

含水岩土体系电化学传质动力学耦合关系研究*

Coupling relationship for electrochemical hydrodynamics in water-saturated sandy soil and clayey soil

关继腾, 房文静

(石油大学 应用物理系, 山东 东营 257061)

摘要: 在固液界面扩散双电层理论的基础上, 利用毛管电化学传质动力学理论, 导出了含水岩土体系电化学传质动力学理论模型, 建立了反映渗流场、电流场和离子流场三种场之间耦合关系的关系式。

关键词: 环境岩土工程; 砂土; 粘土; 电化学流体动力学; 耦合关系

中图分类号: TU 411; X 5

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2000)06-0664-04

作者简介: 关继腾, 男, 1956年生, 应用物理专业本科毕业。副教授, 从事电磁场理论及应用教学和科研工作。

GUAN Ji-teng, FANG Wen-jing

(Department of Applied Physics, University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: According to the theory of capillary electrochemical hydrodynamics and electrical double-layer, the theoretical model for electrochemical hydrodynamics in water-saturated sandy soil and clayey soil are deduced. The coupling relationships among current field, flow field and ion field are developed.

Key words: environmental geotechnology; sandy soil; clayey soil; electrochemical hydrodynamics; coupling relationship

1 引言*

环境岩土工程涉及到物质和能量在岩土中的传递过程。例如: 化学污染物在岩土中的扩散引起的地下污染, 带电的化学离子进入带有双电层结构的含水岩土体系引起的岩土强度、压缩性、渗透性、塑性的变化^[1], 加固软粘土地基的电渗法和电注浆法^[2], 治理污染土的电动法、电化学法、电磁法^[3]等等, 这些环境岩土工程问题直接涉及的传递过程有渗流、化学流、电流、热流及其相互耦合效应^[4]。文献[5]比较系统地阐述了这几种类型流动的规律, 比较完整地介绍了国外有关工作成果, 通过实验和理论分析研究了影响水力传导、土的电渗固结、土的化学渗透效应、土中热流的各种因素, 为岩土中各种流场之间的耦合问题研究打下了良好基础。本文在此基础上, 利用毛管电化学理论, 研究了含水岩土体系中渗流、电流、化学流三种场之间的耦合关系, 给出了砂质岩土和泥质岩土的电化学传质动力学方程。

2 砂质岩土电化学传质动力学理论

2.1 砂质岩土单毛管模型中双电层电位理论

砂质岩土以石英砂颗粒为骨架, 少量泥质分散吸附在岩土孔隙内表面上。砂质岩土骨架-液体界面上存在双电层结构, 双电层中电荷密度及其扩散部分的分布情况与温度、液体中离子浓度和岩土性质有关。可将砂质岩土模拟为许多平行的圆形毛细管的组合, 利用毛管模型研究砂质岩土电化学传质动力学理论。

依照文献[6]中单毛管动电学与双电层理论的研究方法, 在半径为 r_0 的长直毛细管中, 多元电解质溶液形成的离子浓度服从玻尔兹曼分布

$$C_i = C_{0i} \exp \left| \frac{-Z_i F \phi}{RT} \right| \quad (1)$$

毛管内的电荷密度为

$$\rho = F \sum_i Z_i C_i = F \sum_i Z_i C_{0i} \exp \left| \frac{-Z_i F \phi}{RT} \right| \quad (2)$$

式中 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$, 为法拉第常数; Z_i 为组分 i 的价数; C_i 为组分 i 的浓度; ϕ 为双电层形成的电位; $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 为气体普适常数; T 为绝对温度, K。因此, 毛细管内的电位分布满足泊松方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left| r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right| = - \frac{F}{\epsilon} \sum_i Z_i C_{0i} \exp \left| \frac{-Z_i F \phi}{RT} \right| \quad (3)$$

且满足边界条件: ①毛管中心轴线处 $r = 0$, $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0$; ②毛管内边界处 $r = r_0$, $\phi = \zeta$ 。 ζ 为双电层 Zeta 电位。利用差分法和超越方程求根计算技术可以求得式(3)中 ϕ 的数值解^[6]。

一般岩土中水的矿化度约在 1000~20000 mg/L 之间, 对称二元电解质溶液的双电层厚度 $\lambda_D = \left| \frac{RT}{2F^2 Z^2 C_0} \right|^{1/2}$, 因此双电层厚度 λ_D 约在 $2.5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 范围内。砂质岩土渗透率 k 一般变化在 0.005~1 mD (5~1000 mD) 之间, 利用毛管渗流理

论, 若岩土孔隙度为 φ , 毛管平均半径 $r_0 = \sqrt{\frac{8k}{\varphi}}$, 可以计算毛管平均半径约在 0.5~5 μm 范围内。因此砂质岩土均满足毛管半径 r_0 远大于双电层厚度 λ_D 的条件, 即 $r_0 \gg \lambda_D$ 。

由界面双电层理论, 在 $Z-Z$ 价对称盐类二元电解质水溶液中, $Z_+ = -Z_- = Z$, 式(3)改写为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left| r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right| = \frac{2FZC_0}{\varepsilon} \sinh \left| \frac{ZF\phi}{RT} \right| \quad (4)$$

由离子浓度

$$C_{\pm} = C_0 \exp \left| \mp \frac{ZF\phi}{RT} \right| \quad (5)$$

在 $r_0 \gg \lambda_D$ 条件下, 毛管中大部分区域 ϕ 很小, 此时

$$\sinh \left| \frac{ZF\phi}{RT} \right| \approx \frac{ZF\phi}{RT} \quad (6)$$

$$C_{\pm} = C_0 \left[1 \mp \frac{ZF\phi}{RT} \right] \quad (7)$$

所以式(4)简化为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left| r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right| = \frac{2FZC_0}{\varepsilon} \frac{ZF\phi}{RT} = \frac{\phi}{(\lambda_D)^2} \quad (8)$$

利用边界条件 $r=0$ 处, $\partial \phi / \partial r = 0$; $r=r_0$ 处, $\phi = \zeta$, 求解式(8)得砂质岩土单毛管模型中双电层电位为

$$\phi = \zeta \exp \left[- (r_0 - r) / \lambda_D \right] \quad (9)$$

2.2 砂质岩土电化学条件下的达西定律

忽略毛管力和重力, 并假定为无惯性的水平毛细管流, 则毛管中的动量方程为

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} = -\nabla P - \rho \mathbf{E} - RT \nabla \sum_i C_i \quad (10)$$

式中 P 为流体压力; $\mathbf{E} = -\nabla U$ 为电场强度, U 为外加电场电势; $\mathbf{u}$ 为流速; μ 为流体粘度。仅考虑沿 x 方向一维流动情况, 则将式(2)和(5)代入式(10)得

$$\frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left| r \frac{\partial u}{\partial r} \right| = \frac{\partial P}{\partial x} - 2FZC_0 \sinh \left| \frac{ZF\phi}{RT} \right| \frac{\partial U}{\partial x} - 2RT \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (11)$$

将式(9)代入式(11), 有

$$\frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left| r \frac{\partial u}{\partial r} \right| = \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{2F^2 Z^2 C_0 \zeta}{RT} e^{-\frac{(r_0-r)}{\lambda_D}} \frac{\partial U}{\partial x} - 2RT \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (12)$$

利用电动边界条件和流动边界条件: ①在 $r=0$ 处, $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$, $\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0$; ②在 $r=r_0$ 处, $u=0$, $\phi=\zeta$; 并进行积分时考虑 $r_0 \gg \lambda_D$ 条件, 则得

$$u(r) = \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\varepsilon \zeta}{\mu} \frac{\partial U}{\partial x} - 2RT \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (13)$$

将此速度分布沿毛细管截面积分得单毛管流量

$$Q = - \frac{\pi r_0^4}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\varepsilon \zeta}{\mu} \pi r_0^2 \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{2RT \pi r_0^4}{8\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (14)$$

根据平行毛管束模型, 砂质岩土渗流流速 v 为

$$v = - \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\varepsilon \zeta}{\mu} \varphi \frac{\partial U}{\partial x} + 2RT \frac{k}{\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (15)$$

式中 $\varphi = n_0 \pi r_0^2$; $k = n_0 \pi r_0^4 / 8$, n_0 为单位截面上平均毛细管数。式(15)即为电化学条件下达西定律。

2.3 砂质岩土电化学条件下的费克定律

在电化学传质动力学理论中, 带电物质受外加电场作用时, 除发生物质迁移外, 还有常规的对流和扩散所引起的组分传递过程。对于稀溶液, 毛管内因扩散、迁移及对流传递过程的贡献可以线性叠加, 因而毛管溶液中第 i 组分的摩尔通量

$$q_i = - v_i Z_i F C_i \frac{\partial U}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i u \quad (16)$$

式中 $D_i = RT v_i$ 为扩散系数, v_i 为第 i 组分离子迁移率。将式(7)~(9)代入式(16), 并将式(16)沿毛细管截面积分, 可得毛管内正、负离子的离子流量。然后根据平行毛管束模型, 且取 $v_+ = v_- = v$, $D_+ = D_- = D$, 得砂质岩土中正、负离子离子流密度

$$w_+ = \left(- \frac{kC_0}{\mu} + \frac{FZ\zeta C_0 \lambda_D^2 \varphi}{RT\mu} \right) \frac{\partial P}{\partial x} + \left(- FZvC_0 \varphi + \frac{F^2 Z^2 C_0 v \lambda_D}{RT} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + \frac{\varepsilon \zeta C_0 \varphi}{\mu} - \frac{FZC_0 \varepsilon^2 \lambda_D}{RT\mu} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left[- D\varphi + \frac{FZD\zeta \lambda_D}{RT} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + C_0 \left(\frac{2RTk}{\mu} - \frac{2FZ\zeta \lambda_D^2 \varphi}{\mu} \right) \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (17)$$

$$w_- = \left(- \frac{kC_0}{\mu} - \frac{FZ\zeta C_0 \lambda_D^2 \varphi}{RT\mu} \right) \frac{\partial P}{\partial x} + \left(FZvC_0 \varphi + \frac{F^2 Z^2 C_0 v \lambda_D}{RT} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + \frac{\varepsilon \zeta C_0 \varphi}{\mu} + \frac{FZC_0 \varepsilon^2 \lambda_D}{RT\mu} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} \right) \frac{\partial U}{\partial x} + \left[- D\varphi - \frac{FZD\zeta \lambda_D}{RT} \times 2\varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + C_0 \left(\frac{2RTk}{\mu} + \frac{2FZ\zeta \lambda_D^2 \varphi}{\mu} \right) \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (18)$$

式(17)~(18)为砂质岩土电化学条件下广义费克定律。

2.4 砂质岩土电化学条件下的欧姆定律

毛管中的电流是由电场、浓度梯度及电荷的对流组成。由电流密度的定义式^[6]得毛管内电流密度为

$$i = \sum_i FZ_i q_i \quad (19)$$

将式(19)沿毛管截面积分, 然后根据平行毛管束模型, 得岩土中电流密度

$$j = \sum_i FZ_i w_i = FZ(w_+ - w_-) \quad (20)$$

由式(20)可见, j , w_+ , w_- 三式只有两个是独立的。将式(17)~(18)代入式(20), 整理得

$$j = \frac{\varepsilon \xi \varphi}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} - \left[\frac{\varphi}{R_w} + \frac{\varepsilon^2 \xi^2}{\mu \lambda_0} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} \right] \frac{\partial U}{\partial x} + \left[\frac{\partial \xi}{C_0 \lambda_0} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} - \frac{2RT \varepsilon \xi \varphi}{\mu} \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (21)$$

式中 $R_w = (2F^2 Z^2 C_0 \nu)^{-1}$ 为岩土中水溶液的电阻率。式(21)为砂质岩土电化学条件下的欧姆定律。

为比较相互耦合关系, 将式(15)、(17)、(21)改写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} v \\ j \\ w_+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial C_0}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } L_{11} &= -\frac{k}{\mu}; L_{12} = \frac{\varepsilon \xi \varphi}{\mu}; L_{13} = 2RT \frac{k}{\mu}; L_{21} = \frac{\varepsilon \xi \varphi}{\mu}; \\ L_{22} &= -\left(\frac{\varphi}{R_w} + \frac{\varepsilon^2 \xi^2}{\mu \lambda_0} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}}\right); L_{23} = \frac{\partial \xi}{C_0 \lambda_0} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} - \\ &\frac{2RT \varepsilon \xi \varphi}{\mu}; L_{31} = -\frac{k C_0}{\mu} + \frac{FZ \xi C_0 \lambda_0^2 \varphi}{RT \mu}; L_{32} = -FZ \nu C_0 \varphi + \\ &\frac{F^2 Z^2 C_0 \nu \lambda_0}{RT} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + \frac{\varepsilon \xi C_0 \varphi}{\mu} - \frac{FZ C_0 \varepsilon \xi^2 \lambda_0}{RT \mu} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}}; \\ L_{33} &= -D \varphi + \frac{FZ D \xi \lambda_0}{RT} 2 \varphi \sqrt{\frac{\varphi}{8k}} + C_0 \left(\frac{2RT k}{\mu} - \frac{2FZ \xi \lambda_0^2 \varphi}{\mu} \right). \end{aligned}$$

式中 矩阵 L 为耦合系数矩阵。式(22)为描述砂质岩土电化学传质动力学理论的方程组。它反映了砂质岩土中流体场、电场、离子浓度场三个场之间的相互耦合关系。

3 泥质岩土电化学传质动力学理论

3.1 动电电位 ζ 与阳离子交换量 Q_v 的关系

泥质岩土中含有一定数量的粘土颗粒。一般情况下, 粘土颗粒表面吸附的阳离子(水化离子)是不能自由运动的, 但这种吸附并不紧密, 在外电场作用下, 这些被吸附的水化离子也可以和水溶液中的其它水化离子交换位置。水膜内的阳离子也可以相互交换位置, 从而使水膜内的阳离子发生移动, 引起导电现象, 这种现象称为粘土的阳离子交换作用。岩土的阳离子交换作用大小, 可以用阳离子交换容量 Q_v 描述。 Q_v 代表岩样每单位总孔隙体积中含有的可交换钠离子的摩尔数, 其单位为 mol/L 或 mmol/cm^3 。

所有具有阳离子交换能力的粘土都具有一种化学特性, 即在它们的晶格中有剩余的负电荷。粘土的剩余负电荷和被它们吸附的阳离子形成了双电层。由前述理论可知, 动电电位 ζ 表示双电层的固定层与自由溶液间的电位降。又因双电层内水化离子的半径很

小, 在理论推导中可以令 $\phi|_{r=r_0} = \zeta$ 。

由文献[7]可知, 阳离子交换量 Q_v 在数值上等于粘土颗粒表面剩余负电荷浓度, 即:

$$Q_v = (C_+ - C_-)|_{r=r_0} \quad (23)$$

将式(5)代入式(23)得

$$Q_v = C_0 [\exp(-\frac{ZF\zeta}{RT}) - \exp(\frac{ZF\zeta}{RT})] = 2C_0 \sinh(-\frac{ZF\zeta}{RT})$$

则双电层电位方程为

$$\zeta = -\frac{RT}{FZ} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{Q_v}{2C_0}\right) \quad (24)$$

或

$$\zeta = -\frac{RT}{FZ} \ln \left| \frac{Q_v}{2C_0} + \sqrt{1 + \frac{Q_v^2}{4C_0^2}} \right| \quad (25)$$

3.2 泥质岩土单毛管模型中双电层电位理论

由孔隙介质界面双电层理论, 双电层厚度 λ_0 约在 $2.5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 范围内。泥质岩土孔隙内吸附水基本上为束缚水膜, 因此渗透率非常小。尽管泥质岩土颗粒比较小, 但由于粘土颗粒吸水膨胀, 孔隙度 φ 并不很小。利用毛管渗流理论, 毛管平均半径 $r_0 = \sqrt{\frac{8k}{\varphi}}$, 可以计算毛管平均半径非常小。不妨假设泥质岩土满足双电层厚度 λ_0 远大于毛管半径 r_0 的条件, 此时 $\lambda_0 \gg r_0$, 因此毛管内各点的电位约等于毛管壁处的双电层电位, 即 $\phi = \zeta$, ζ 为双电层 Zeta 电位。式(1)改写为

$$C_i = C_0 \exp \left| -\frac{ZF\zeta}{RT} \right| \quad (26)$$

3.3 泥质岩土电化学条件下的达西定律

使用 $r = r_0$ 处无滑动条件 $u = 0$ 以及在 $r = 0$ 处的对称条件 $\frac{\partial u}{\partial r} = 0$, 将式(26)代入式(11)且沿毛管半径积分, 得到毛管内流体流速 u 和流量 Q 的解析形式。

$$u = \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial P}{\partial x} - 2FZC_0 \sinh \left| \frac{ZF\zeta}{RT} \right| \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial U}{\partial x} - 2RT \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (27)$$

$$Q = -\frac{\pi r_0^4}{8\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + 2FZC_0 \sinh \left| \frac{ZF\zeta}{RT} \right| \frac{\pi r_0^4}{8\mu} \frac{\partial U}{\partial x} + 2RT \frac{\pi r_0^4}{8\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (28)$$

利用平行毛管束模型合成泥质岩土渗流流速 v 表达式, 即泥质岩土电化学条件下的达西定律

$$v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + 2FZC_0 \sinh \left| \frac{ZF\zeta}{RT} \right| \frac{k}{\mu} \frac{\partial U}{\partial x} + 2RT \frac{k}{\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (29)$$

由式(29)可见, 在泥质岩土中外加电场产生的电渗作

用比在砂质岩土中要大。

3.4 泥质岩土电化学条件下的费克定律

将式(26) (27)代入式(16), 得

$$q_i = - \nu_i Z_i F C_0 \exp\left(-\frac{Z_i F \zeta}{RT}\right) \frac{\partial U}{\partial x} - D_i \exp\left(-\frac{Z_i F \zeta}{RT}\right) \frac{\partial C_0}{\partial x} + C_0 \exp\left(-\frac{Z_i F \zeta}{RT}\right) \left[\frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial P}{\partial x} - 2FZC_0 \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \times \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial U}{\partial x} - 2RT \frac{r^2 - r_0^2}{4\mu} \frac{\partial C_0}{\partial x} \right] \quad (30)$$

将式(30)沿毛细管截面积分, 可得毛管内正、负离子的离子流量。又根据平行毛管束模型, 得泥质岩土中正、负离子离子流密度

$$w_+ = - C_0 \exp\left(-\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \left[2FZC_0^2 \exp\left(-\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} - \nu F C_0 \exp\left(-\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| - D \exp\left(-\frac{ZF\zeta}{RT}\right) - 2RTC_0 \exp\left(-\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (31)$$

$$w_- = - C_0 \exp\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \left[2FZC_0^2 \exp\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} + \nu F C_0 \exp\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| - D \exp\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) - 2RTC_0 \exp\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (32)$$

式(31) (32)为泥质岩土电化学条件下广义费克定律。

3.5 泥质岩土电化学条件下的欧姆定律

将式(31) (32)代入式(20)得泥质岩土中电流密度

$$i = 2FZC_0 \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} + \left[- 4F^2 Z^2 C_0^2 \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \times \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} - 2\nu F^2 Z^2 C_0 \exp\cosh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right| + 2FZD \exp\sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) - 2FZRTC_0 \sinh\left(\frac{ZF\zeta}{RT}\right) \frac{k}{\mu} \right] \frac{\partial C_0}{\partial x} \quad (33)$$

式(33)为泥质岩土电化学条件下的欧姆定律。

可以将式(29) (33) (31)改写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} v \\ j \\ w_+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial C_0}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (34)$$

式中 矩阵 L 为耦合系数矩阵。矩阵 L 中各元素可以从式(29) (33) (31)中得到。式(34)为描述泥质岩土电化学传质动力学理论的方程组。它反映了泥质岩土中流体场、电场、离子浓度场三个场之间的耦合关系。式中双电层电位 ζ 与阳离子交换量 Q_v 的关系可由式(25)表示。

4 结 语

本文依据固液界面扩散双电层理论和液体电化学传质动力学理论, 引入多孔介质毛管模型, 推导出含水砂质岩土(毛管半径 r_0 远大于双电层厚度 λ_D , $r_0 \gg \lambda_D$) 和泥质岩土(毛管半径 r_0 远小于双电层厚度 λ_D , $r_0 \ll \lambda_D$) 电化学传质动力学耦合方程, 建立了反映流体场、电场和离子浓度场三种场之间耦合关系。该理论模型可用于环境岩土工程中涉及的电化学、离子扩散、渗流问题及其相互耦合问题。值得注意的是, 当毛管半径 r_0 与双电层厚度 λ_D 之间不满足上述极端条件而介于两者之间时, 毛管中双电层电位可以求出数值解的形式^[6], 但是无法求出毛管中流体流量、离子流通量、电流强度的解析形式, 所以也无法求解出岩土体系中流速、电流密度、离子流密度的解析形式。目前, 尚无法通过微观毛管模型合成任意情况下的宏观量表示的各种耦合关系式。

参考文献:

- [1] 胡中雄. 土力学与环境土工学[M]. 上海: 同济大学出版社, 1997. 390~ 392.
- [2] Brand E W, Brenner R P. 软粘土工程学[M]. 叶书麟, 等译. 北京: 中国铁道出版社, 1991. 368~ 372.
- [3] 方晓阳. 21 世纪环境岩土工程展望[J]. 岩土工程学报, 2000, 22(1): 1~ 11.
- [4] 刘 雄. 岩石流变学概论[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 221~ 227.
- [5] Mitchell J K. 岩土工程土性分析原理[M]. 高国瑞, 等译. 南京: 南京工学院出版社, 1988. 357~ 407.
- [6] Probstein Ronald F. 物理- 化学流体动力学导论[M]. 戴干策, 等译. 上海: 华东化工学院出版社, 1992. 186~ 199; 222~ 224.
- [7] 姜恩承, 等. 电化学测井理论研究及其应用的新进展(上)[J]. 测井技术, 1999, 23(3): 258~ 263.