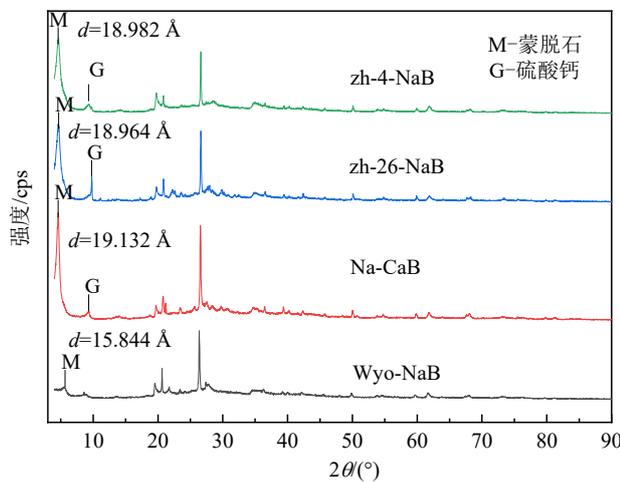
Fig. 6 SEM images of mud cake (left is DIW, right is ARD)

X 射线衍射试验的钠基膨润土分别在去离子水和酸性废水中进行充分混合并离心得到, 制样参考

了 KASHIR 等^[10] XRD 测试膨润土样品的方法。钠基膨润土的 XRD 图谱如图 7 所示。从图 7 (a) 中可得到, 在去离子水中, Wyo-NaB 蒙脱石层间距最大, Na-CaB 次之, zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 层间距最小。4 种膨润土的层间距大小顺序与膨胀指数和滤失量的顺序一致, 即在去离子水中, 膨润土蒙脱石层间距越大, 其膨胀性越强, 滤失量越低。结合图 7 (b) 测试结果和图 4 中渗透系数结果可得到, 在酸性废水中, 膨润土蒙脱石层间距越小, 其抵抗酸性废水破坏的能力越强, 渗透系数越低。



(a) 去离子水浸泡过的膨润土



(b) 酸性废水浸泡过的膨润土

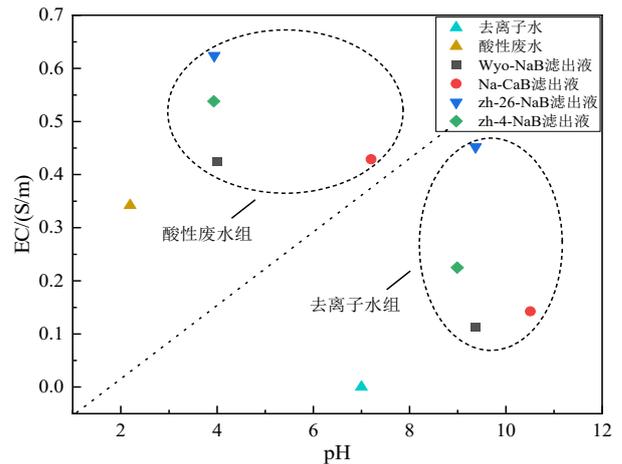
图 7 钠基膨润土的 XRD 图谱

Fig. 7 X-ray diffraction curves of sodium bentonites

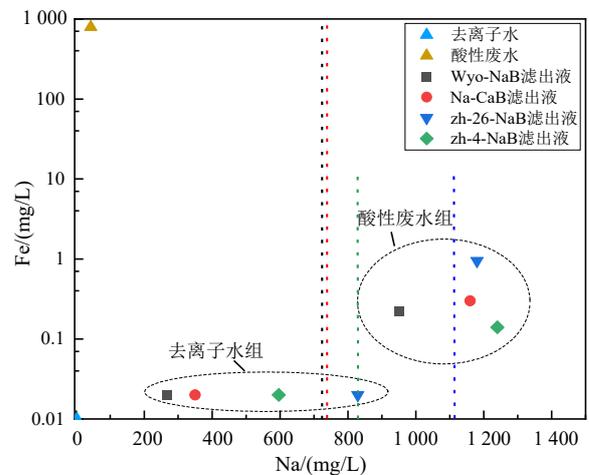
对比图 7 (a) 和图 7 (b) 可以判定 4 种膨润土劣化机理的差异。Wyo-NaB 在酸性废水作用下, 蒙脱石 $d_{(001)}$ 衍射峰变宽且峰值强度降低, 表明酸性废水导致 Wyo-NaB 蒙脱石部分溶解, 使片层堆叠紊乱^[8]。Na-CaB、zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 接触酸性废水后钠基膨润土蒙脱石的 $d_{(001)}$ 特征峰位置向左侧

移动, 层间距平均值从 13.4 Å 增加至 19.1 Å, 而 4 种膨润土滤出液 pH 大于 4, 三价离子 (Fe^{3+} 、 Al^{3+}) 不能在该环境下溶解, 推测铁沉淀以非晶相态存在于膨润土中, 即与蒙脱石层间阳离子发生了离子交换, 该过程使蒙脱石的层间距增大。图 7 (b) 中 Na-CaB、zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 在 $9^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 均存在石膏的衍射峰, 因此劣化作用伴随新矿物生成, 这一结论与 NAKA 等^[32] 一致。

滤出液化学成分采用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。本节对试验溶液和滤失试验滤出液中的 pH 和 EC (电导率) 进行了测试, 结果如图 8 (a) 所示。本节还对 Na、K、Ca、Mg、Fe 和 Al 这 6 种金属元素的浓度进行了测试, 结果发现: 酸性废水滤出液与试验溶液相比, Fe 和 Al 的浓度显著降低, Na 和 Ca 的浓度显著增加, K 和 Mg 的浓度变化不明显。图 8 (b) 选择浓度变化最显著的 Na 和 Fe 进行了对比, 来证明酸性废水和膨润土间的离子交换。



(a) pH 和 EC



(b) Na 和 Fe 含量

图 8 膨润土滤失试验滤出液化学成分测试

Fig. 8 Chemical composition test of filtrate from bentonite filtrate loss test

从图 8 (a) 可以得到, 酸性废水在浸泡过 4 种膨润土后得到的滤失液的 pH 和 EC 存在明显差异。Na-CaB 废水滤出液的 pH 最高, 结合其去离子水滤失液呈碱性和制备废水泥浆时有气泡生成, 可判定其劣化机理为酸性废水与 Na-CaB 之间发生了酸碱中和反应, 使钠化作用失效。Wyo-NaB、zh-26-NaB、zh-4-NaB 的废水滤出液 pH 相近, EC 值远高于去离子水滤出液, 这表明酸性废水的劣化过程导致膨润土原有离子大量流失, 该结果可能是离子交换或矿物溶解导致。

图 8(b) 中虚线表示膨润土可交换阳离子中 Na^+ 在滤出液中完全析出时的浓度, 其颜色与膨润土滤出液颜色相对应。4 种膨润土的酸性废水滤出液相比酸性废水, Fe 的浓度降低了 3~4 个数量级, 同时膨润土释放出的 Na 是去离子水的 2~4 倍, 这种现象可能是 Fe^{3+} 对蒙脱石中 Na^+ 的离子交换^[32], 也可能是酸性废水的强酸性溶解了蒙脱石或长石等矿物成分^[9], 导致 Na^+ 的释放。而随着 pH 的升高, Fe^{3+} 形成了沉淀, 而 4 种膨润土酸性废水滤出液中 Na 浓度均高于可交换阳离子, 因此均可能存在矿物溶解。

结合表 1 中矿物成分和图 7 中 XRD 试验结果得到: Wyo-NaB 废水滤出液中的 Na 主要为蒙脱石和长石等矿物成分的溶解^[9], 但由于蒙脱石衍射峰仍然存在, 因此蒙脱石为部分溶解; Na-CaB 废水滤出液中的 Na 主要来自钠化改性掺料碳酸钠的溶解^[38]; zh-4-NaB 和 zh-26-NaB 废水滤出液中的 Na 则主要源自蒙脱石的溶解, 上述 3 种土 (Na-CaB、zh-4-NaB、zh-26-NaB) 均伴随有新矿物 (硫酸钙) 生成。Na-CaB、zh-26-NaB、zh-4-NaB 这 3 种土的蒙脱石衍射峰向左偏位, 层间距明显增大, 因此上述 3 种土均存在 Fe^{3+} 置换了蒙脱石片层中的 Na^+ 的现象。

扩散双电层作为黏土颗粒之间的缓冲层, 可以限制水在土壤中的流动, 高阳离子浓度的酸性废水会使双电层收缩, 导致黏土颗粒絮凝沉降^[5,40]。为了定量衡量滤失试验中双电层厚度的变化, 本文参考了 KASHIR 等^[10] 计算渗透试验流出液的离子强度, 并根据 HUNTER^[41] 提出的用孔隙溶液离子强度评估溶液对双电层厚度的影响。其中滤失试验泥浆经过高速搅拌并水化 16 h 以上, 可假设滤出液与泥饼孔隙溶液化学成分相同。钠基膨润土在试验溶液中的双电层厚度如图 9 所示, 从图 9 得到: 随着试验溶液离子强度增大, 扩散双电层的厚度减小。在水中 4 种膨润土平均双电层厚度为 1.96 nm, 在 5 倍稀释酸性废水中降为 1.52 nm, 在酸性废水中降为 0.91 nm。KASHIR 等^[10] 计算孔隙溶液离子强度

分别为 27.6 mM 和 250 mM 的天然钠基膨润土双电层厚度分别为 1.83 nm 和 0.61 nm; SHANG 等^[42] 报告孔隙溶液离子强度为 20 mM 的安大略黏土的双电层厚度为 2.07~2.15 nm, 含盐安大略黏土双电层厚度为 0.5 nm。这些双电层厚度结果与本研究计算值在同一范围。

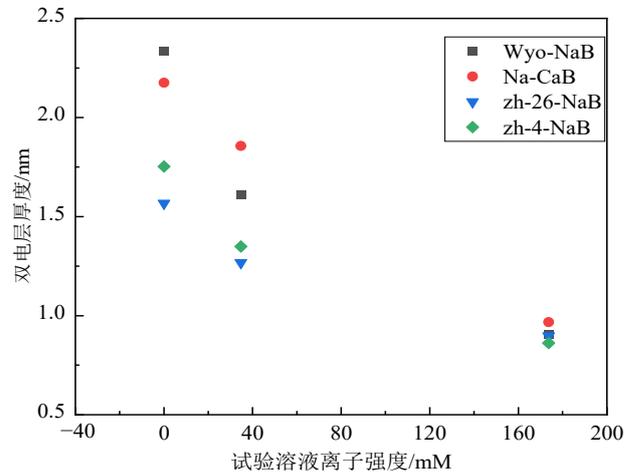


图 9 钠基膨润土在试验溶液中的双电层厚度

Fig. 9 Double electric thickness of sodium bentonite in test solution

酸性废水对不同膨润土劣化作用差异的关键因素可归纳为膨润土的矿物成分、膨胀性、可交换阳离子的种类和含量、产地或生产工艺。结合表 1、图 2 和图 8 可得, 4 种膨润土中 Wyo-NaB 的蒙脱石含量高于 70%, 膨胀性最佳, 离子交换量高且可交换阳离子中 Na^+ 的占比较高, 因此抵抗酸性废水劣化作用能力最强; Na-CaB 的蒙脱石含量较低, 且由于 Na-CaB 为人工改性得到, 其中钠化改性掺料碳酸钠与酸性废水发生化学反应导致钠化作用失效, 而钙基膨润土的防渗性远低于钠基膨润土; zh-26-NaB 和 zh-4-NaB 中虽然蒙脱石含量较高, 但土颗粒在去离子水中结合水分子能力较差, 而在酸性废水中存在高价离子置换蒙脱石层间阳离子的现象, 进一步导致膨胀性显著降低, 泥饼的孔隙比提高, 从而导致渗透系数增加。

3 结论

本文通过改进滤失试验对比了 4 种钠基膨润土渗透性的差异, 探究了滤失压力和酸性废水浓度对膨润土渗透系数的影响, 并结合 SEM 试验、XRD 试验和滤出液化学成分测试进一步探究了酸性废水对钠基膨润土的劣化机理, 得到如下结论:

(1) 在酸性废水中, 4 种钠基膨润土渗透系数

整体比去离子水中提高了2~3个数量级。3种天然钠基膨润土在酸性废水中的泥饼含水量比去离子水中降低了50%~70%,酸性废水破坏了膨润土原有的吸水性和膨胀性。

(2) 在50~150 kPa范围内,随着滤失压力的提高,4种钠基膨润土在去离子水和酸性废水中的泥饼渗透系数降低。在上述压力范围内,滤失压力增加导致的渗透系数下降不足以抵消酸性废水的劣化作用导致的渗透系数增大。4种钠基膨润土在低浓度酸性废水中渗透系数差异较大,Wyo-NaB和Na-CaB在5倍稀释的酸性废水中的渗透系数与去离子水中接近,因此Wyo-NaB和Na-CaB可以应用在污染程度较低(*I*和*RMD*值低于5倍稀释酸性废水)的酸性废水污染场地中。

(3) SEM试验发现酸性废水泥饼相比去离子水泥饼,其蒙脱石片层舒展程度低、排布方向不一致、存在收缩团聚现象。XRD试验发现酸性废水中钠基膨润土蒙脱石的层间距大于去离子水中蒙脱石的层间距,这是由于酸性废水与膨润土之间发生的离子交换。Na-CaB、zh-26-NaB和zh-4-NaB均存在硫酸钙的衍射峰,表明劣化过程中有新矿物生成。

(4) 酸性废水滤出液的成分测试验证了酸性废水对膨润土的劣化过程存在离子交换和矿物溶解。离子交换是三价阳离子(Fe^{3+} 为主)置换了钠基膨润土蒙脱石中的一价阳离子(Na^+ 为主)的过程;矿物溶解主要由于酸性废水的强酸性导致蒙脱石晶体中的Na、Ca等被转化为离子或沉淀的形式,使其结构发生破坏。

(5) 4种钠基膨润土在酸性废水中的劣化机理存在以下差异:酸性废水对Wyo-NaB的主要劣化机理为蒙脱石等矿物的溶解;Na-CaB、zh-26-NaB和zh-4-NaB在酸性废水中存在离子交换,也存在原矿物溶解与新矿物的生成。影响酸性废水对不同膨润土劣化作用差异的关键因素主要包括膨润土的矿物成分、膨胀性、可交换阳离子的种类和含量、产地或生产工艺。

参考文献

- [1] YEO S S, SHACKELFORD C D, EVANS J C. Consolidation and hydraulic conductivity of nine model soil-bentonite backfills[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2005, 131(10): 1189-1198.
- [2] HORNSEY W P, SCHEIRS J, GATES W P, et al. The impact of mining solutions/liquors on geosynthetics[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2009, 28(2): 191-198.
- [3] GHAZIZADEH S, BAREITHER C A, SCALIA J, et al. Synthetic mining solutions for laboratory testing of geosynthetic clay liners[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2018, 144(10): 06018011.
- [4] SHACKELFORD C D, BENSON C H, KATSUMI T, et al. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2000, 18(2-4): 133-161.
- [5] MITCHELL J K, SOGA K. *Fundamentals of Soil Behavior*[M]. Third Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [6] LANGE K, ROWE R K, JAMIESON H. Metal retention in geosynthetic clay liners following permeation by different mining solutions[J]. *Geosynthetics International*, 2007, 14(3): 178-187.
- [7] BENSON C H, ÖREN A H, GATES W P. Hydraulic conductivity of two geosynthetic clay liners permeated with a hyperalkaline solution[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2009, 28(2): 206-218.
- [8] LIU Y, BOUAZZA A, GATES W P, et al. Hydraulic performance of geosynthetic clay liners to sulfuric acid solutions[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2015, 43(1): 14-23.
- [9] GATES W P, ANDERSON J S, RAVEN M D, et al. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products[J]. *Applied Clay Science*, 2002, 20(4-5): 189-197.
- [10] KASHIR M, YANFUL E K. Hydraulic conductivity of bentonite permeated with acid mine drainage[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2001, 38(5): 1034-1048.
- [11] LIU Y, GATES W P, BOUAZZA A, et al. Fluid loss as a quick method to evaluate hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners under acidic conditions[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2014, 51(2): 158-163.
- [12] BRADSHAW S L, BENSON C H. Effect of municipal solid waste leachate on hydraulic conductivity and exchange complex of geosynthetic clay liners[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2014, 140(4): 04013038.
- [13] ROWE R K, QUIGLEY R M, BOOKER J R. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- [14] 黄荣强, 阙绍娟. 我国膨润土资源开发应用现状[J]. *西部资源*, 2010(5): 36-38.

- HUANG Rong-qiang, QUE Shao-juan. Development and application status of bentonite resources in China[J]. *Western Resources*, 2010(5): 36–38.
- [15] BOUAZZA A, GATES W P. Overview of performance compatibility issues of GCLs with respect to leachates of extreme chemistry[J]. *Geosynthetics International*, 2014, 21(2): 151–167.
- [16] CHRISTENSEN B, LAAKE M, LIEN T. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment[J]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1617–1624.
- [17] WANG B, DONG X L, CHEN B, et al. Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners permeated with acid mine drainage[J]. *Mine Water and the Environment*, 2019, 38: 658–666.
- [18] KASHIR M, YANFUL E K. Compatibility of slurry wall backfill soils with acid mine drainage[J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, 4(3): 251–268.
- [19] POPE J, NEWMAN N, CRAW D, et al. Factors that influence coal mine drainage chemistry West Coast, South Island, New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Geology & Geophysics*, 2010, 53(2/3): 115–128.
- [20] GAIKWAD R W. Review on removal of heavy metals from acid mine drainage[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2008, 6(3): 81–98.
- [21] ALEGBE M J, AYANDA O S, NDUNGU P, et al. Physicochemical characteristics of acid mine drainage, simultaneous remediation and use as feedstock for value added products[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(3): 103097.
- [22] AYORA C, MACÍAS F, TORRES E, et al. Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8255–8262.
- [23] NIETO J M, SARMIENTO A M, CANOVAS C R, et al. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20: 7509–7519.
- [24] EDRAKI M, GOLDING S D, BAUBLYS K A, et al. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(4): 789–805.
- [25] VITAL B, BARTACEK J, ORTEGA-BRAVO J C, et al. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 85–91.
- [26] RYU S, NAIDU G, JOHIR M A H, et al. Acid mine drainage treatment by integrated submerged membrane distillation-sorption system[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 955–965.
- [27] CARABALLO M A, RÖTTING T S, MACÍAS F, et al. Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(12): 2301–2311.
- [28] RODRÍGUEZ-GALÁN M, BAENA-MORENO F M, VÁZQUEZ S, et al. Remediation of acid mine drainage[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17: 1529–1538.
- [29] LEE S H, KIM I, KIM K W, et al. Ecological assessment of coal mine and metal mine drainage in South Korea using *Daphnia magna* bioassay[J]. *SpringerPlus*, 2015, 4: 518.
- [30] LUPTAKOVA A, PRASCAKOVA M, KOTULICOVA I. Occurrence of acidithiobacillus ferrooxidans bacteria in sulfide mineral deposits of Slovak republic[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2012, 28: 31–36.
- [31] DE LA TORRE M L, GRANDE J A, JIMÉNEZ A, et al. Time evolution of an AMD-affected river chemical makeup[J]. *Water Resources Management*, 2009, 23: 1275–1289.
- [32] NAKAA, FLORES G, INUI T, et al. Hydraulic performance and chemical compatibility of a powdered Na-bentonite geosynthetic clay liner permeated with mine drainage[J]. *Soils and Foundations*, 2019, 59(5): 1128–1147.
- [33] KOLSTAD D C, BENSON C H, EDIL T B. Hydraulic conductivity and swell of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with multispecies inorganic solutions[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2004, 130(12): 1236–1249.
- [34] ASTM. Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners: ASTM D5890-19[S]. West conshohocken, PA: ASTM International, 2019.
- [35] ASTM. Standard Test Method for Fluid Loss of Clay Component of Geosynthetic Clay Liners: ASTM D5891/D5891M-19[S]. West conshohocken, PA: ASTM International, 2019.