

DOI: 10.11779/CJGE202004016

基于凝胶分形模型膨润土侵蚀质量的计算方法

徐永福^{1, 2}

(1. 上海交通大学土木工程系, 上海 200030; 2. 皖江工学院, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 地下水沿围岩裂隙对高放废物地质处置库膨润土缓冲/回填层产生侵蚀作用, 膨润土的侵蚀质量与地下水流量密切相关。不同于砂粒, 膨润土以凝胶形式赋存于地下水中, 形成悬浊液。膨润土凝胶具有分形结构, 基于膨润土凝胶的分形结构, 导出膨润土的侵蚀质量(m_s)与地下水流量(V_w)的理论关系, 表示为 $m_s = \beta V_w^\alpha$, 指数 α 表示为膨润土凝胶分维(D)的函数, $\alpha = D/(6-D)$ 。采用Börgesson等和Suzuki等对MX-80膨润土的侵蚀试验结果, 验证膨润土的侵蚀质量与地下水流量的理论关系。膨润土凝胶的分维根据Svensson等的X-射线小角度衍射结果计算, 膨润土在不同浓度NaCl溶液中的侵蚀质量与盐溶液流量的关系都符合基于膨润土凝胶分形模型的理论关系。

关键词: 膨润土; 侵蚀质量; 流量; 凝胶; 分维

中图分类号: TU471

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2020)04-0731-06

作者简介: 徐永福(1967—), 男, 江苏泰兴人, 博士, 教授, 从事分形介质力学、非饱和(特殊)土力学和地基处理的研究。E-mail: yongfuxu@sjtu.edu.cn。

Calculation of erosion mass of bentonite based on fractal model for colloids

XU Yong-fu^{1, 2}

(1. Department of Civil Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2. Wanjiang Institute of Technology, Maanshan 243000, China)

Abstract: The water inflow into the deposition holes and tunnels in a repository will mainly take place through fractures in the rock and will lead to that the buffer and backfill will be wetted and eroded. If the counter pressure and strength of the buffer or backfill are insufficiently high, piping erosion will take place. An erosion model to estimate the erosion mass (m_s) of bentonite buffer in saline solution for a certain water inflow rate during a certain time based on the fractal model for bentonite colloids is proposed as $m_s = \beta V_w^\alpha$, in terms of a power law, V_w is the accumulated volume of water flow. The exponent parameter (α) is related to the fractal dimension (D) of bentonite colloids as $\alpha = D/(6-D)$. The relationship between the erosion mass (m_s) and the accumulated volume of water flow (V_w) is verified by the experiments of MX-80 bentonite piping erosion in NaCl solutions by Börgesson et al and Suzuki et al. The fractal dimension (D) of bentonite colloids is calculated according to the small-angle X-ray scattering (SAXS) of MX-80 bentonite by Svensson & Hansen (2013).

Key words: bentonite; erosion mass; accumulated volume of water flow; colloid; fractal dimension

0 引言

膨润土缓冲/回填层是高放废物深层地质处置的主要组成部分^[1-8]。膨润土缓冲/回填层面临一个关键问题就是, 膨润土缓冲/回填层遇到围岩裂隙水产生侵蚀, 膨润土以凝胶形式剥离膨润土缓冲/回填层表面, 如图1所示^[9-11]。膨润土因溶蚀导致的质量流失会引起缓冲/回填层的密实度降低, 表现为膨胀压力衰减, 如图2所示, 影响膨润土缓冲/回填层对放射性核素的屏蔽效果^[12]。膨润土的膨胀力是衡量缓冲/回填层屏蔽效果的重要指标, 当膨润土的膨胀力小于1.0 MPa, 缓冲/回填层丧失屏蔽能力^[13-14]。

基于膨润土侵蚀的严重性, 对膨润土侵蚀的研究

越来越受到重视^[15]。管蚀试验(pinhole erosion test)常被用来测量膨润土侵蚀质量。管蚀试验通过在膨润土试样中预留裂隙, 让高压水流过裂隙, 对膨润土产生侵蚀^[8, 16-19]。在膨润土的管蚀试验中发现^[16]: 对于密度为2.0 g/cm³、含水率为17%的膨润土试样, 在流量控制试验中, 当流速>0.001 L/min时, 渗流不出现堵塞现象; 在压力控制试验中, 当压力>4 kPa时, 渗流不出现堵塞现象。膨润土的侵蚀质量(m_b)与流水体积或质量(V_w)满足: $m_b = \beta V_w^\alpha$, 式中 $\alpha < 1.0$ ^[16-19]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41630633, 41877211); 安徽省自然科学基金项目(1808085MD106)

收稿日期: 2019-05-20

膨润土侵蚀质量与流水体积呈幂函数相关关系,与无黏性土的侵蚀现象不同,无黏性土的侵蚀质量与流水体积呈线性关系。侵蚀规律不同是由膨润土凝胶的结构特性引起的^[20]。在水溶液中,黏土颗粒之间存在长距离强吸附作用,颗粒间的吸附作用导致黏土颗粒在水溶液中形成黏土凝胶(colloid),具有自相似结构,可以用分形模型描述^[21-22]。凝胶团粒中的黏土固体质量 $m(r)$ 与团粒半径 r 的关系满足: $m(r) \propto r^D$, Xu 等^[23]根据 Kunigel V1 膨润土的膨胀试验结果,得到 Kunigel V1 膨润土凝胶的分维为 2.22。X 射线小角度衍射法(SAXS)被广泛用于研究凝胶团粒结构,确定凝胶团粒的分维^[21, 24]。当衍射矢量 Q 介于 $1/r_a \sim 1/r_p$ (r_a 是团粒半径, r_p 是颗粒半径),衍射强度与衍射矢量的关系为(Schaefer 等, Sinkó 等): $I(Q) \propto Q^{-D}$, 式中 $I(Q)$ 是衍射强度, Q 是衍射矢量, $Q = \pi \sin(\theta/2)/\lambda$, θ 是衍射角度, λ 是波长, D 是凝胶团粒的分维^[21, 25]。Woignier 等^[26]采用 X 射线小角度衍射法测量硅质凝胶的分维为 2.2~2.4。Courten 等^[27]给出硅质凝胶的分维为 2.4。Zhou 等^[28]给出硅质凝胶的分维 2.3~2.6。已有的研究成果表明:膨润土凝胶具有分形结构,膨润土凝胶的分维介于 0~3.0^[20, 29]。本文基于膨润土凝胶的分形模型,导出膨润土侵蚀质量与渗流水体积(质量)的幂函数关系,幂函数的指数表示为膨润土凝胶分维的显函数。

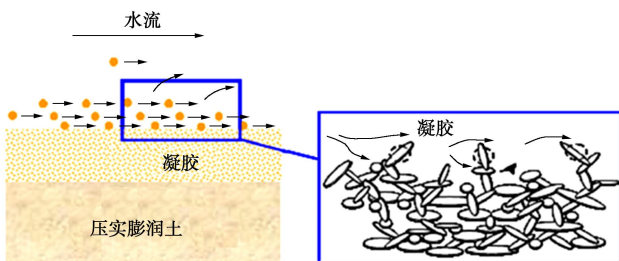


图1 膨润土侵蚀迁移示意图^[8]

Fig. 1 Schematic illustration for the processes of bentonite erosion^[8]

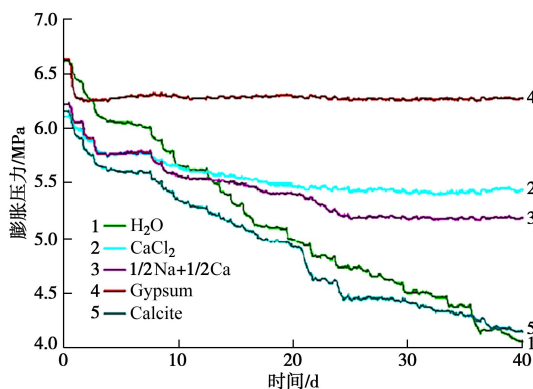


图2 膨润土侵蚀引起膨胀力衰减现象^[11]

Fig. 2 Reduction of expansive pressure due to bentonite erosion

1 膨润土凝胶的分维

膨润土遇到水溶液,产生水化作用。由于黏土表面带电荷,颗粒间存在电荷吸附作用力和长程黏结力,形成絮状的凝胶团粒,具有自相似的分形结构^[30]。

Krone^[31]给出了分形凝胶的嵌套结构示意图,如图3所示。颗粒在电荷的吸附力和黏结力作用下,形成1级团粒;1级团粒在黏结力和吸附力作用下,构成2级团粒。以此类推,形成更大粒径的3级团粒、4级团粒。假设各级团粒的孔隙比相同,凝胶的颗粒数和凝胶粒径的关系为^[1, 11, 20, 29]:

$$N = \frac{cd_c^D}{f_c \rho_p d_p^3} d_p^{-D}, \quad (1)$$

式中, N 为颗粒数, c 为凝胶的浓度 (kg/m^3), f_c 为形状因子,对于球状凝胶, $f_c = \pi/6$, ρ_p 为颗粒的密度, d_p 为颗粒的粒径, d_c 为凝胶的粒径, D 为凝胶的分维。球状凝胶的固体体积率定义为 $\phi_s = d_c^3 / (Nd_p^3)$, 凝胶的固体体积率表示为

$$\phi_s = \frac{c}{f_c \rho_p} \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^{D-3}, \quad (2)$$

式中, ϕ_s 为凝胶的固体体积率。凝胶的密度是固体颗粒的密度与水的密度的加权平均值, $\rho_c = \phi_s \rho_p + (1 - \phi_s) \rho_w$, 凝胶的有效密度 ($\rho_c - \rho_w$) 表示为

$$\frac{\rho_c - \rho_w}{\rho_p - \rho_w} = \frac{c}{f_c \rho_p} \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^{D-3}, \quad (3)$$

式中, ρ_c 为膨润土凝胶的密度, ρ_w 为水的密度。

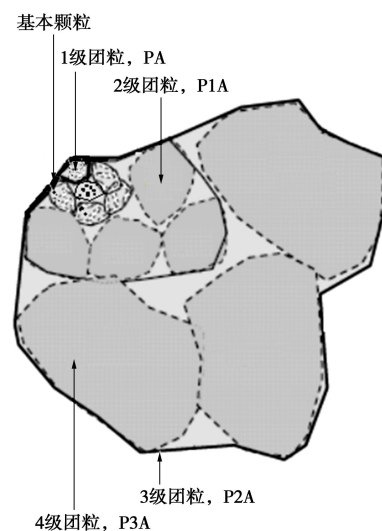


图3 膨润土凝胶的分形结构示意图^[31]

Fig. 3 Schematic illustration of fractal bentonite colloids

X 射线小角度衍射 (small-angle X-ray scattering,

简称为 SAXS) 是测量凝胶结构分维的最常用方法, 根据 Rayleigh-Gans-Debye 准则, 分型结构的 X 射线小角衍射的散射强度 (I) 与散射矢量的幅值 (Q) 满足幂函数关系^[21, 32-33]:

$$I(Q) \propto Q^{-D} \quad , \quad (4)$$

式中, Q 是散射矢量, $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$, θ 是散射角, λ 是波长。散射强度与散射矢量的幅值的关系 (式 (4)) 的适用条件是^[25, 32]: $2/d_c < Q < 2/d_p$, 这里的 d_c 和 d_p 分别为粒子和团粒的直径。

Svensson 等^[32]采用 X 射线小角度衍射测量了 MX-80 凝胶结构的分维, X 射线的波长为 1.099 Å 级, 散射角介于 0~46°, 试验温度为 20℃。样品检测器的间距为 1643 mm, 空气从系统中排出, 避免 X 射线产生空气散射。在不同溶液类型中 MX-80 膨润土凝胶的 X 射线小角度衍射试验结果表示在图 4 中。根据图中直线段的斜率, 由式 (4) 可以计算膨润土的表面分维。根据图 4 中的直线斜率, 在纯水、1% NaCl 溶液和 3.5% NaCl 溶液中, MX-80 膨润土凝胶的分维, 分别为 2.92, 2.29 和 1.81。MX-80 膨润土凝胶的分维随着盐离子浓度增加而减小。

典型黏土凝胶的分维列于表 1 中, 黏土凝胶的分维基本介于 1.0~3.0, 表面黏土凝胶。

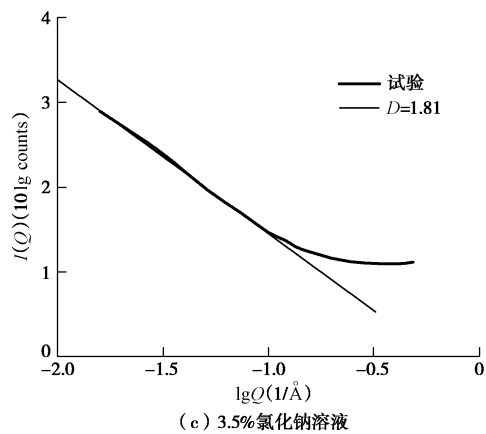
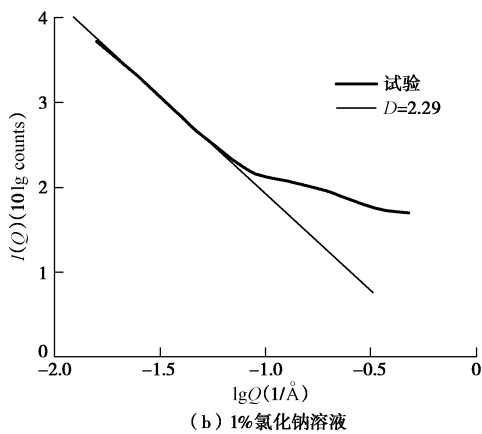
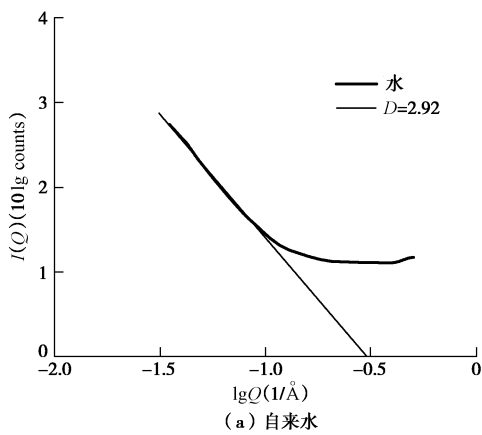


图 4 MX-80 膨润土凝胶的分维^[32]

Fig. 4 Fractal dimension of MX-80 bentonite colloids^[32]

表 1 典型黏土凝胶的分维

Table 1 Fractal dimension of clay colloids

材料	性状	测试方法	<i>D</i>	文献
Kunigel V1 膨润土		膨胀变形试验	2.15	[23]
MX-80 膨润土	蒸馏水	X 射线小角度衍射	2.92	[32]
	1% NaCl 溶液		2.29	
	2% NaCl 溶液		2.09	
	3.5% NaCl 溶液		1.81	
膨润土	粒径 0.6 μm	沉淀试验	2.13	[33]
高岭石	粒径 2.0 μm		2.35	
磷酸酯	粒径 12.0 μm		2.21	
钻孔泥浆	粒径 6 μm		1.52	[34]
			-1.5	
硅粉			9	[35]
			1.75	

2 膨润土的侵蚀质量

膨润土侵蚀过程表示在图 1 中, 在侵蚀过程中, 形成膨润土凝胶, 并以凝胶形式迁移流失。膨润土的侵蚀质量就是凝胶中膨润土的质量 (m_b), 表示为

$$m_b = \frac{CV_w\rho_p}{1+w} \quad , \quad (5)$$

式中, C 为凝胶中的膨润土质量浓度, V_w 为水流体积, ρ_p 为膨润土颗粒密度, w 为用质量表示的含水率。

根据膨润土的分形结构特性, 凝胶的质量含水率和膨润土的质量浓度分别表示为

$$1+w = \frac{1}{\phi_s} = \frac{f_p}{f_s} \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^{3-D} \quad , \quad (6)$$

$$C = \frac{f_p\rho_p d_p^3 N_p}{V_c} = f_p \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^{D-3} \quad , \quad (7)$$

式中, V_c 为凝胶的体积。将式 (6), (7) 代入式 (5) 中得到

$$m_b = f_s \rho_p \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^{2D-6} V_w, \quad (8)$$

膨润土凝胶的质量与凝胶粒径的关系表示为

$$m_b = f_m \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^D, \quad (9)$$

式中, f_m 为凝胶的质量因子。根据式 (8) 和 (9), 得到膨润土侵蚀质量与流水体积的关系为

$$m_b = \beta V_w^\alpha, \quad (10)$$

式中, α 和 β 为常数。 $\beta = \rho_p f_s / f_m$ 。参数 α 只与凝胶的分维有关, 表示为

$$\alpha = \frac{D}{6-D}, \quad (11)$$

参数 β 可以根据试验数据计算得到, 计算公式为

$$\beta = \frac{\sum (m_{bi} / V_{wi}^\alpha)}{n}, \quad (12)$$

式中, i 表示第 i 个试验, V_{bi} 和 V_{wi} 为第 i 个试验的膨润土质量和流水体积, n 为试验总数。

为了验证根据膨润土凝胶的分形模型导出的侵蚀质量公式, 采用 Svensson 等^[32]由 X 射线衍射试验测得的 MX-80 膨润土凝胶的分维, 计算 MX-80 膨润土的侵蚀质量; 采用 Suzuki 等^[19]和 Börgesson 等^[16]的侵蚀试验数据验证侵蚀质量的计算结果。根据 MX-80 膨润土在纯水、1% NaCl 溶液和 3.5% NaCl 溶液的分维, 计算参数 α 分别为 0.95, 0.62 和 0.43。根据式 (12) 利用参数 α 可以计算出 β 的值。

根据式 (10) 利用 α 和 β 计算膨润土的侵蚀质量与流水体积的关系, 分别比较于图 5 和 6 中。在图 5 和 6 中, 流速分别为 1, 0.1, 0.01 L/min; 水流长度为 1 m; 溶液离子类型为 NaCl, 离子浓度分别为 0%, 1% 和 3.5%。从图 5 和 6 中看出: ①根据 Suzuki 等^[19]和 Börgesson 等^[16]的膨润土侵蚀试验, 膨润土的侵蚀质量 (m_b) 与流水体积 (V_w) 在双对数坐标上的斜率相同, 与由膨润土凝胶分维算出的 α 值一致, 与流水的流速、水流长度无关, 只与溶液的离子类型和离子浓度有关; ②式 (10) 中的 β 值与试验条件密切相关, 试验条件包括流水的流速、水流长度、溶液的离子类型和离子浓度。Suzuki 等^[19]试验中的试样是黏土球, 膨胀后的密度为 1.6 g/cm³, Börgesson 等^[16]试验中是击实试样, 密度为 2.0 g/cm³, 导致两个试样的 β 值不同。Suzuki 等^[19]和 Börgesson 等^[16]给出膨润土侵蚀质量的试验数据验证了根据膨润土凝胶的分形模型导出的侵蚀质量公式。

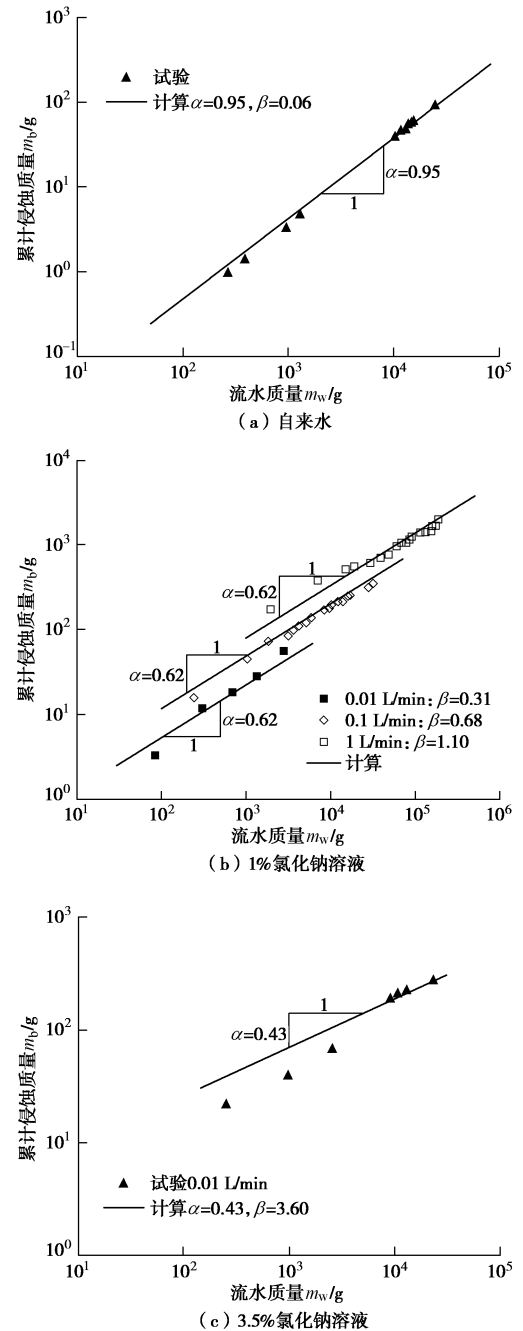
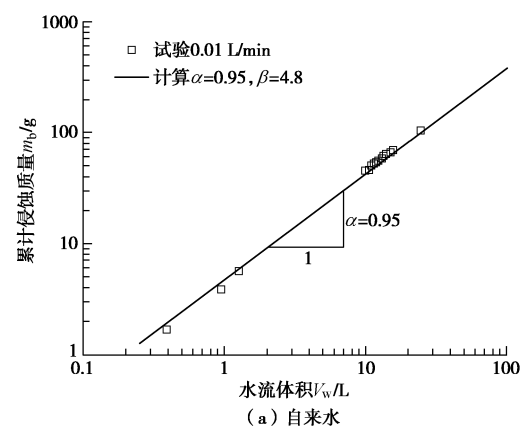
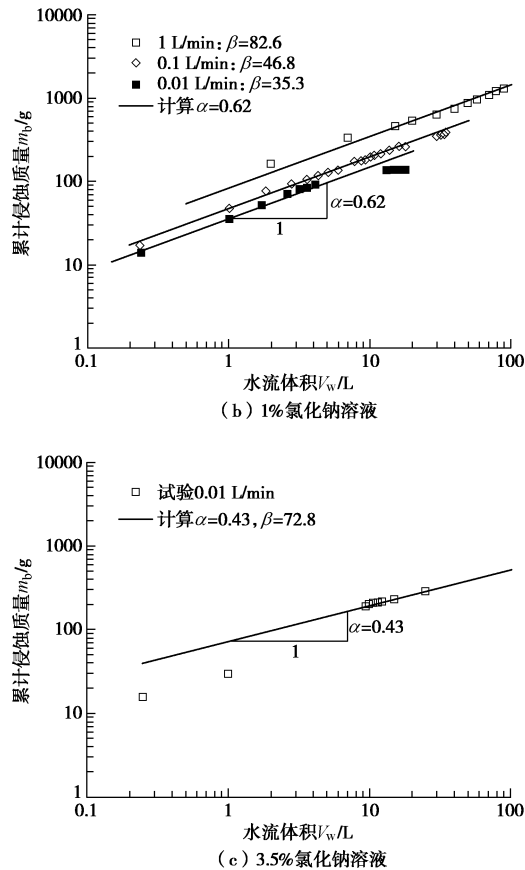


图 5 MX-80 膨润土侵蚀质量预测结果^[19]

Fig. 5 Prediction of MX-80 bentonite erosion mass^[19]



图6 MX-80 膨润土侵蚀质量预测结果^[16]Fig. 6 Prediction of MX-80 bentonite erosion mass^[16]

3 结 论

本文基于膨润土凝胶结构的分形模型, 导出了膨润土侵蚀质量与流水体积关系的计算公式, 提出了一种计算膨润土侵蚀质量的计算方法。得到以下 2 点主要结论:

(1) 膨润土与水侵蚀, 形成膨润土凝胶, 以凝胶形式侵蚀。膨润土凝胶结构的分维由 X 射线小角度衍射试验测量, MX-80 膨润土凝胶在纯水、1% NaCl 溶液、2% NaCl 溶液和 3.5% NaCl 溶液中的分维分别为 2.92, 2.29, 2.09 和 1.81。膨润土凝胶分维与流水的流速、水流长度无关, 只与溶液的离子类型和离子浓度有关

(2) 膨润土侵蚀质量与流水体积关系表示为幂函数, 幂函数的指数 α 值与膨润土凝胶分维存在理论关系; α 值与流水的流速、水流长度无关, 只与溶液的离子类型和离子浓度有关; 系数 β 值与流水的流速、水流长度、溶液的离子类型、离子浓度和试样密度有关。

参考文献:

[1] XU Y F, JIANG H, CHU F F, et al. Fractal model for surface

erosion of cohesive sediments[J]. Fractals, 2014, 22(3): 1440006.

[2] XU Y F. Peak shear strength of compacted GMZ bentonites in saline solution[J]. Eng Geol, 2019, 251: 93 - 99.

[3] 徐永福, 孙德安, 董 平. 膨润土及其与砂混合物的膨胀试验[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(3): 451 - 451. (XU Yong-fu, SUN De-an, DONG Ping. Swelling tests on bentonite and sand-bentonite mixture[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, 22(3): 451 - 451. (in Chinese))

[4] 叶为民, 黄 伟, 陈 宝, 等. 双电层理论与高庙子膨润土的体变特征[J]. 岩土力学, 2009, 30(7): 1899 - 1904. (YE Wei-min, HUANG Wei, CHEN Bao, et al. Diffuse double layer theory and volume change behavior of densely compacted Gaomiaozi bentonite[J]. Rock and Soil Mechanics, 2009, 30(7): 1899 - 1904. (in Chinese))

[5] 秦 冰, 陈正汉, 刘月妙, 等. 高庙子膨润土的胀缩变形特性及其影响因素[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(7): 1005 - 1010. (QIN Bing, CHEN Zheng-han, LIU Yue-miao, et al. Swelling-shrinkage behaviour of Gaomiaozi bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2008, 30(7): 1005 - 1010. (in Chinese))

[6] 孙德安, 张 龙. 盐溶液饱和和高庙子膨润土膨胀特性及预测[J]. 岩土力学, 2013, 34(10): 2790 - 2795. (SUN De-an, ZHANG Long. Swelling characteristics of Gaomiaozi bentonite saturated by salt solution and their prediction[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(10): 2790 - 2795. (in Chinese))

[7] 张虎元, 贾灵艳, 周 浪. 高效废物处置库的混合型缓冲回填材料压缩特性研究[J]. 岩土力学, 2013, 34(6): 1546 - 1552. (ZHANG Hu-yuan, JIA Ling-yan, ZHOU Lang. Compression behaviors of compacted bentonite-sand mixtures as buffer material for HLW disposal[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(6): 1546 - 1552. (in Chinese))

[8] BAIK M H, CHO W J, HAHN P S. Erosion of bentonite particles at the interface of a compacted bentonite and a fractured granite[J]. Eng Geol, 2007, 91: 229 - 239.

[9] XU Y F. Approach to the erosion threshold of cohesive sediments[J]. Ocean Engineering, 2019, 172: 183 - 190.

[10] XU Y F, GAO Z R, CHU F F, et al. Fractal model for erosion mass of bentonite colloids[J]. Environ Earth Sci, 2016, 75: 1330.

[11] XU Y F, LI X Y. Fractal approach to erosion threshold of bentonites[J]. Fractals, 2018, 26(2): 1840012.

- [12] BIRGERSSON M, BÖRGESSON L, HEDSTRÖM K, et al. Bentonite Erosion[R]. Stockholm, SKB TR-09-34, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 2009.
- [13] SKB. Detailed Program for Research and Development 1999-2004[R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1998.
- [14] POSIVA Oy. TKS-2009 Nuclear Waste Management at Olkiluoto and Loviisa Power Plants: Review of Current Status and Future Plans for 2010-2012[R]. 2010.
- [15] 徐永福. 高放废物地质处置库中膨润土的侵蚀机理和模型研究综述[J]. 地球科学进展, 2016, **32**(10): 1050 - 1061. (XU Yong-fu. Mechanisms and models for bentonite erosion used for geologic disposal of high level radioactive waste: a review[J]. Advances in Earth Science, 2017, **32**(10): 1050 - 1061. (in Chinese))
- [16] BÖRGESSON L, SANDÉN T. Piping and Erosion in Buffer and Backfill Materials[R]. Clay Technology AB, SKB R-06-80, Svensk Kärnbränslehantering AB, 2006.
- [17] JANSOON M. Laboratory Studies of Bentonite Erosion[R]. Report, Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, 2009.
- [18] SANE P, LAURILA T, OLIN M, et al. Current Status of Mechanical Erosion Studies of Bentonite Buffer[R]. POSIVA 2012-45, 2012.
- [19] SUZUKI K, ASANO H, YAGAG R. Experimental investigations of piping phenomena in bentonite-based buffer materials for an HLW repository[J]. Clay Miner, 2013, **48**: 363 - 382.
- [20] XU Y F, JIANG H, CHU F F, et al. Fractal model for surface erosion of cohesive sediments[J]. Fractals, 2014, **22**(3): 1440006.
- [21] SCHAEFER D W, MARTIN J E, WILTZIUS P, et al. Fractal geometry of colloidal aggregates[J]. Phys Rev Lett, 1984, **52**(26): 2371 - 2375.
- [22] FRANKS G V, ZHOU Y, YAN Y-D, et al. Effect of aggregate size on sediment bed rheological properties[J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, **6**: 4490 - 4498.
- [23] XU Y F, XIA X H. Fractal model for virgin compression of pure clays[J]. Mech Res Commun, 2006, **33**: 206 - 216.
- [24] AUBERT C, CANNELL D S. Restructuring of colloidal silica aggregates[J]. Phys Rev Lett, 1986, **56**: 738.
- [25] SINKÓ K, TORMA V, KOVÁCS A. SAXS investigation of porous nanostructures[J]. J of Non-Crystalline Solids, 2008, **354**: 5466 - 5474.
- [26] WOIGNIER T, PHALIPPOU J, VACHER R, et al. Different kinds of fractal structures in silica aerogels[J]. J of Non-Crystalline Solids, 1990, **121**: 198 - 201.
- [27] COURTENS E, VACHER R. Porous silica[M]// THORPE M F, MITKOVA M I. Amorphous Insulators and Semiconductors, NATO ASI Series, 3 High Technology, Kluwer Academic Publishers, 1997: 255 - 288.
- [28] ZHOU Y, FRANKS G V. Flocculation mechanism induced by cationic polymers investigated by light scattering[J]. Langmuir, 2006, **22**: 6775 - 6786.
- [29] XI Y, CHEN J J, XU Y F, et al. Yield stress of fractal aggregates[J]. Fractals, 2015, **23**(3): 1550028.
- [30] MEAKIN P. Fractal aggregates[J]. Advances in Colloid and Interface Sci, 1988, **28**: 249 - 331.
- [31] KRONE R B. A Study of Rheologic Properties of Estuarial Sediments[R]. U.S. Army Corps of Engineers Committee on Tidal Hydraulics Technical Bulletin No. 7, Vicksburg, MS, 1963.
- [32] SVENSSON P D, HANSEN S. Combined salt and temperature impact on monmorillonite hydration[J]. Clays and Clay Minerals, 2013, **61**(4): 328 - 341.
- [33] KLIMPEL R C, HOGG R. Evaluation of floc structures[J]. Colloids and Surf, 1991, **55**: 279 - 288.
- [34] HUANG H. Porosity-size relationship of drilling mud flocs: fractal structure[J]. Clays and Clay Minerals, 1993, **41**: 373 - 379.
- [35] SCHAEFER D W, MARTIN J E, WILTZIUS P, et al. Fractal geometry of colloidal aggregates[J]. Phys Rev Lett, 1984, **52**: 2371 - 2374.