

DOI: 10.11779/CJGE20220821

温度和盐/碱作用下膨润土-砂-石墨缓冲材料膨胀力性能演化

刘晓燕^{1,3,4}, 刘路路^{2,3,4}, 蔡国军^{*3,4}, 刘松玉⁴

(1. 中国矿业大学力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学深部岩土力学与地下工程国家重点试验, 江苏 徐州 221116;
3. 安徽建筑大学土木工程学院, 安徽 合肥 230601; 4. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 211189)

摘要: 缓冲材料是核废料等高放废物地质处置库的最后一道工程屏障, 要想科学合理地评估缓冲材料的实际工作性能, 需对温度场和化学场作用下非饱和缓冲材料的膨胀特性有清晰的认识。以膨润土-砂-石墨缓冲材料(BSG)为研究对象, 基于自主研发的膨胀力试验装置, 系统研究了温度、化学溶液对BSG混合物的膨胀力的影响。结果表明: 高温和化学溶液降低膨胀力。阳离子类型的影响通过其化学活性的差异来解释。 Ca^{2+} 离子具有比 Na^+ 离子更高的交换容量。温度对膨胀力的影响超过了阳离子类型, 在室温条件下, 加入 CaCl_2 溶液的BSG混合物的膨胀力高于加入 NaCl 溶液的, 而高温下规律则相反。随着 NaOH 溶液pH值的增加, 膨胀力减小。在较高的温度下, 下降速率取决于 NaOH 溶液pH值。高浓度的 OH^- 有利于双层膨胀和土体结构重排, 不同浓度的 NaOH 溶液对膨胀力的影响表现为 Na^+ 和 OH^- 的相互作用。土体结构重新排列引起的双层膨胀力的增加和膨胀力的降低分别由双层厚度的减小和蒙脱石和硅酸盐矿物的溶解控制。

关键词: 膨润土-砂-石墨混合物; 膨胀力; 温度; 盐溶液; 碱溶液

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)12-2463-09

作者简介: 刘晓燕(1990—), 女, 山东潍坊人, 讲师, 博士后, 主要从事非饱和土工程性质与能源岩土工程等方面的研究工作。E-mail: happyliuxiaoyan@163.com。

Evolution of swelling pressure properties of bentonite-sand-graphite buffer materials under action of temperature and salt/alkali

LIU Xiaoyan^{1,3,4}, LIU Lulu^{2,3,4}, CAI Guojun^{3,4}, LIU Songyu⁴

(1. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
3. School of Civil Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 4. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The buffer materials are the last engineering barrier for the repository of high-level radioactive wastes. It is necessary to have a deep understanding of the swelling characteristics of unsaturated buffer materials under the action of temperature and chemical fields. The bentonite-sand-graphite (BSG) buffer materials are taken as the research object. Based on the self-developed swelling pressure test devices, the influences of temperature and chemical solution on the swelling pressure of the BSG mixture are systematically studied. The results show that the high temperature and chemical solution reduce the swelling pressure. The influences of cation type are explained by the difference of its chemical activity. Ca^{2+} has higher exchange capacity than Na^+ . The influences of temperature on the swelling pressure are more than those of cation type. At room temperature, the swelling pressure of the BSG mixture with CaCl_2 solution is higher than that with NaCl solution, while the rule is opposite at high temperature. The swelling pressure decreases with the increase of pH value of NaOH solution. At higher temperatures, the rate of decline depends on the pH of the NaOH solution. High OH^- concentration is conducive to double-layer swelling and rearrangement of soil structure. The influences of NaOH solution with different concentrations on the swelling pressure are shown by the interaction of Na^+ and OH^- . The increase and decrease of the double-layer swelling pressure caused by the rearrangement of soil structure are

基金项目: 国家杰出青年基金项目(42225206); 国家自然科学基金项目(42207180, 42302320); 江苏省卓越博士后计划(2022ZB526); 中国博士后科学基金面上项目(2022M723383, 2023M733746); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20221136)

收稿日期: 2022-06-30

*通信作者(E-mail: focuscui@163.com)

controlled by the decrease of the double-layer thickness and the dissolution of montmorillonite and silicate minerals, respectively.

Key words: bentonite-sand-graphite mixture; swelling pressure; temperature; salt solution; alkali solution

0 引言

高放废物深部地质处置库是基于天然屏障(容矿岩)和工程屏障构成的多屏障体系。工程屏障是通过在围岩与废物罐间填充缓冲材料,使其在膨胀过程中,填充介质间的空隙,形成一个密封的环境,从而有效地限制放射性核素的迁移^[1-2]。因此缓冲材料需满足在膨胀过程中不仅要填充空隙,又要保证产生的膨胀力,对废物罐和围岩不会产生破坏(膨胀力要求)^[2-3]。由于纯膨润土导热系数低,处置库中放射性物质衰变产生的热量聚集,导致处置库内的温度过高(超过100℃),从而对处置库的稳定性和功能性产生威胁。此外,纯膨润土具有很高的塑性,在水土搅拌过程中容易结块,导致膨润土润湿不均匀,影响缓冲材料的密封性能。

世界各国开展了大量向膨润土中添加石英砂、花岗岩岩屑、石墨和沸石等的研究用以提高膨润土-基缓冲材料的传热、压实以及密封性能的研究^[2]。其中,瑞士在膨润土中加入5%的石英砂;美国向MX-80膨润土添加的石英砂比例为10%~15%;加拿大选用膨润土和砂各占50%;比利时是向膨润土中添加35%的石英砂和5%的石墨^[2,4]。笔者在满足高放废物处置库中人工屏障的工程性能要求,基于前期研究结果,提出一种膨润土-砂-石墨(BSG)混合物作为工程屏障的缓冲材料^[5-7]。

在深部地质处置系统中,温度升高导致的水蒸气迁移会加速缓冲材料从非饱和状态向饱和状态的转变。缓冲材料会与主岩渗入的孔隙水发生水合,对围岩施加额外压力^[8]。同时,膨润土与含有化学成分的地下水发生反应^[9-11]。这会影响膨润土的物理化学性质,如矿物组成和膨胀能力等。目前已有文献报道表明,孔隙流体含盐量能够显著降低膨润土-基混合物的膨胀性能^[9];热-化学作用对蒙脱石水合反映具有显著影响^[12]。因此,有必要对BSG混合物的膨胀特性进行研究,以评价处置库的长期性能。

膨润土-砂混合物因其内部黏土颗粒-砂颗粒-黏土颗粒的相互作用,表现出不同于纯膨润土的微观结构和膨胀性质的改变。同样,温度和化学溶液作用下膨润土-石墨混合物也将具有与膨润土-砂以及纯膨润土不同的膨胀特性。然而,有关BSG混合物作为高放废物处置库缓冲材料的膨胀性能研究较少,因此采用自主研发的膨胀力装置对不同温度、不同化学溶液下

的BSG混合物的膨胀力进行了系统的研究。详细分析了温度和溶液化学成分等对BSG混合物膨胀力的影响,从机理上阐明了产生上述变化的原因及BSG混合物的膨胀特性。

1 试验方案

1.1 试验材料

基于前期研究^[5-7],本研究BSG混合物中钠基膨润土、石英砂和石墨的质量配比为85%:10%:5%,初始含水率为15%。BSG混合物中钠基膨润土的物理特性:塑限=35.2%,液限=241%,塑性指数=205.8,相对质量密度=2.71,pH=8.9~10。钠基膨润土的矿物组成:蒙脱石含量为69.76%,石英含量为11.7%^[4-6]。石墨选取最大石墨目数(M_N)为100目(相当于 $M_N=150\mu\text{m}$),相对质量密度为2.23,碳含量为98.5%的工业纯鳞片石墨粉。所选石英砂是一种 $\text{SiO}_2>96\%$ 的天然的连云港石英砂(中砂),相对质量密度为2.65,其物理特性见表1^[4]。膨润土、石英砂和石墨的颗粒分布如图1所示。

表1 石英砂的物理特性

Table 1 Physical parameters of sand

土体基本性质	数值
限制粒径 D_{60}/mm	0.37
中值粒径 D_{50}/mm	0.35
有效粒径 D_{10}/mm	0.31
不均匀系数 C_u	1.12
曲率系数 C_c	0.95
密度 $\rho /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.40
$\rho_{\text{dmax}} /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.69
$\rho_{\text{dmin}} /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.35

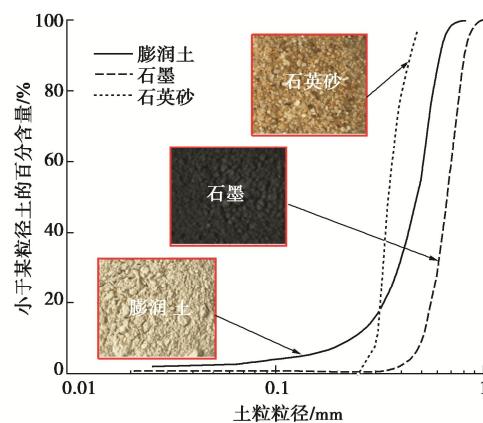


图1 膨润土、石英砂和石墨的粒度分布

Fig. 1 Grain-size distribution curves of bentonite, quartz sand and graphite

试验用的 NaOH, NaCl 和 CaCl₂ 化学试剂均为分析级, 纯度分别为 99% 以上。分别用 NaCl, CaCl₂ 试剂和去离子水配置模拟盐水溶液, 用 NaOH 试剂和去离子水配置模拟的高碱性溶液。为了模拟地下水化学成分对 BSG 混合物的膨胀特性的影响, 分别利用不同浓度 (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mol/L) 的 NaCl 和 CaCl₂ 盐溶液及 pH 值分别为 8, 10, 12, 14 的 4 种 NaOH 溶液来研究溶液化学成分对 BSG 混合物膨胀特性的影响。

1.2 试验装置

膨胀力试验装置如图 2 所示。主要包括水槽、透明保温装置、温度控制器、加热棒、盛放液体的容器、压力传感器、蠕动泵、千分表、数据采集系统、液压千斤顶、液压千斤顶控制器、耐腐蚀圆筒 (耐腐蚀, 内径 40 mm × 高 50 mm, 设计用于容纳直径为 40 mm、高度为 10 mm 的试样)、两个多孔石和一个刚性活塞; 在刚性活塞上安装了两个千分表 (其测量范围为 0~25.400 mm, 精度为 0.001 mm) 用以监测膨胀力测试是在恒体积装置内进行的, 并未发生位移变化。温度控制采用精度为 ±0.1 °C 的油浴系统, 利用加热棒对水槽内的导热油加热并通过温度控制器控制温度。数据采集系统可采集压力传感器的数据, 用以记录式样的膨胀力。

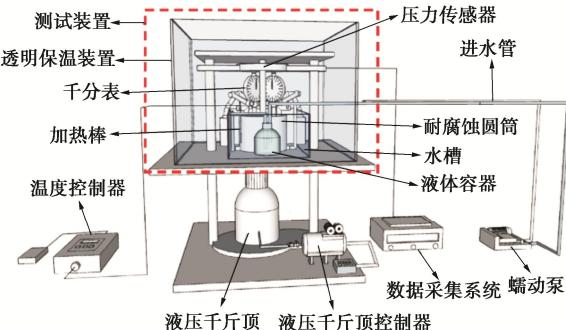


图 2 膨胀力实验装置

Fig. 2 Test devices for swelling pressure

1.3 测试步骤

钠基膨润土、石英砂和石墨在 105°C 恒温下烘干后冷却至环境温度。根据下式, 将膨润土、石英砂和石墨混合均匀^[4-6]:

$$R_B = \frac{m_B}{m_S + m_B + m_G} \quad (1)$$

式中: R_B 为混合物中膨润土的含量; m_S , m_B , m_G 分别为砂、膨润土和石墨的质量。

在 pH 测定中去离子水的 pH=7, 所以通常认为去离子水是中性的。首先称量膨润土、石英砂和石墨, 并用装有去离子水的喷雾器将其加湿至预定含水率

(混合物总干质量的 15%)。然后, 根据预定初始干密度 1.70 g/cm³, 以及圆柱形模具的体积 (半径和高度分别为 20, 10 mm)。将 BSG 混合物块倒入圆柱形模具中并静态压实, 以获得预定的干密度^[4]。

首先, 将一压实到目标干密度的 BSG 试样放到耐腐蚀圆筒中。利用液压升降仪将测试装置升高使得测试装置的刚性活塞与压力传感器完全接触用以监测 BSG 混合物膨胀力随时间的变化。将千分表与测试装置的刚性活塞完全接触并将读数全部归零, 用以监测 BSG 混合物监测膨胀力测试是在恒体积装置内进行的 (图 2)。加载 0.1 MPa (即上覆铁板的自重) 的恒定垂直压力, 在膨胀力稳定后, 使用蠕动泵以 10.0 ml/min 的速度将去离子水/化学溶液从测试装置下方注入试样中。数据记录器每 30 min 记录一次压实膨润土饱和过程中膨胀力在不同温度 (25, 40, 60, 80°C) 及不同溶液 (去离子水, NaCl, CaCl₂, NaOH 溶液) 的变化。当膨胀力保持恒定达到 72 h, 则认为试样膨胀已完全完成。

在环境温度 25°C 下对 BSG 混合物试样开展不同溶液中的膨胀力试验。分别使用不同浓度 (0.5, 1.0, 2.0, 3 mol/L) 的 NaCl 和 CaCl₂ 盐溶液, pH 值分别为 8, 10, 12, 14 的 4 种 NaOH 溶液以及去离子水对压实体试样开展膨胀力试验。

2 温度和盐/碱作用影响分析

2.1 化学溶液

(1) 盐溶液

图 3 给出了 BSG 混合物经不同溶液饱和后膨胀力随时间的演化规律。从图 3 (a) 可以看出, 饱和在去离子水中试样的膨胀力演化曲线呈现典型的“双峰”形状。BSG 混合物的膨胀力时程曲线可分为 3 个变化阶段: ①第一阶段即入渗初期, 膨胀力迅速增大, 达到第一峰值; ②第二阶段即膨胀力下降阶段, 此阶段一直持续到试样达到最大饱和值; ③第三阶段, 即当试样完全饱和, 膨胀力再次增加并逐渐趋于恒定值。而饱和在 NaCl 溶液中的试样膨胀力演化曲线呈现“单峰”形状。在初始阶段膨胀力随时间快速增加并迅速达到高峰; 第二阶段即膨胀力下降并慢慢趋于恒定值。由于 Na⁺ 对双电层膨胀的抑制作用, 试样达到最大膨胀力后时程曲线有一段稳定期, 而后膨胀力降低并慢慢趋于稳定, 最终达到一个较低的值。此外, 经 NaCl 溶液饱和的试样最大膨胀力均小于去离子水的, 且膨胀力达到平衡需要的时间随着 NaCl 溶液浓度的增加而减少。

从图 3 (b) 可看出, 饱和在低浓度 CaCl₂ 溶液中

BSG试样的膨胀力演化曲线呈“双峰”型。膨胀力在初始阶段呈增加趋势，并迅速达到第一个峰值，然后是膨胀力下降阶段，最后膨胀力再次增加，并达到其最终稳态值（第二个峰值）。这与 Villar 等^[8]的研究结果一致。对于 BSG 混合物，当 CaCl_2 溶液浓度超过 2.0 mol/L 时，膨胀力的“双峰”曲线逐渐变为“单峰”曲线。

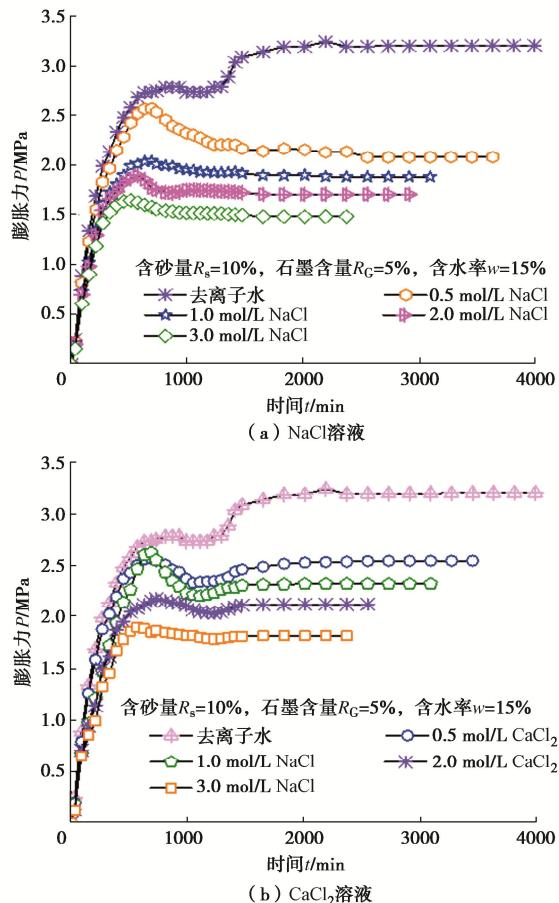


图3 不同盐溶液浓度条件下 BSG 混合物膨胀力变化

Fig. 3 Variation of swelling pressure of BSG mixture under different salt solution concentrations

(2) 碱溶液

图4给出了BSG混合物与不同pH值NaOH溶液饱和时膨胀力演变曲线。可以看出，BSG混合物的膨胀力时程曲线呈现典型的“双峰”形状。以pH=10的NaOH溶液接触的试样为例，BSG混合物的膨胀时程曲线可分为3个阶段：①第一阶段对应0~630 min，试样的膨胀时程曲线迅速上升并达到第一个峰值，为晶层膨胀阶段；②第二阶段对应在630~1000 min，膨胀力出现中间阶段的下降，为准晶体的破碎阶段；③第三阶段对应在1000 min后，膨胀力再次增加并达到第二个峰值，并逐渐趋于稳定，对应双电层膨胀阶段和微观结构重新分布^[13]。BSG混合物在NaOH溶液中其膨胀力随时间的演化曲线呈“双峰”结构。然而，这

种“双峰”特征随着pH的升高而逐渐减弱，同时膨胀力降低。

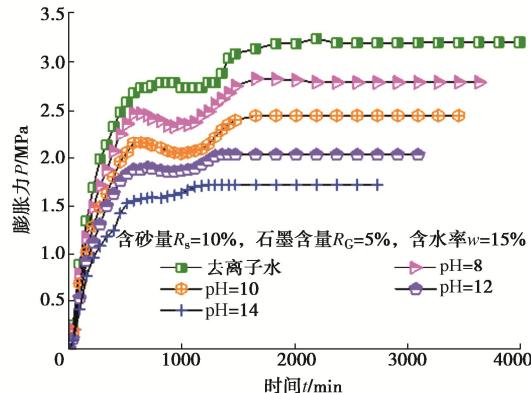


图4 不同pH值NaOH溶液下 BSG 混合物膨胀力的变化

Fig. 4 Variation of swelling pressure of BSG mixture under NaOH solution with different pH

图5展示了不同pH值的NaOH溶液对BSG混合物最大膨胀力的影响。可以看出，BSG混合物最大膨胀力随着NaOH溶液pH值的增加而减小。对于浓度为1 mol/L的NaOH溶液，试样最大膨胀力相对于去离子水中的降低了1.488 MPa。这可能是BSG混合物与NaOH溶液接触后蒙脱石含量降低。随着NaOH溶液pH值的增加，其含量继续降低。Bauer^[14]研究了Ibeco北极洲蒙脱石与KOH溶液接触后，峰值强度大大减弱。

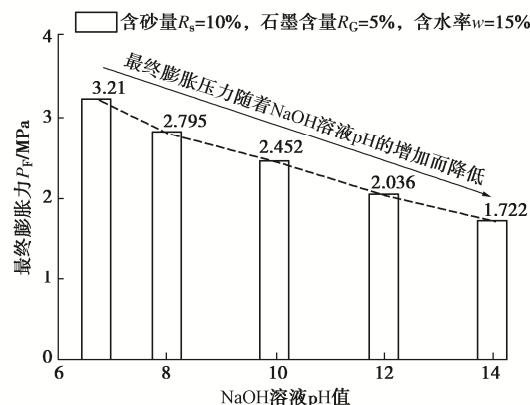


图5 NaOH 溶液 pH 值对 BSG 混合物最大膨胀力的影响

Fig. 5 Influences of pH value of NaOH solution on maximum swelling pressure of BSG mixture

2.2 温度作用

图6给出了BSG试样的膨胀力-时间演变曲线。对于给定（不高于80°C）的试验温度，膨胀力在渗透开始时迅速增加，达到第一个峰值，随后是膨胀力降低的中间阶段。当试样达到完全饱和时，膨胀力增加到一个恒定值，即当前温度下试样的最终膨胀力。随着试验温度升高，试样的膨胀力达到平衡所需的时间越短。这与Ye等^[15]研究的压实GMZ01膨润土的膨胀

力试验结果一致。此外, 对于试验温度高于80℃, 膨胀力随时间的变化曲线仅出现“单峰”现象。这表明温度升高会阻碍膨胀力的发展。

图7给出了BSG混合物膨胀力-温度变化规律柱状图。可以看出, BSG试样的膨胀力随温度升高而增加。在25, 40, 60, 80℃时BSG试样的最大膨胀力分别为3.21, 3.686, 4.321, 4.838 MPa, 相比25℃分别增加0, 0.476, 1.111, 1.628 MPa。这说明随温度的增加水黏度的降低, 而渗透率增加有助于膨胀力增加。这与Bag^[16]研究印度膨润土在不同温度下的膨胀力的试验规律相同。

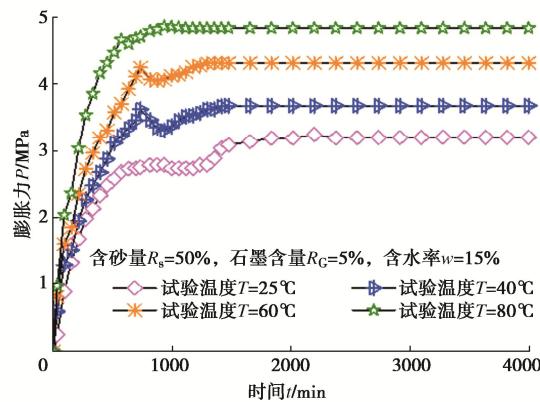


图6 BSG混合物膨胀力-温度演化曲线

Fig. 6 Evolution curves of swelling pressure-temperature of BSG mixture

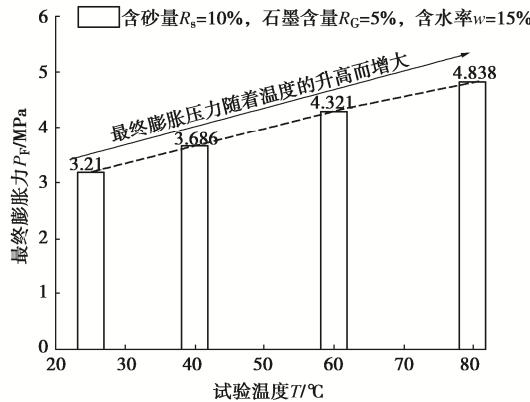


图7 BSG混合物最大膨胀力-温度变化规律

Fig. 7 Variation of maximum swelling pressure of BSG mixture under temperature

2.3 温度和盐/碱共同作用

(1) 温度和盐溶液

图8给出了温度-盐溶液作用下BSG混合物膨胀力变化曲线。可以看出, 试样膨胀力达到平衡的时间随试验温度的增加而减少, 最大膨胀力值也减小。此外, 温度越高, 试样达到第一个峰值所需的时间越短, 即在80℃下饱和的试样比在25℃下的更早达到膨胀力的第一个峰值。这是由于在最初相对较短的时间内,

BSG混合物膨胀仍以水合作用为主。随着温度升高, 水的运动黏度降低, 紧密吸附的集聚体内水变为自由的集合体间水, 密实条件下水分无法排除, 孔隙水压力增加导致膨胀力增加。此后进入扩散双电层膨胀阶段, 扩散双电层厚度与溶液浓度的平方根成反比。较高浓度的盐溶液将导致扩散双电层厚度减小, 从而减少黏土颗粒之间的排斥力, 导致膨润土缓冲材料的膨胀性能降低。因此, 溶液浓度越高, BSG混合物最终膨胀力越小。

以图8(a)为例, 对于用浓度为3 mol/L的NaCl溶液饱和的试样, 温度从25℃增加到80℃, 膨胀力达到平衡的时间从1650 min减小到1050 min, 最大膨胀力从1.485 MPa减小到0.971 MPa, 膨胀力降低了34.61%。而对于用浓度为3 mol/L的CaCl₂溶液饱和的试样(8(b)), 随着温度从25℃增加到80℃, 膨胀力达到平衡的时间从1830 min减小到1170 min, 最大膨胀力从1.819 MPa减小到0.766 MPa, 膨胀力降低了57.89%。这说明高温加剧了Na⁺和Ca²⁺对BSG混合物试样膨胀的抑制作用, 高温下Ca²⁺对BSG混合物试样膨胀的抑制作用要高于Na⁺的。

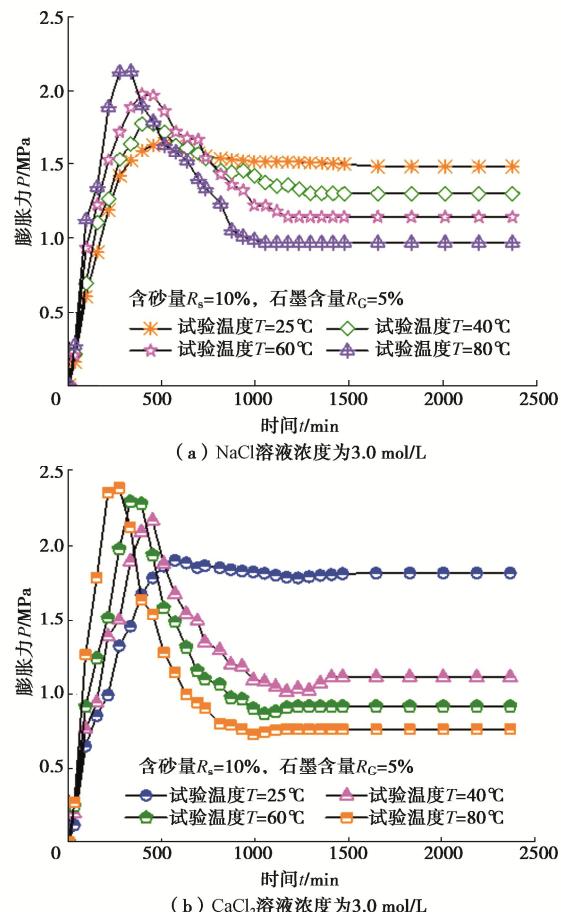


图8 温度-盐溶液共同作用下BSG混合物膨胀力变化

Fig. 8 Variation of swelling pressure of BSG mixture under combined action of temperature and salt solution

图 9 给出了温度-盐溶液作用下 BSG 混合物最大膨胀力变化曲线。可以看出, 最大膨胀力随溶液浓度增加呈下降趋势。此外, 在 25°C 时, 用 NaCl 溶液饱和的试样比用 CaCl₂ 溶液饱和的具有更低的最大膨胀力, 而在 40, 80°C 时则呈现相反的趋势。温度对膨胀力的影响超过了阳离子类型。在 25°C 下用 CaCl₂ 溶液饱和密实的 BSG 混合物时, 层间阳离子从 Na⁺ 到 Ca²⁺交换将促进晶体膨胀。CaCl₂ 溶液的渗透吸力可以抵消阳离子的交换作用, 使得被 CaCl₂ 溶液饱和的 BSG 试样形成比 NaCl 溶液更致密的结构。在 CaCl₂ 溶液饱和下, 温度对膨润土的影响取决于黏土晶层间脱水(晶格收缩)热诱导的渗透压增加(热渗透)的净效应。晶格收缩降低了膨胀力, 而热渗透对扩散层的作用则相反。在恒体积条件下, 由于扩散层的发展有限, 晶格收缩占主导, 热渗透很小, 主要依赖于晶格收缩作用。在高温和高浓度溶液共同作用下渗透吸力的显著增加可以进一步降低膨胀力。

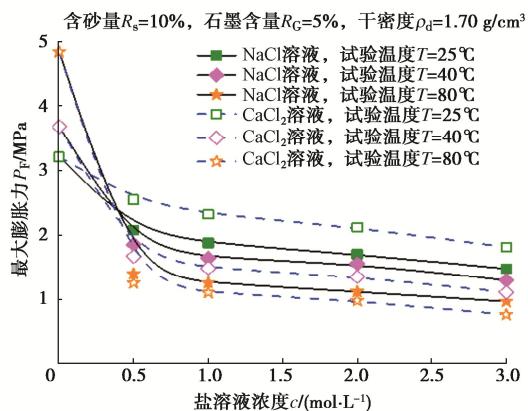


图 9 温度与盐溶液共同作用下 BSG 试样最大膨胀力变化

Fig. 9 Variation of maximum swelling pressure of BSG mixture

under combined action of temperature and salt solution

(2) 温度和碱溶液

图 10 给出了温度与碱溶液共同作用下 BSG 混合物膨胀力变化曲线。膨胀力演化曲线呈“双峰”结构。在最初相对较短的时间内, BSG 混合物仍以水合作用为主。这与 Zhu 等^[17]使用盐水饱和膨润土缓冲材料得到的变化规律大体一致。但随着 pH 值和温度的升高, 这种“双峰”特征逐渐消失, 并伴随着膨胀力的降低。在一定温度下, 随着 NaOH 溶液 pH 值的增加, 膨胀力减小。在较高的温度下, 下降速率取决于 NaOH 溶液 pH 值。研究结果与 Herber t 等^[18]研究 MX-80 膨胀土得到的结果一致。此外, 随着 NaOH 溶液 pH 值的升高, 试样的最终膨胀力减小, 且这种现象随着温度的升高而增强。研究结果与 Sanden 等^[19]的试验结果一致, 即膨润土中蒙脱石含量随着 NaOH 溶液 pH 值

的升高而降低。

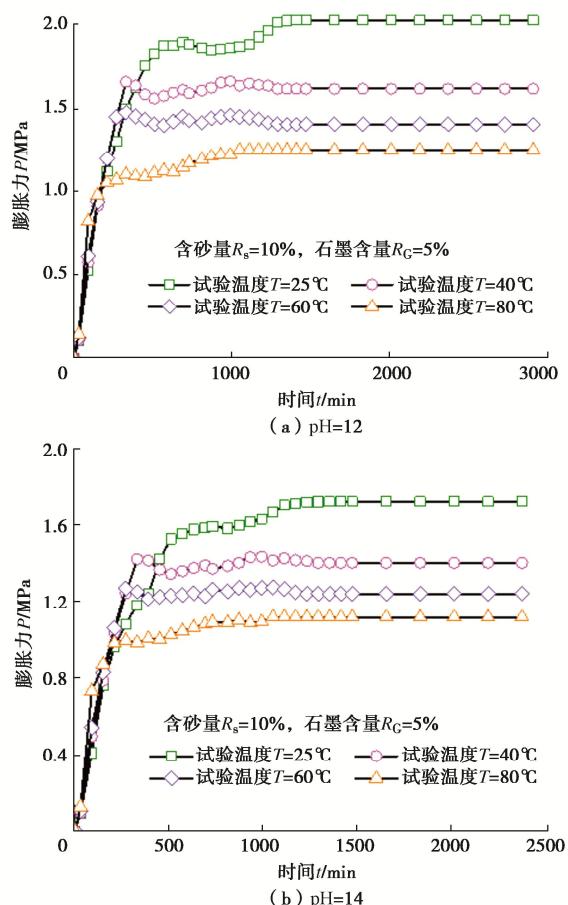


图 10 温度与碱溶液共同作用下 BSG 混合物膨胀力变化

Fig. 10 Variation of swelling pressure of BSG mixture under combined action of temperature and alkali solution

3 膨胀特性机理分析

通常, 膨润土在水或电解质中的膨胀力来源于晶层膨胀和扩散双电层膨胀。晶层膨胀取决于这些力的平衡状态, 而导致晶层膨胀的直接原因是晶体矿物发生的水合作用^[20]。图 11 给出了恒定体积下膨润土膨胀过程及微观结构示意图。用低浓度溶液和去离子水饱和时, 晶体膨胀完成后, 膨胀力达到其第一个峰值(阶段 I)。其次是集合体的膨胀, 这将导致土体骨架发生坍塌, 其特征是厚准晶分裂成薄准晶并填充到大孔隙(集合体间孔隙)中, 导致膨胀力下降(阶段 I—阶段 II), 扩散双层膨胀行为控制了 BSG 混合物的膨胀能力。对于密实的膨润土, 蒙脱石单元之间的层间空间只有少量的吸附水, 不足以产生扩散双电层膨胀; 但可以在准晶间孔隙中形成扩散双电层膨胀。因此, 膨润土的结构可能在初始崩塌后部分重建, 并再次膨胀, 导致膨胀力增加至第二峰值的最大恒定值(阶段 III)。

较高浓度的溶液水合时, 阶段 I, II 的膨胀与低

浓度盐溶液或去离子水的水合膨胀机理相似。膨胀力达到第一个峰值, 这一阶段膨胀力的发展是由基质吸力耗散而不是渗透溶液的化学成分决定^[21]。根据扩散双电层膨胀理论, 扩散双电层厚度与浓度的平方根成反比。因此, 较高浓度的盐溶液将导致扩散双电层厚度减小, 从而减少黏土颗粒之间的排斥力, 导致膨润土缓冲材料的膨胀性能降低。因此, 在土体骨架坍塌后, 高浓度盐溶液会降低扩散双层膨胀。膨胀力几乎不会增加, 直接达到最终稳定值。此外, 这种膨胀力主要是由晶体膨胀引起的, 而双层排斥作用对膨胀力的贡献很小。

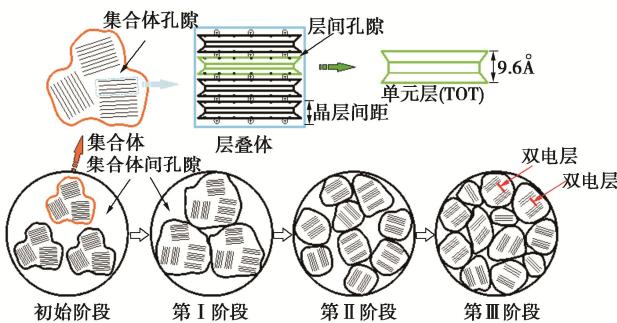
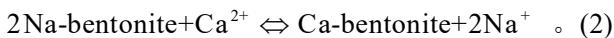


图 11 恒定体积下膨润土膨胀过程及微观结构概念图^[22]

Fig. 11 Conceptual diagram of swelling process of bentonite and microstructure at constant volume^[22]

3.1 阳离子类型

由于膨润土特殊的层状结构和较强的阳离子交换能力, 膨润土中的阳离子会发生离子交换, 并被溶液中其他阳离子所取代。水合物的最大数量取决于可交换阳离子的性质 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})。随着 Na^+ 离子浓度的增加, 晶体膨胀力和双层膨胀力减小。这可能与 Na^+ 离子的作用有关, 如图 12 所示^[23]。从图中可以看出, 高浓度的 Na^+ 使水分子的吸附电位有所增加, 抑制了蒙脱石层间水分子的吸附, 导致晶体膨胀力降低, 渗透性能增强。随着 Na^+ 浓度的增加, 双层膨胀力降低, 这与扩散双电层厚度的减小有关。扩散双电层的厚度与 Na^+ 浓度的平方根成反比^[24]。而当钠基膨润土混合物试样中加入 CaCl_2 溶液时, 当 Ca^{2+} 浓度达到一定浓度, 膨润土-水系统中就会发生离子交换, 如下所示:



膨润土具有很强的阳离子交换倾向, 且偏向于二价阳离子。因此, 当钠基膨润土与含有其他阳离子的溶液 (Ca^{2+} 溶液) 接触时, 可能发生离子交换。钠基膨润土中的 Na^+ 可能被钙离子取代, 但钙基膨润土的自封闭能力远弱于钠基膨润土, 因此膨润土的保水能力下降^[23]。

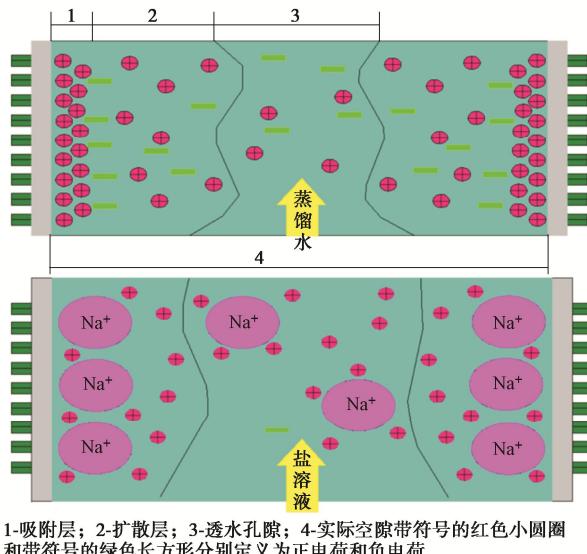
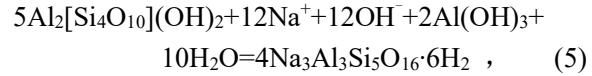
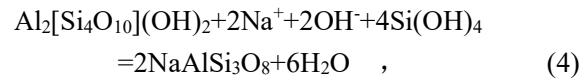
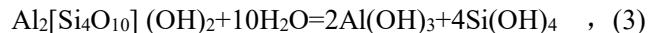


图 12 扩散双层收缩示意图^[23]

Fig. 12 Schematic diagram of diffusion double-layer shrinkage^[23]

3.2 OH^- 离子

当膨润土被高浓度的 OH^- 渗透时 BSG 混合物的膨胀力显著降低而渗透性能增强, 产生这种显著变化的原因与蒙脱石和硅酸盐矿物的溶解有关。 OH^- 不仅直接溶解蒙脱石, 还将与其水解产物发生反应。蒙脱石 (化学式 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) 作为钠基膨润土的主要矿物成分, 与 OH^- 相互作用可发生以下化学反应^[24]:



此外, OH^- 还会促进许多硅酸盐矿物的溶解。图 13 给出了 pH 值为 14 的 NaOH 溶液饱和的 BSG 混合物的微观图。从图 13 (a) 可看出, 加入 NaOH 溶液会与膨润土的主要成分蒙脱石发生化学反应, 使得蒙脱石含量降低, 并产生无膨胀性的次生矿物, 如水合硅酸铝钠、水合硅酸钙铝和铝水方解石等。此外, Gates 等^[25]指出, 硅酸盐矿物可以在一定程度上阻止蒙脱石的快速溶解。而加入 NaOH 溶液引起的膨胀力的降低是由于蒙脱石和硅酸盐矿物的溶解引起的土体结构重新排列。从图 13 (b) 可看出, 膨润土的结构发生破坏, 片状蒙脱石表面的羽翼状胶体基本全部溶解, 并出现裂缝, 小片状蒙脱石也开始出现, 大片状蒙脱石依然为主要存在形式, 表面严重剥蚀, 蒙脱石碎片明显增多; 蒙脱石产生普遍龟裂, 碎化形成小集合体, 使得颗粒间产生大量的大孔隙, 最终导致 BSG 混合物的膨胀性能降低。

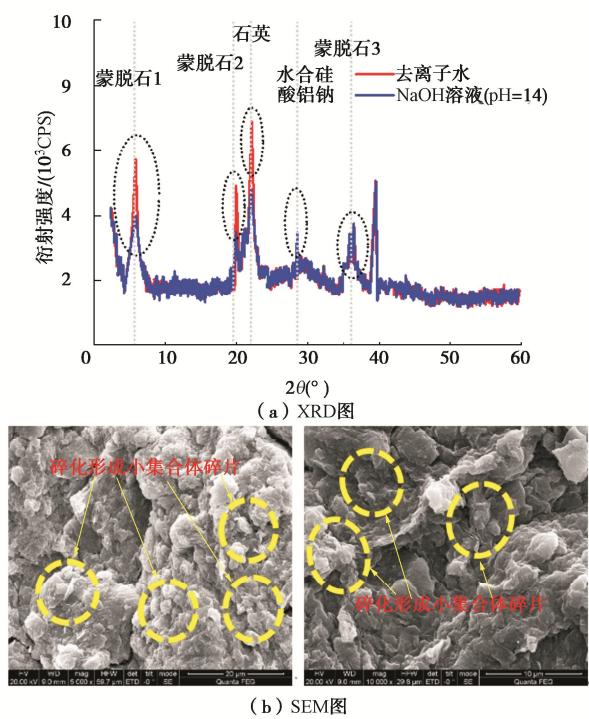


图13 NaOH溶液渗透BSG混合物的微观结构 (pH=14)

Fig. 13 Microstructure of BSG mixture permeated by NaOH solution (pH=14)

4 结 论

本文采用自主研发的膨胀力装置对不同温度、盐溶液浓度和 pH 值的 NaOH 溶液的 BSG 混合物的膨胀力进行了系统的研究。此外，通过微观实验从机理方面上分析了产生上述变化的原因及 BSG 混合物的膨胀特性。

(1) 盐溶液对 BSG 混合物的膨胀力有显著影响，膨胀达到稳定状态所需时间随盐溶液浓度的升高而缩短，膨胀力随盐溶液浓度的增加而减小。在一定浓度下，加入 CaCl_2 溶液的 BSG 混合物的膨胀力高于加入 NaCl 溶液的。 Ca^{2+} 离子具有比 Na^+ 离子更高的交换容量，当用 CaCl_2 溶液润湿密实的钠膨润土时，层间阳离子从 Na^+ 离子到 Ca^{2+} 离子的可能变化将促进结晶膨胀。

(2) 高温和盐水溶液降低了 BSG 混合物的膨胀力。对于给定的阳离子类型，较高的温度或较高的溶液浓度可显著降低膨胀力。随着溶液浓度的增加，表面电位的降低和渗透吸力的增加都削弱了膨润土的膨胀性。在 25°C 时，用 NaCl 溶液润湿的试样比用 CaCl_2 溶液润湿的试样具有更低的膨胀力，然而在 40~80°C 试验条件下出现相反的趋势。这是由于层间阳离子从 Na^+ 到 Ca^{2+} 的交换可能促进晶体膨胀。在 CaCl_2 溶液中，高温下晶格收缩的作用将使膨胀力降低更加显著。

(3) BSG 混合物的膨胀力随 NaOH 溶液 pH 值和温度的升高而衰减。在较高的温度下，下降速率明显，且取决于 NaOH 溶液的 pH 值。对于给定的 NaOH 溶液 pH 值，膨胀力随着温度的升高而降低。碱性溶液削弱了结晶膨胀力、双层膨胀力和土体结构重新排列所呈现的膨胀力。不同浓度的 NaOH 溶液对膨胀力的影响表现为 Na^+ 和 OH^- 的相互作用。 OH^- 浓度的增加促进了双层膨胀和土体结构的重新排列。随着 NaOH 溶液 pH 值的增加，双层膨胀力增大和土体结构重新排列呈现的膨胀力降低，最终导致膨胀力减小。而双层膨胀力的增加和膨胀力的降低分别由双层厚度的减小和蒙脱石和硅酸盐矿物的溶解控制。

参 考 文 献:

- [1] PUSCH R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products[J]. Nuclear Technology, 1979, **45**(2): 153-157.
- [2] 张虎元, 崔素丽, 刘吉胜, 等. 混合型缓冲回填材料膨胀力试验研究[J]. 岩土力学, 2010, **31**(10): 3087-3095. (ZHANG Huyuan, CUI Suli, LIU Jisheng, et al. Experimental study of swelling pressure of compacted bentonite-sand mixture[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, **31**(10): 3087-3095. (in Chinese))
- [3] 李昆鹏, 陈永贵, 叶为民, 等. 高压实膨润土孔隙结构特征研究进展[J]. 岩土工程学报, 2022, **44**(3): 399-408. (LI Kunpeng, CHEN Yonggui, YE Weimin, et al. Advances in studies on pore structure of highly compacted bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2022, **44**(3): 399-408. (in Chinese))
- [4] LIU X Y, CAI G J, LIU L L, et al. Thermo-hydro-mechanical properties of bentonite-sand-graphite-polypropylene fiber mixtures as buffer materials for a high-level radioactive waste repository[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, **141**: 981-994.
- [5] LIU X Y, CONGRESS S S C, CAI G J, et al. Evaluating the thermal performance of unsaturated bentonite-sand-graphite as buffer material for waste repository using an improved prediction model[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2023, **60**(3): 301-320.
- [6] LIU X Y, CONGRESS S S C, CAI G J, et al. Performance evaluation of soil mixtures treated with graphite and used as barrier fill material for high-level radioactive waste repository[J]. Acta Geotechnica, 2021, **16**(5): 1487-1507.
- [7] LIU X Y, CAI G J, CONGRESS S S C, et al. Thermomechanical analysis of fiber-bentonite-based mixtures

- as buffer material in an engineered nuclear barrier[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, **33**(2): 04020464.
- [8] VILLAR M V, LLORET A. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2008, **39**(1/2): 38-49.
- [9] 孙德安, 张龙. 盐溶液饱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 Dean, 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))
- [10] 项国圣, 徐永福, 陈涛, 等. 盐溶液中膨润土膨胀变形的分形模型[J]. 岩土力学, 2017, **38**(1): 75-80. (XIANG Guosheng, XU Yongfu, CHEN Tao, et al. Fractal model for swelling deformation of bentonite in salt solution[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2017, **38**(1): 75-80. (in Chinese))
- [11] YE W M, CUI Y J, QIAN L X, et al. An experimental study of the water transfer through confined compacted GMZ bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2009, **108**(3/4): 169-176.
- [12] EROL S, FRANÇOIS B. Efficiency of various grouting materials for borehole heat exchangers[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, **70**(1): 788-799.
- [13] LAIRD D A. Influence of layer charge on swelling of smectites[J]. *Applied Clay Science*, 2006, **34**(1/2/3/4): 74-87.
- [14] BAUER A. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. *Clay Minerals*, 1999, **34**(2): 259-273.
- [15] YE W M, LAI X L, LIU Y, et al. Ageing effects on swelling behaviour of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2013, **265**: 262-268.
- [16] BAG R. Coupled Thermo-hydro-mechanical-chemical Behaviour of MX80 Bentonite in Geotechnical Applications [D]. Cardiff: Cardiff University, 2011.
- [17] ZHU C M, YE W M, CHEN Y G, et al. Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2013, **166**: 74-80.
- [18] HERBERT H J, KASBOHM J, SPRENGER H, et al. Swelling pressures of MX-80 bentonite in solutions of different ionic strength[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008, **33**: S327-S342.
- [19] SANDEN T, NILSSON U, ANDERSSON L. Investigation of parameters influencing bentonite block quality[J]. Laboratory investigation SKB P-16-06, Svensk Kärnbränslehantering AB, 2016,
- [20] UCHIKAWA H, HANEHARA S, SAWAKI D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture[J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, **27**(1): 37-50.
- [21] GANGADHARA RAO M, SINGH D N. A generalized relationship to estimate thermal resistivity of soils[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1999, **36**(4): 767-773.
- [22] OLPHEN H. Forces between suspended bentonite particles part II: calcium bentonite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1957, **6**(1): 196-206.
- [23] LIU L N, CHEN Y G, YE W M, et al. Effects of hyperalkaline solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozi (GMZ) bentonite from the viewpoint of Na^+ cations and OH^- anions[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **161**: 334-342.
- [24] AMRAM K, GANOR J. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(10): 2535-2546.
- [25] GATES W P, BOUAZZA A. Bentonite transformations in strongly alkaline solutions[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2010, **28**(2): 219-225.