

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.113



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



氯盐溶液对钠基膨润土垫层膨胀性能的影响

李彩霞, 李俊, 徐猛, 刘敏, 刘桂祺

(辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁阜新 123000)

摘要:在废弃物渗透液中,复杂的化学物质能影响钠基膨润土垫层的吸水膨胀性能,研究不同价态及浓度的氯盐溶液对膨润土膨胀指数的影响,探究 pH 值及温度对膨润土膨胀性能的影响,利用 X 射线衍射仪及扫描电子显微镜对氯盐溶液处理后的膨润土进行表征分析。试验结果表明,高价态高浓度的氯盐溶液对膨润土的膨胀性能起抑制作用,膨胀指数最低为 5 mL/2 g;单价态低浓度的 NaCl 溶液对膨润土的膨胀性能起促进作用,膨胀指数最高达到 56 mL/2 g。XRD 测试表明,氯盐溶液处理后的膨润土层间距由 12.512 Å 下降到 11.856 Å;SEM 测试分析发现,高价态氯盐溶液中的膨润土形貌由规则鳞片状转化为无规则絮凝状。在氯盐溶液浓度为 0.04 mol/L、pH 值为 9 及温度为 90 °C 的条件下,膨胀指数提升近 50%。在 0.01 mol/L NaCl 溶液、0.02 mol/L NaCl 溶液和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中,膨润土吸水膨胀过程中凝胶态部分符合 Fickian 扩散模型,表明溶液水分子扩散速率小于膨润土凝胶态部分松弛速率。其他浓度氯盐溶液中,膨润土吸水膨胀过程中凝胶态部分符合 non-Fickian 溶胀过程,溶液水分子扩散速率与膨润土凝胶态部分松弛速率大致相同。

关键词:钠基膨润土;氯盐溶液;膨胀指数;吸水倍率;溶胀动力

中图分类号: TU443

文献标志码: A

文章编号: 2096-6717(2023)01-0097-08

Influence of chlorine salt solution on swelling properties of sodium bentonite cushion

LI Caixia, LI Jun, XU Meng, LIU Min, LIU Guiqi

(College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, P. R. China)

Abstract: Since the complex chemical substances in the waste permeate can affect the water-absorbing swelling performance of the sodium bentonite cushion, this paper studies the influence of different valences and concentrations of chlorine salt solutions on the swelling index of bentonite. At the same time, the influence of pH value and temperature on the swelling performance of bentonite was explored, and the bentonite treated with chlorine salt solution was characterized and analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The test results show that the high-valence and high-concentration chlorine salt solution inhibits the swelling performance of bentonite, and the swelling index is at least 5 mL/2 g. The monovalent low-concentration NaCl solution improves the swelling performance of bentonite, and the swelling index reaches a

收稿日期: 2020-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51404133)

作者简介: 李彩霞(1974-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工与功能性矿物材料研究, E-mail: cxl6708@126.com.

Received: 2020-12-23

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51404133)

Author brief: LI Caixia (1974-), professor, doctoral supervisor, main research interests: mineral processing and functional mineral materials, E-mail: cxl6708@126.com.

maximum of 56 mL/2 g. XRD test shows that the bentonite layer spacing after chlorine salt solution treatment decreases from 12.512 Å to 11.856 Å. SEM test analysis find that the morphology of bentonite in the high-valence chlorine salt solution changes from regular scaly to irregular flocculation. In 0.01 mol/L NaCl solution, 0.02 mol/L NaCl solution and 0.01 mol/L CaCl₂ solution, the gel state part of the bentonite in the process of absorbing water and swelling conforms to the Fickian diffusion model, it shows that the diffusion rate of water molecules in the solution is less than the relaxation rate of the gel state of bentonite. The gel part of bentonite in the swelling process of water absorption and swelling in chloride salt solutions of other concentrations conforms to the non-Fickian swelling process, and the diffusion rate of water molecules in the solution is approximately the same as the relaxation rate of the gel part of bentonite.

Keywords: sodium bentonite; chlorine salt solution; swelling index; water absorption rate; swelling power

钠基膨润土是一种以二八面体蒙脱石为主要成分的黏土,其层间结构比较松散,在水分子作用下易发生吸水膨胀,价格低廉且对环境友好,被广泛用于垃圾厂及高放废物垫层^[1-2]。然而垃圾厂和高放废物中化学成分复杂,其渗滤液中的化学物质与膨润土发生反应,降低了膨润土的膨胀性、吸附性和保水能力,进而影响垫层的阻隔性能^[3-5]。因此,不同阳离子价态及不同浓度盐溶液对膨润土层间结构的影响成为研究热点。

Naka等^[6]通过不同浓度金属阳离子溶液对钠基膨润土防水垫进行渗透测试发现,在高浓度金属阳离子溶液下,膨润土导水率减弱,影响膨润土结构的主要因素是层间离子交换与金属沉淀。Akinwunmi等^[7]研究了不同浓度盐溶液对钠基膨润土膨胀力的影响,发现随着盐溶液浓度的增加,钠基膨润土的膨胀力不断减弱,在钠基膨润土干密度变大时,膨胀力减弱尤为明显。Chen等^[8]研究发现,高温及盐溶液都能降低膨润土膨胀力,且温度对膨润土膨胀力的影响大于盐溶液。项国圣等^[9]研究了高庙子钠基膨润土在盐溶液中阳离子交换后对膨润土膨胀性能的影响,结果表明,二价态的阳离子大大降低了钠基膨润土的膨胀性。陈宝等^[10]研究发现,在高碱溶液下,膨润土蒙脱石发生溶解,钠基膨润土受高碱溶液长时间侵蚀后,膨胀性能逐渐减弱,有效孔隙比和渗透性逐渐增大,削弱了膨润土的缓冲封闭性能。何俊等^[11]研究发现,温度的高低直接影响膨润土中凝胶态蒙脱石的数量,并且随着温度的升高,膨润土防水毯的渗透系数不断增大,固有渗透率明显降低。

笔者采用吉林刘房子钠基膨润土为原料,通过不同阳离子类型及不同氯盐溶液浓度考察钠基膨润土的膨胀性能及吸水能力,分析pH值和温度对膨润土膨胀性能的影响,探究钠基膨润土在氯盐溶

液中的吸水膨胀机理,为膨润土垫层性能的提升提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验选用吉林刘房子天然钠基膨润土,原矿矿物组成分析如图1所示。由图1可知,蒙脱石的 $d_{001}=1.25$ nm,证实该膨润土类型为钠基膨润土。原矿中含有大量石英、长石和方解石等杂质,蒙脱石含量较低。经过 $\phi 25$ mm的小锥角旋流器提纯后,其化学成分分析及理化性质分析见表1、表2。由表可知,经提纯后,膨润土SiO₂/Al₂O₃质量比值为2.98,与理论值(2.36)相差较小,表明膨润土杂质含量变少,且外比表面积达到58.3 m²/g,膨胀指数达到46 mL/2 g,吸水倍率为25.6 g/g,表明提纯后膨润土的吸水膨胀性能优良,为研究氯盐溶液对钠基膨润土垫层膨胀性能的影响提供基础。

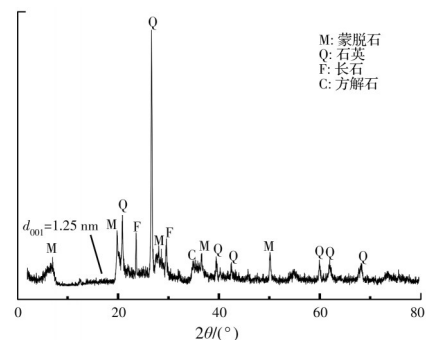


图1 原矿XRD图谱

Fig. 1 XRD map of raw ore

1.2 主要仪器及试剂

仪器:小锥角旋流器(GSDF-25J),北京古生代粉体科技有限公司;X射线衍射仪,Cu靶,角度范围:2°~80°,步长0.02°,布鲁克AXS公司。JSM-

表 1 原矿提纯后的化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of raw ore after purification

成分	含量/%	成分	含量/%
SiO ₂	59.11	Na ₂ O	2.97
Al ₂ O ₃	19.82	MgO	1.34
Fe ₂ O ₃	0.97	CaO	0.96
TiO ₂	0.12	K ₂ O	0.67

表 2 原矿提纯后的理化性质

Table 2 Analysis of physical and chemical properties of raw ore after purification

蒙脱石含量/%	中位径 D50/μm	外比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	膨胀指数/(mL·(2g) ⁻¹)	吸水倍率/(g·g ⁻¹)
88	0.8	58.3	46.0	25.6

7500F 型扫描电镜,电压 5.0 kV,上海双旭电子有限公司;X 射线荧光光谱仪,德国布鲁克公司。

试剂:去离子水;使用蒸馏水分别配置 0.1~0.5 mol/L 的 NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液及 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液。

1.3 膨胀指数测试(FSI)

采用 ASTM D5890^[12] 规范要求。取 2.0 g 膨润土试样,研磨后过 0.074 mm 标准筛,放入 110 °C 烘箱中烘干至恒重。将试样以每次 0.1 g 缓慢放入有 90 mL 去离子水的量筒中,每次放入时间在 30 s 左右,待试样沉入量筒底部后进行下一次投放,两次投放时间间隔不能少于 10 min,直到 2.0 g 试样全部加入水中沉至量筒底部。然后加入去离子水至 100 mL,静置 24 h 后进行读数(如图 2 所示),精确至 0.5 mL。同一样品做 2 次平行测试,且两次结果差值不能大于 2 mL。

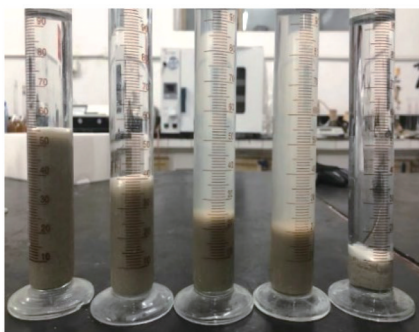


图 2 膨胀指数测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of inflation index test

1.4 吸水倍率测试

称取 1.0 g 干燥后的膨润土,放入盛有去离子

水或 0.1~0.5 mol/L 的 NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液(以下称之为盐溶液)中,在常温下浸泡一定时间后取出,过 0.074 mm 标准筛,筛至无水滴流下时进行称重。按式(1)计算膨润土的吸水倍率。

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (1)$$

式中:Q 为膨润土吸水倍率,g/g;m₁ 为膨润土吸水后的质量,g;m₀ 为干燥膨润土质量,g。

2 结果与讨论

2.1 氯盐溶液的浓度及价态对膨胀指数的影响

不同浓度及不同价态的氯盐溶液中膨润土的膨胀性能如图 3 所示。由图 3 可知,膨润土的膨胀指数随着阳离子价态的升高总体呈下降趋势,当溶液浓度在 0.015~0.025 mol/L 时,氯盐溶液价态对膨胀指数影响最大,在高浓度溶液中,膨胀指数受阳离子价态的影响变小,且影响程度由大到小为 Al³⁺>Ca²⁺>Na⁺。盐溶液浓度方面:在 NaCl 溶液中,溶液浓度为 0.01~0.025 mol/L 时,膨润土的膨胀指数达到最高,为 56 mL/2 g,与膨润土在去离子水中的膨胀指数(46 mL/2 g)相比,提升了 22%,溶液浓度从 0.03 mol/L 上升到 0.05 mol/L 时,膨胀指数总体趋于稳定。在 CaCl₂ 溶液中,溶液浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.04 mol/L 时,膨胀指数下降了 65%,并在 0.04~0.05 mol/L 时保持稳定。在 AlCl₃ 溶液中,膨润土的膨胀指数总体小于去离子水,溶液浓度由 0.01 mol/L 上升到 0.02 mol/L 时,膨胀指数骤降至 14 mL/2 g,随着溶液浓度的上升,对膨润土的膨胀指数影响越来越小。

膨润土拥有极强的阳离子交换性和特殊的 TOT 层状结构,能与氯盐溶液中的阳离子发生可逆交换:Ca-膨润土+2Na⁺ ↔ 2Na-膨润土+Ca²⁺。表

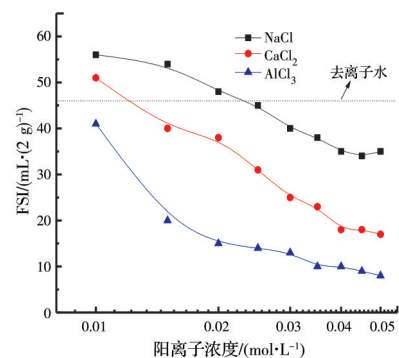


图 3 不同浓度及类型的氯盐溶液对膨胀指数的影响

Fig. 3 Effects of different concentrations and types of chlorine salt solutions on the expansion index

3 显示了膨润土在膨胀指数测试后溶液中阳离子的变换量。由表 3 可知,在 NaCl 溶液中, Ca^{2+} 交换量发生了明显变化,NaCl 溶液会交换膨润土中的钙离子,由于 Na^+ 的半径小于 Ca^{2+} ,在蒙脱石单位晶层底面占据的面积小,因此,吸水膨胀性能升高,在 CaCl_2 溶液中会交换膨润土中的 Na^+ ,膨润土膨胀性能降低。由双电层理论可知,双电层的厚度与溶液的浓度及离子价态成反比。随着溶液浓度及离子价态升高,双电层厚度降低,超过了阳离子交换的作用,使得膨胀性减弱。因此,低浓度 NaCl 溶液对膨润土的膨胀性能有促进作用^[13-14]。

表 3 膨胀指数测试后溶液阳离子的变换量

Table 3 The cationic transformation of the solution after the expansion index test

溶液	阳离子浓度/(mmol·L ⁻¹)			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
去离子水	0.001 8	6.454 2	0.002 3	0.004 5
0.01 mol/L NaCl	0.001 2	1.244 7	12.312 0	0.001 2
0.02 mol/L NaCl	0.001 7	2.454 9	23.445 0	0.002 4
0.03 mol/L NaCl	0.002 1	2.786 1	34.145 0	0.002 5
0.04 mol/L NaCl	0.003 4	4.456 7	41.184 0	0.004 5
0.05 mol/L NaCl	0.005 4	8.427 1	54.532 0	0.007 5
0.01 mol/L CaCl ₂	0.002 7	17.125 0	0.001 2	0.024 1
0.02 mol/L CaCl ₂	0.002 9	24.753 0	0.001 8	0.034 5
0.03 mol/L CaCl ₂	0.004 0	29.451 0	0.002 1	0.047 5
0.04 mol/L CaCl ₂	0.006 0	46.475 0	0.002 4	0.069 8
0.05 mol/L CaCl ₂	0.006 4	75.896 0	0.002 9	0.071 7
0.01 mol/L AlCl ₃	0.001 1	2.213 3	0.001 8	0.001 4
0.02 mol/L AlCl ₃	0.001 7	2.874 2	0.001 7	0.002 7
0.03 mol/L AlCl ₃	0.001 6	1.987 4	0.001 9	0.002 6
0.04 mol/L AlCl ₃	0.001 4	2.578 6	0.002 4	0.001 7
0.05 mol/L AlCl ₃	0.001 1	2.678 5	0.002 3	0.002 2

2.2 溶液 pH 值对膨胀指数的影响

取氯盐溶液 0.04 mol/L,调节溶液 pH 值为 3、5、7、9、11 和 13,温度设定为 30 °C,探讨不同 pH 值对氯盐溶液膨胀指数的影响,结果见图 4。由图 4 可知,随着 pH 值的增大,膨胀指数先增大后减小。在 pH 值为 3 时,3 组氯盐溶液中,膨胀指数分别为 25、14、3 mL/2 g,与 pH 值为 9 的峰值相比,膨胀指数下降近 50%,随着 pH 值的升高,膨润土的膨胀性能增强,在 pH 值为 9 时,膨胀指数达到最大,为 42、23、14 mL/2 g。当溶液中氢氧根持续增加时,膨胀指数开始快速下降,在 pH 值为 13 时,膨胀指数为 28、16、5 mL/2 g。造成膨胀指数随 pH 值变化的主要原因是,酸性溶液中低浓度的 H^+ 能与膨润土中蒙脱石层间的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子交换,使蒙脱石

原来的层间作用力下降,层间晶格断裂,蒙脱石孔道被疏通,孔容积增大,吸水膨胀性能提升。碱性溶液中 OH^- 含量增大,与膨润土层间硅铝发生反应,造成结构层破坏,并且生成没有膨胀性能的次生矿物,导致膨胀性能下降^[15-17]。

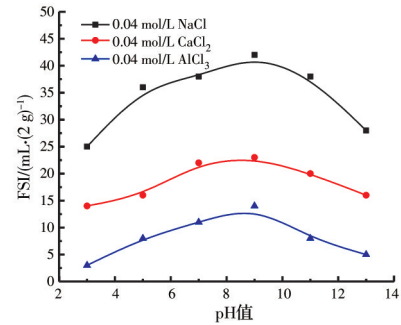


图 4 不同 pH 值氯盐溶液对膨胀指数的影响

Fig. 4 Effects of chlorine salt solutions with different pH values on the expansion index

2.3 温度对膨胀指数的影响

温度单因素对膨胀指数影响的探索试验条件为:氯盐溶液浓度为 0.04 mol/L、pH 值为 9,探讨 10~90 °C 内膨润土的膨胀指数变化趋势,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着温度的升高,膨胀指数不断提升,但不同溶液提升效果不同。0.04 mol/L NaCl 溶液中,膨润土的膨胀指数由 37 mL/2 g (10 °C) 上升到 53 mL/2 g (90 °C); CaCl_2 溶液中,膨胀指数由 16 mL/2 g (10 °C) 上升到 23 mL/2 g (90 °C); AlCl_3 溶液中,由 7 mL/2 g (10 °C) 上升到 12 mL/2 g (90 °C)。总体来看,当温度较低时(<40 °C),温度对膨胀指数的影响不明显,当温度升高至 70~90 °C 时,膨胀指数提升近 50%。造成温度影响膨胀指数变化的原因是,随着温度的升高,分子动能增加,加速了膨润土结构层渗透吸力过程,因此,进一步增强了膨润土的分散效果,使膨胀指数增加^[18]。

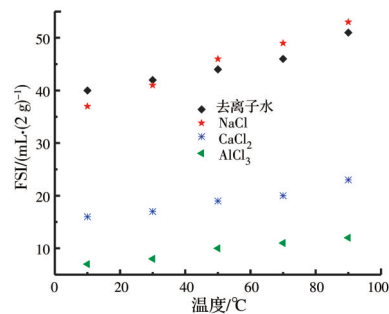


图 5 不同温度下去离子水及氯盐溶液对膨胀指数的影响

Fig. 5 Influence of deionized water and chlorine salt solutions at different temperatures on the expansion index

2.4 XRD 表征

氯盐溶液处理后膨润土的 XRD 分析结果如图 6 所示。由图 6 可知,在 NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液中,膨润土中蒙脱石 d_{001} 分别为 12.506、12.402、11.856 Å,较原矿中的 12.512 Å 均有所下降,表明高价态阳离子溶液可使蒙脱石层间距变小,但其影响效果较小,且在高价态阳离子溶液中,与原矿相比,蒙脱石的特征峰强度下降明显,表明在高价态阳离子溶液中蒙脱石的结晶度差。造成上述情况的原因:一是由于膨润土比表面积大且带有大量的负电荷,在水化过程中易吸附阳离子及大量的水分子,膨润土的层间距会因此发生改变。随着氯盐溶液浓度的增大和阳离子价态的升高,导致膨润土孔隙水浓度的增加,结合水从膨润土层间移出,最终层间距变小^[19]。二是氯盐溶液会使蒙脱石少量溶解,发生高岭石化沉淀,生成硅酸钠的水合物,高价态溶液中蒙脱石被高岭石沉淀物覆盖,结晶度差^[20]。

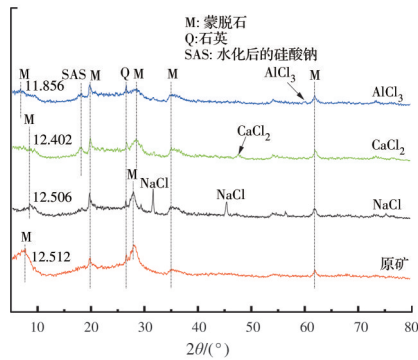


图 6 氯盐溶液处理后膨润土的 XRD 分析

Fig. 6 XRD analysis of bentonite after chlorine salt solution treatment

2.5 扫描电子显微镜分析

图 7 为氯盐溶液处理后的膨润土及原矿在 5 000 倍扫描电镜下的形貌图。

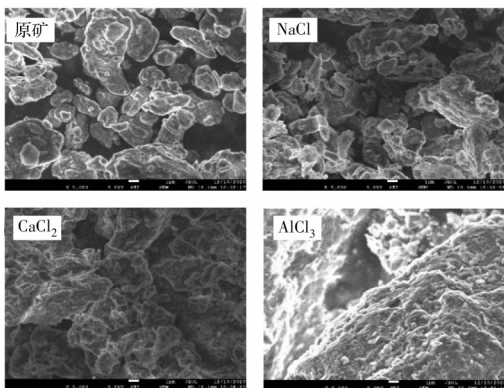


图 7 原矿及氯盐溶液处理后膨润土的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of raw ore and bentonite after chlorine salt solution treatment

由图 7 可知,膨润土原矿主要呈鳞片状,边缘有轻微卷曲,并且相互堆叠,形成集合体,层间结构清晰、致密、有规则。在氯盐溶液中,随着阳离子价态的升高,膨润土结构出现松散塌陷,形成无规则絮凝状,表面凹凸不平,且有细小微粒覆盖于膨润土层间结构中,难以观测到蒙脱石形貌,表明在高价态氯盐溶液中蒙脱石层间结构发生了变化,孔隙结构变粗疏,导致膨润土的膨胀性能下降。

2.6 膨润土的溶胀行为分析

氯盐溶液浓度为 0.01~0.05 mol/L 时膨润土试样的吸水性能对比如图 8 所示。由图 8 可知,在 0.01~0.05 mol/L 的氯盐溶液中,膨润土的溶胀趋势基本保持一致,100 min 以前,膨润土快速吸水膨胀,在 300 min 时吸水倍率达到平衡。其中,在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中,膨润土的吸水倍率达到最大,为 31.6 g/g,与去离子水、0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液和 0.01 mol/L 的 AlCl₃ 溶液相比,其吸水倍率提高了 30%、6.8% 和 32.8%,进一步表明低浓度的单价阳离子溶液对膨润土的膨胀性能起到促进作用。

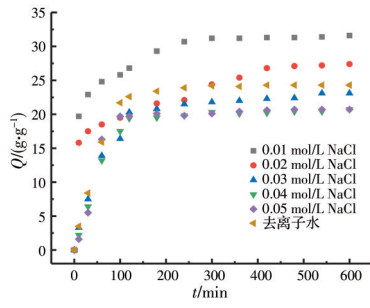
现有研究^[21]已确定膨润土水化后分成两种状态:由于膨润土水化后双电层厚度有限,有 f 部分转化为水化固体相,另外 $1-f$ 部分水化后扩散层距离有较大变化,属于凝胶状态,而膨润土的吸水倍率主要受颗粒间的凝胶态部分影响,为进一步探究膨润土在氯盐溶液中的溶胀过程,使用 Fickian 模型对其在氯盐溶液中的吸水过程进行拟合^[22],模型公式如式(2)所示。

$$\frac{m_a - m_0}{m_0} = kt^n \quad (2)$$

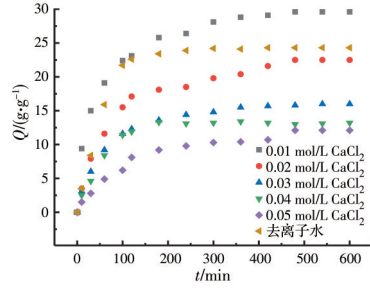
取对数,得

$$\ln Z = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

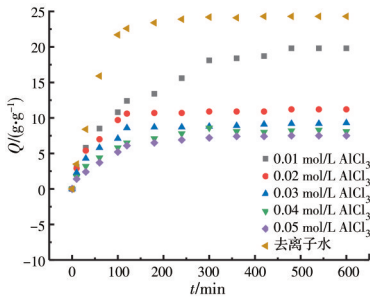
式中: $Z = \frac{m_a - m_0}{m_0}$; m_a 为膨润土 t 时刻吸水后的质量, g ; m_0 为干燥膨润土质量, g ; t 为膨润土浸泡时间; k 为膨润土凝胶部分结构参数; n 为膨润土在氯盐溶液中的膨胀扩散参数。其中,当 $n=1$ 时,膨润土凝胶态部分松弛扩散;当 $0.5 < n < 1$ 时, non-Fickian 扩散;当 $n < 0.5$ 时, Fickian 扩散。扩散模型的拟合数据如图 9 与表 4 所示,由图 9 和表 4 可知,膨润土 Fickian 模型扩散拟合参数 R^2 均大于 0.99。在 0.01 mol/L NaCl 溶液、0.02 mol/L NaCl 溶液和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中,膨润土膨胀扩散参数 $n <$



(a) NaCl溶液



(b) CaCl₂溶液



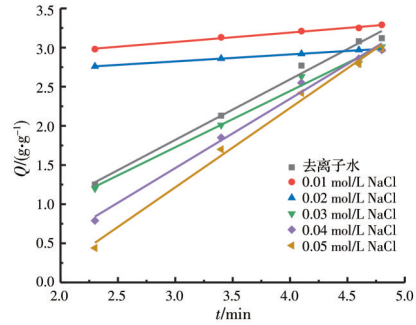
(c) AlCl₃溶液

图 8 膨润土在去离子水及盐溶液中吸水倍率的变化

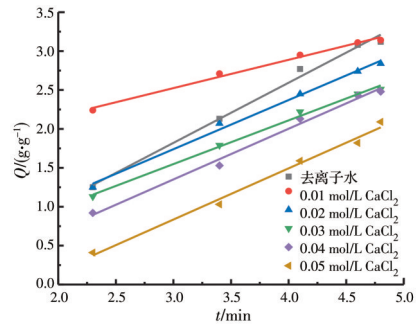
Fig. 8 Changes of water absorption ratio of bentonite in deionized water and chlorine salt solution

0.5,属于Fickian溶胀过程,表明溶液水分子扩散速率小于膨润土凝胶态部分松弛速率。其他溶液中,膨润土膨胀扩散参数 $0.5 < n < 1$,属于non-Fickian溶胀过程,溶液水分子扩散速率与膨润土凝胶态部分松弛速率大致相同。

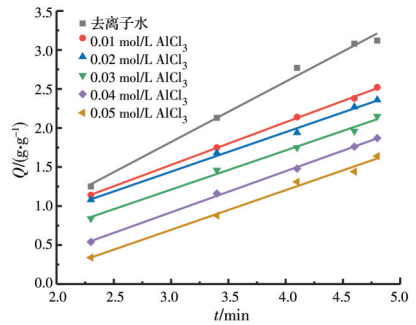
膨润土是一种二八面体结构的层状硅酸盐矿物,是由两层Si-O四面体中间夹一层Al-O八面体构成的晶体结构,Al-O八面体与两层Si-O四面体通过氧原子连接,晶层间沿a轴、b轴方向延伸,在c轴方向叠加^[23]。在晶胞结构中, Si^{4+} 和 Al^{3+} 可被低价态阳离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Na^{+})置换,交换后的单位晶层中电荷不平衡,出现过剩的负电荷,过剩的负电荷通过吸附阳离子与水分子平衡。在去离子水中,膨润土中水分子进入c轴两个完整的膨润



(a) NaCl溶液



(b) CaCl₂溶液



(c) AlCl₃溶液

图 9 膨润土在去离子水与氯盐溶液的 Fickian 扩散拟合曲线

Fig. 9 Fickian diffusion fitting curve of bentonite in deionized water and chlorine salt solution

土晶层之间,晶层底面与水分子发生反应并沿着c轴发生溶胀变形,随着吸附水分子的数量不断增大,膨润土的溶胀量逐渐大,此时,引起膨润土发生溶胀的动力是晶底的水化能及交换性阳离子。在氯盐溶液中,膨润土中低浓度的单价阳离子溶液会使其双电层间孔隙浓度升高,大量水分子进入双电层中,使膨润土发生膨胀且吸水率高于去离子水。高浓度的多价态溶液中,多价阳离子会置换双电层中的单价态阳离子,从而抑制水分子进入膨润土层间,此时,引起膨润土发生溶胀的动力主要是膨润土层间的浓度差。

表 4 膨润土的 Fickian 模型扩散拟合参数

Table 4 Diffusion fitting parameters of bentonite Fickian model

溶液	n	k	R^2	溶胀过程
去离子水	0.773 0	0.607 6	0.992 1	non-Fickian 扩散
0.01 mol/L NaCl	0.120 2	15.029 3	0.993 4	Fickian 扩散
0.02 mol/L NaCl	0.089 1	12.879 0	0.998 9	Fickian 扩散
0.03 mol/L NaCl	0.718 5	0.651 0	0.991 1	non-Fickian 扩散
0.04 mol/L NaCl	0.885 1	0.302 8	0.992 5	non-Fickian 扩散
0.05 mol/L NaCl	0.968 4	0.161 5	0.994 3	non-Fickian 扩散
0.01 mol/L CaCl ₂	0.363 8	4.192 1	0.991 5	Fickian 扩散
0.02 mol/L CaCl ₂	0.631 7	0.855 9	0.994 0	non-Fickian 扩散
0.03 mol/L CaCl ₂	0.561 7	0.872 0	0.995 2	non-Fickian 扩散
0.04 mol/L CaCl ₂	0.651 4	0.547 1	0.991 8	non-Fickian 扩散
0.05 mol/L CaCl ₂	0.657 9	0.320 4	0.990 9	non-Fickian 扩散
0.01 mol/L AlCl ₃	0.546 7	0.893 1	0.999 4	non-Fickian 扩散
0.02 mol/L AlCl ₃	0.506 4	0.925 0	0.995 1	non-Fickian 扩散
0.03 mol/L AlCl ₃	0.501 6	0.745 2	0.993 3	non-Fickian 扩散
0.04 mol/L AlCl ₃	0.526 5	0.517 0	0.998 8	non-Fickian 扩散
0.05 mol/L AlCl ₃	0.507 8	0.436 9	0.991 6	non-Fickian 扩散

3 结论

1) 在 NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液中, 当溶液浓度由 0.01 mol/L 上升至 0.05 mol/L 时, 膨胀指数分别由 56、51、41 mL/2 g 下降至 35、7、8 mL/2 g。溶液浓度一定时, 随着阳离子价态的升高, 膨胀指数与其呈负相关, 影响效果从大到小为 Al³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺。弱碱(pH=8~10)及高温(>60 °C)条件对膨润土的膨胀性能有促进作用。

2) 在去离子水、NaCl、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液中, 膨润土最大吸水倍率分别为 24.3、31.6、29.6、23.8 g/g。在 0.01 mol/L NaCl 溶液、0.02 mol/L NaCl 溶液和 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中, 膨润土膨胀扩散参数 $n < 0.5$, 属于 Fickian 溶胀过程, 表明溶液水分子扩散速率小于膨润土凝胶态部分松弛速率。在其他浓度氯盐溶液中, 膨润土膨胀扩散参数 $0.5 < n < 1$, 属于 non-Fickian 溶胀过程, 溶液水分子扩散速率与膨润土凝胶态部分松弛速率大致相同。

参考文献

- [1] 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, 2017, 32(10): 1050-1061.
XU Y F. 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)

- [2] CHAI J C, PRONGMANEE N. Barrier properties of a geosynthetic clay liner using polymerized sodium bentonite [J]. Geotextiles and Geomembranes, 2020, 48 (3): 392-399.
- [3] 于海浩, 孙德安, 韦昌富, 等. 氯化钠溶液饱和和不同初始含水率膨润土的膨胀特性[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(3): 595-600.
YU H H, SUN D A, WEI C F, et al. Swelling characteristics of bentonite with different initial water contents saturated by NaCl solution [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(3): 595-600. (in Chinese)
- [4] 高子瑞, 陈涛, 徐永福. 盐溶液对膨润土膨胀性的影响[J]. 岩土力学, 2018, 39(1): 249-253.
GAO Z R, CHEN T, XU Y F. Effect of salt solution on swelling characteristics of bentonite [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(1): 249-253. (in Chinese)
- [5] 姜浩, 廖立兵, 郑红, 等. 片沸石、钙基膨润土去除垃圾渗滤液中有害物质的实验研究[J]. 矿物岩石, 2007, 27 (3): 116-120.
JIANG H, LIAO L B, ZHENG H, et al. Experimental research on removal of cod and ammonia-nitrogen from landfill leachate by heulandite and Ca-bentonite [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2007, 27(3): 116-120. (in Chinese)
- [6] NAKA A, 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.
- [7] AKINWUNMI B, HIRVI J T, KASA S, et al. Swelling pressure of Na- and Ca-montmorillonites in saline environments: A molecular dynamics study [J]. Chemical Physics, 2020, 528: 110511.
- [8] CHEN Y G, DONG X X, ZHANG X D, et al. Combined thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted GMZ bentonite [J]. Applied Clay Science, 2018, 166: 318-326.
- [9] 项国圣, 方圆, 徐永福. 阳离子交换对高庙子钠基膨润土膨胀性能的影响[J]. 浙江大学学报(工学版), 2017, 51(5): 931-936.
XIANG G S, FANG Y, XU Y F. Swelling characteristics of GMZ01 bentonite affected by cation exchange reaction [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2017, 51(5): 931-936. (in

- Chinese)
- [10] 陈宝, 张会新, 陈萍. 高碱性溶液对高庙子膨润土溶蚀作用的研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(7): 1478-1483.
CHEN B, ZHANG H X, CHEN P. Geochemical interactions between compacted Gaomiaozi bentonite and hyper-alkaline solution [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(7): 1478-1483. (in Chinese)
- [11] 何俊, 王小琦, 颜兴, 等. 溶液和温度作用下膨润土防水毯的渗透性能[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2019, 49(3): 807-816.
HE J, WANG X Q, YAN X, et al. Combined effects of solution and temperature on hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2019, 49(3): 807-816. (in Chinese)
- [12] Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners: ASTM. D5890 [S]. Philadelphia: ASTM, 2002.
- [13] 徐永福. 膨胀土的水力作用机理及膨胀变形理论[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(11): 1979-1987.
XU Y F. Hydraulic mechanism and swelling deformation theory of expansive soils [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(11): 1979-1987. (in Chinese)
- [14] 于泽溪. 盐溶液对钠质膨润土工程特性的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
YU Z X. Study on the influence of salt solution on the engineering properties of sodium bentonite [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019. (in Chinese)
- [15] 涂志斌, 时伟, 杨忠年, 等. 盐溶液对Na-膨润土膨胀率影响的试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2020, 52(1): 98-106.
TU Z B, SHI W, YANG Z N, et al. Study on the effect of salt solution on expansion rate of Na-bentonite [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2020, 52(1): 98-106. (in Chinese)
- [16] 董华绘, 齐瑞石, 王晓焕, 等. 酸改性对膨润土结构及重金属吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 2019, 42(2): 97-99.
DONG H H, QI R S, WANG X H, et al. Effect of acid modification on structure and heavy metal adsorption properties of bentonite [J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(2): 97-99. (in Chinese)
- [17] CUI J R, ZHANG Z P, HAN F. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay [J]. Applied Clay Science, 2020, 190: 105543.
- [18] 项国圣, 吕立勇, 葛磊, 等. 温度对GMZ膨润土的膨胀性能影响研究[J]. 岩土工程学报, 2021, 43(1): 77-84.
XIANG G S, LV L Y, GE L, et al. Effects of temperature on swelling characteristics of GMZ bentonite [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(1): 77-84. (in Chinese)
- [19] KATSUMI T, ISHIMORI H, ONIKATA M, et al. Long-term barrier performance of modified bentonite materials against sodium and calcium permeant solutions [J]. Geotextiles and Geomembranes, 2008, 26(1): 14-30.
- [20] YE W M, HE Y, CHEN Y G, et al. Thermochemical effects on the smectite alteration of GMZ bentonite for deep geological repository [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(10): 1-11.
- [21] 何俊, 施建勇. 膨润土中饱和和渗透系数的计算[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(Sup2): 3920-3925.
HE J, SHI J Y. Calculation of saturated permeability coefficient of bentonite [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2007, 26(Sup2): 3920-3925. (in Chinese)
- [22] 周益名, 付时雨, 杨韶平, 等. 纤维素基水凝胶的溶胀动力学研究[J]. 中国造纸学报, 2012, 27(2): 40-44.
ZHOU Y M, FU S Y, YANG S P, et al. Study on the swelling kinetics of pH-sensitive cellulose-based hydrogels [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2012, 27(2): 40-44. (in Chinese)
- [23] 季桂娟, 张培萍, 姜桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2013.
JI G J, ZHANG P P, JIANG G L. Processing and application of bentonite [M]. 2nd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2013. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)