

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.005



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



高温强碱条件下膨润土物理性能的时效性

曾召田¹, 张瀚彬¹, 吕海波^{1,2}, 车东泽¹, 潘斌¹

(1. 桂林理工大学 广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 贺州学院 建筑与电气工程学院, 广西 贺州 542899)

摘要: 在深地质处置库运营过程中, 作为缓冲层材料的膨润土将长期处于高温强碱环境中, 其物理性能会随时间发生劣化效应。为探讨高温强碱条件下膨润土物理性能的时效性, 对 MX-80 膨润土粉末进行不同时长($t=0, 15, 30, 45, 60, 90$ d)的高温强碱作用预处理(温度 $T=90$ °C, 碱溶液浓度 $C_{\text{NaOH}}=0.5$ mol/L), 通过室内试验研究了 MX-80 膨润土的比重、比表面积和膨胀指数等物理性能指标随反应时长 t 的变化规律, 并选择部分代表性试样进行 X 射线衍射(XRD)试验和热重分析(TGA)试验, 从微观角度对高温强碱条件下膨润土物理性能的时效性进行解释。结果表明, 高温强碱作用预处理后, MX-80 膨润土的比重、比表面积和膨胀指数在 0~45 d 内急剧下降, 45 d 后趋于稳定, 90 d 后三者降幅分别为 13.6%、18.5%、58.1%; 膨润土的主要矿物蒙脱石含量大幅减少, 钠长石含量有所增加, 90 d 后二者变化量分别为 -23.3%、+3.7%; 膨润土颗粒吸附的自由水、弱结合水和强结合水的含量减少, 90 d 后三者含量分别减少 2.84%、0.13%、0.24%; 高温强碱条件下膨润土物理性能随时间发生劣化效应的根本原因在于膨润土中有效成分蒙脱石发生溶解, 其含量下降导致比重、膨胀指数和比表面积降低。

关键词: 膨润土; 高温强碱条件; 物理性能; 时效性; 蒙脱石溶解

中图分类号: TU443 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2025)02-0049-08

Aging effect on physical properties of bentonite under high temperature-strong alkaline conditions

ZENG Zhaotian¹, ZHANG Hanbin¹, LV Haibo^{1,2}, CHE Dongze¹, PAN Bin¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, P. R. China; 2. School of Architecture and Electrical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, Guangxi, P. R. China)

Abstract: During the operation of deep geological repository, the bentonite as a buffer material would be in a high temperature-strong alkaline environment for a long time, and its physical properties would deteriorate with time. Aging effect on physical property of MX-80 bentonite powder at high temperature and strong alkali

收稿日期: 2022-10-25

基金项目: 国家自然科学基金(41962014, 42167020); 广西自然科学基金(2018GXNSFDA281038, 2019GXNSFAA245025)

作者简介: 曾召田(1981-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境岩土工程研究, E-mail: zengzhaotian@163.com。

吕海波(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: lhb@glut.edu.cn。

Received: 2022-10-25

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 41962014, 42167020); Natural Science Foundation of Guangxi Province (Nos. 2018GXNSFDA281038, 2019GXNSFAA245025)

Author brief: ZENG Zhaotian (1981-), PhD, professor, doctoral supervisor, main research interest: environmental geotechnical engineering, E-mail: zengzhaotian@163.com.

LV Haibo (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: lhb@glut.edu.cn.

conditions was investigated in this paper. MX-80 bentonite was subjected to alkali-heat conditions, i.e., $T=90^{\circ}\text{C}$ and $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$ for duration of 0, 15, 30, 45, 60, 90 days, respectively. The variation of physical properties such as the specific gravity, specific surface area and swell index of MX-80 bentonite was studied through laboratory experiments. Some representative specimens were selected for X-ray diffraction (XRD) tests and thermogravimetric analysis (TGA) tests to provide a reasonable explanation from microscopic perspective. The results showed that the specific gravity, specific surface area and swell index of bentonite decreased sharply from 0 to 45 days, gradually levelling off after then, finally, the reduction amplitudes were 13.6%, 18.5% and 58.1% after 90 days, respectively. Montmorillonite content decreased and albite content increased. The changes of montmorillonite and albite were -23.3% and +3.7% after 90 days. The content of free water, weakly bound water and strongly bound water decreased, and the content of the three decreased by 2.84%, 0.13% and 0.24% respectively after 90 days. The fundamental reason for the deterioration of bentonite physical properties over time under high temperature and strong alkali conditions was the dissolution of montmorillonite.

Keywords: bentonite; high temperature-strong alkaline conditions; physical property; aging effect; montmorillonite dissolution

深地质处置库(DGR)是目前世界上大多数国家处理高水平放射性核废料的首选方法,即采用废物罐、缓冲材料(主要是膨润土)和围岩组成多屏障防护体系,将高放射性废物封存在地下500~1 000 m 稳定的定围岩中,实现高放射性废物与生物圈的永久隔离^[1-2]。膨润土的主要成分是蒙脱石,其良好的物理性能(高膨胀性、低渗透性、优良的核素吸附能力等)符合深地质处置库的标准,被认为是一种优越的缓冲材料^[3]。

在处置库运营过程中,膨润土构筑的缓冲层材料物理性能的演化涉及诸多因素。其中,混凝土衬砌在地下水作用下将发生老化衰解,释放大量的 K^+ 、 Na^+ 、 OH^- 等离子,产生碱性孔隙水溶液,相关研究指出^[4],碱液浓度可达0.5 mol/L(即pH=13.7),作为缓冲材料的膨润土将受到强碱溶液的侵蚀。为此,许多学者研究了碱溶液作用下膨润土物理性能和矿物成分的演化规律。如张虎元等^[2]采用接触扩散试验模拟了30、60℃下碱溶液在膨润土中的扩散,并证实了膨润土中蒙脱石矿物的溶解损失与溶液pH值和试验温度成正相关关系;秦爱芳等^[5]发现,高浓度碱溶液对膨润土的膨胀力有弱化作用;Bauer^[6]分析了高浓度KOH溶液对蒙脱石的影响发现,蒙脱石矿物溶解产生了沸石、钾长石等矿物;陈宝等^[7]发现,碱性溶液侵蚀高庙子膨润土会导致其有效成分蒙脱石的溶解。

缓冲材料不仅受到上述化学场(碱性孔隙水)的侵蚀作用,还要经受温度场(核废料衰变热)的长期作用。近年来,学者们针对温度场作用下膨润土的物理性能进行了部分探究:Kale等^[8]研究110℃热老化作用后印度膨润土的物理性能,发现其膨胀性能、比重和液塑限等物理性能指标均有所下降;谈

云志等^[9]发现,持续经受105℃高温作用后,膨润土的水-力性能大幅衰减,蒙脱石颗粒发生缩合;秦亚婷等^[10]对膨润土进行高温处理后发现,蒙脱石部分结构被破坏不可恢复。综合上述研究发现:考虑温度、碱溶液、老化时间等单一因素对膨润土物理性能的研究取得了部分成果,但目前尚缺乏高温强碱条件下膨润土物理性能的时效性研究的相关报道。

目前中国、法国等大多数国家处置库最高设计温度为90~100℃^[8],同时,处置库使用寿命至少要达到 10^4 a ^[1],因此,在高温强碱条件下,膨润土的物理性能是否随时间发生变化(即时效性)事关处置库的长期稳定。笔者以MX-80膨润土为研究对象,在高温强碱($T=90^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$)条件下反应至预定时间($t=0, 15, 30, 45, 60, 90 \text{ d}$)后,对试样的物理性能(比重、比表面积、膨胀指数等)进行一系列试验,研究膨润土试样的物理性能指标随反应时长 t 的变化规律;结合X射线衍射(XRD)和热重分析(TGA)等微观试验,探讨上述试样中矿物成分和结合水的变化规律,从微观角度阐释高温强碱条件下膨润土物理性能时效性的产生机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验选用的怀俄明州MX-80钠基膨润土为国际上使用最多的缓冲材料^[11],购自无锡鼎隆矿业有限公司,呈灰白色,初始含水率约10%,试样的基本性质指标见表1;采用X射线荧光光谱分析(XRF)试验用土的主要成分及含量(表2);由此可知, MX-80膨润土中蒙脱石含量为77%,中国缓冲材料使用的高庙子膨润土中,蒙脱石含量75%左右^[3],两种膨润土物理力学性能相当。

表1 MX-80膨润土的基本性质

Table 1 Basic properties of MX-80 bentonite

比重	液限/ %	塑限/ %	比表面积/ (m ² /g)	膨胀指数/ (mL/(2 g))	蒙脱石含量/%
2.78	323.2	32.7	576.8	43	77

表2 MX-80膨润土的化学成分及含量

Table 2 Chemical component of MX-80 bentonite and corresponding contents

						%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	其他
62.52	20.32	3.11	2.42	1.64	2.70	6.57

1.2 试验方案及测试方法

1.2.1 高温强碱作用模拟过程

为研究高温强碱条件下膨润土物理性能的时间效应,试验温度T设置为90 °C^[8],碱溶液浓度C_{NaOH}设置为0.5 mol/L^[4],反应时长t分别设置为0、15、30、45、60、90 d。试样预处理过程如下:

1)称取20 g NaOH粉末,倒入装有1 L去离子水的烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀,配制出的碱溶液(C_{NaOH}=0.5 mol/L)用于模拟碱性孔隙水溶液。

2)称取500 g MX-80膨润土粉末,装入特制的不锈钢罐(耐高温、耐腐蚀)中,加入配制好的碱溶液并搅拌均匀,膨润土粉末与碱溶液质量比为1:2。

3)将不锈钢罐放置于90 °C高精密烘箱中,模拟高温强碱环境,如图1所示,设定的反应时长t分别为15、30、45、60、90 d,另设定反应时长为0 d的试样为对照组(即试样未受高温强碱作用)。



图1 MX-80膨润土的高温强碱作用模拟过程

Fig. 1 Simulation process of high temperature-strong alkaline action on MX-80 bentonite

4)从烘箱中依次取出达到设定时长的不锈钢罐,将罐中的膨润土烘干(105 °C),冷却至室温25 °C,粉碎并过0.075 mm筛,取筛下试样装入塑料袋密封备用。

1.2.2 试验方法

1)比重试验

比重G_s是土力学中最基本的三大物理指标之

一,也是计算孔隙率、饱和度等必需的土性参数,采用比重瓶法进行测试;由于膨润土的主要矿物成分为吸水性极强的蒙脱石,故选用脱气煤油作为溶剂,试验过程参照土工试验方法标准^[12],计算公式为

$$G_s = \frac{m_d}{m_{bw} + m_d - m_{bws}} \times G_{iT} \quad (1)$$

式中:m_{bw}为比重瓶+煤油总质量,g;m_{bws}为比重瓶+煤油+试样总质量,g;m_d为土样质量,g;G_{iT}为T °C时煤油的比重,采用文献[13]中的数值。

2)比表面积试验

比表面积SSA与土中矿物成分、土颗粒大小密切相关,一定程度上能反映出膨润土的持水性能和吸附能力,采用能测得晶格内表面积的乙二醇乙醚法进行测试,试验过程参照文献[14]。该方法测得的比表面积计算式为

$$SSA = \frac{w_2 - w_1}{0.000\,286(w_1 - w_0)} \quad (2)$$

式中:w₂为铝盒+干试样+吸附的乙二醇乙醚质量,g;w₁为铝盒+干试样质量,g;w₀为铝盒质量,g;0.000 286为换算因素,指每平方米表面需要0.000 286 g乙二醇乙醚。

3)膨胀指数试验

膨胀指数SI表征膨润土颗粒的吸水膨胀能力,是国际上评价膨润土膨胀性能的通用表征指标,采用ASTM D5890^[15]规范要求测定:取过0.075 mm标准筛的膨润土粉末2.0 g,放入105 °C烘箱中烘24 h;以每次0.1 g将试样缓慢放入盛有90 mL去离子水的具塞量筒中,每次加入时间约30 s,待膨润土颗粒沉入量筒底部后,再进行下一次加样,两次加样的时间间隔不少于10 min,直到2.0 g试样全部加入水中沉至量筒底部;加入去离子水至100 mL,静置24 h后进行读数,精确至0.5 mL。

同一组试验采用3个试样进行平行试验,取平均值作为最终试验结果。

4)细微观试验

X射线衍射试验(XRD):采用荷兰PANalytical B.V公司的X射线衍射仪测试高温强碱作用不同时间后MX-80膨润土试样的矿物成分变化情况。运行参数:射线管电压为40 kV;射线管电流为40 mA;铜靶(Cu);CuK α 辐射;初始角度为5°;终止角度为80°;扫描速度为8°/min;测试温度为25 °C;试验结果采用软件Jade 6进行分析和处理。

热重分析试验(TGA):采用美国TA公司的TGA Q500型热重分析仪测试高温强碱作用不同时间后MX-80膨润土试样质量随温度的变化情况。试验运行参数:试验气氛为氮气;升温速率为

10.0 °C/min; 为全面测出试样中自由水和结合水的含量, 以反映膨润土的吸水性能, 将升温范围定为 30~400 °C。

2 试验结果与讨论

2.1 比重试验

图 2 为 MX-80 膨润土在高温强碱条件 ($T=90^{\circ}\text{C}$ 、 $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$) 下反应 0、15、30、45、60、90 d 后的比重值变化曲线。由图 2 可知: 1) 随着反应时长 t 的增加, MX-80 膨润土试样的比重 G_s 先急剧减小, 由初始状态的 2.784 ($t=0 \text{ d}$) 陡降到 45 d 时的 2.417, 降幅约为 13.2%; 2) 45 d 后比重值趋于稳定, 基本在平均值 2.415 上下波动; 3) 相较于未预处理试样 ($t=0 \text{ d}$), $t=90 \text{ d}$ 后试样的比重值降至 2.405, 降幅约 13.6%。

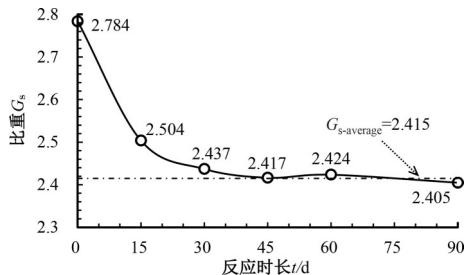


图 2 比重随反应时长的变化

Fig. 2 Variation of specific gravity with reaction time

2.2 比表面积试验

图 3 为 MX-80 膨润土在高温强碱条件 ($T=90^{\circ}\text{C}$ 、 $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$) 下反应 0、15、30、45、60、90 d 后的比表面积变化曲线。由图 3 可知: 1) 随着反应时长 t 的增加, MX-80 膨润土的比表面积先急剧减小, 由初始状态的 576.8 m^2/g ($t=0 \text{ d}$) 陡降到 45 d 时的 473.3 m^2/g , 降幅约 17.9%; 2) 45 d 后比表面积趋于稳定, 基本围绕着平均值 470.1 m^2/g 上下波动; 3) 相较于未预处理试样 ($t=0 \text{ d}$), $t=90 \text{ d}$ 后试样的比表面积降至 470.0 m^2/g , 降幅约 18.5%。

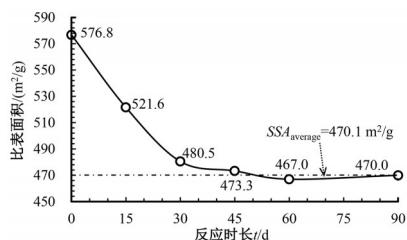


图 3 比表面积随反应时长的变化

Fig. 3 Variation of specific surface area with reaction time

2.3 膨胀指数试验

图 4 为 MX-80 膨润土在高温强碱条件 ($T=90^{\circ}\text{C}$ 、 $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$) 下反应 0、15、30、45、60、

90 d 后的膨胀指数 SI 变化曲线。由图 4 可知: 1) 随着反应时长 t 的增加, MX-80 膨润土试样的膨胀指数先急剧减小, 由初始状态的 43 $\text{mL}/(2 \text{ g})$ ($t=0 \text{ d}$) 陡降到 45 d 时的 21 $\text{mL}/(2 \text{ g})$ ($t=45 \text{ d}$), 降幅约 51.2%; 2) 45 d 后膨胀指数变化渐缓趋于稳定, 围绕着平均值 20 $\text{mL}/(2 \text{ g})$ 上下波动; 3) 相较于未预处理试样 ($t=0 \text{ d}$), $t=90 \text{ d}$ 后试样的膨胀指数降至 18 $\text{mL}/(2 \text{ g})$, 降幅约 58.1%。

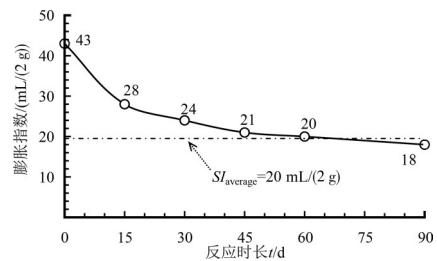


图 4 膨胀指数随反应时长的变化

Fig. 4 Variation of swell index with reaction time

2.4 讨论

由试验结果分析可知, 高温强碱条件下 MX-80 膨润土的物理性能指标(比重值、比表面积及膨胀指数)均随反应时长 t 的增加而减小, 反应前期($0\sim45 \text{ d}$)物性指标下降较快, 45 d 后下降趋势逐渐变缓, 最终达到稳定值, 呈现出明显的时间效应(即“时效性”)。上述现象可从 3 个方面解释: 1) 黏土比重的大小与矿物成分有关, 它是黏土矿物基本物理化学属性之一。相关研究^[5-7]发现, 膨润土在强碱环境下将发生矿物成分的转化, 其主要成分蒙脱石将转化为钠长石、沸石等矿物, 而这三者自身比重值由大到小排列为: 蒙脱石(2.78)>钠长石(2.61)>方沸石(2.24)^[16]; 因此, 膨润土中蒙脱石等矿物成分含量的变化将导致比重的改变。2) 文献[14]指出, 蒙脱石为平面层状结构, 晶格单元为两个硅氧四面体夹一个铝氧八面体, 独特的结构使得乙二醇乙醚滴入土样后将以单层分子的形式覆盖在蒙脱石晶格的内表面和外表面, 两者之和为总比表面积, 因而蒙脱石具有较大的比表面积。由表 1 可知, MX-80 膨润土中蒙脱石含量达到 77%, 因此, 膨润土比表面积变化主要取决于蒙脱石含量的变化。3) 由土质学^[17]可知, 膨润土的主要成分蒙脱石具有较大的比表面积且带有大量负电荷, 在水化过程中可吸附大量的阳离子和水分子, 因此层间距离增大, 体积发生膨胀。蒙脱石的存在使得膨润土具有较强的水化膨胀能力, 因此膨润土膨胀指数的大小与蒙脱石含量直接相关。由此可见, 上述现象产生的本质原因在于强碱溶液对膨润土主要矿物成分蒙脱石的溶蚀作用, 蒙脱石含量减少, 而高温条件促进

了该作用进程。为了验证上述推断,将采用XRD和TGA试验对高温强碱条件下膨润土物理性能时效性的微观机制进行探究。

3 膨润土物理性能时效性的微观机制

3.1 X射线衍射(XRD)

为分析高温强碱条件下反应时间对MX-80膨润土矿物成分的影响,利用XRD试验分析膨润土矿物成分的变化规律。图5为MX-80膨润土在高温强碱条件($T=90^{\circ}\text{C}$ 、 $C_{\text{NaOH}}=0.5\text{ mol/L}$)下反应0、30、45、60、90 d后的X射线衍射图谱。

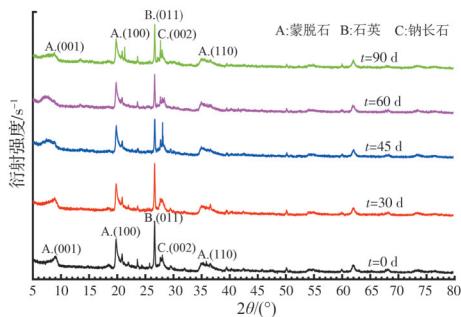


图5 MX-80膨润土的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of MX-80 bentonite

由图5可以看出,随反应时长 t 的增加,MX-80膨润土试样中蒙脱石(001)峰逐渐偏移,峰线逐渐弥散,石英(011)峰的峰强显著降低,钠长石(002)峰的峰面积增大。因此,为定量评估上述矿物的衍射角、峰强和含量等变化规律,对XRD结果进行半定量分析,结果如表3、表4和表5所示。其中,矿物的衍射角、晶层间距、峰强、积分面积直接由Jade 6导出;蒙脱石含量的计算方法是先求得各试样中蒙脱石(001)峰积分面积与初始矿物($t=0\text{ d}$)中蒙脱石(001)峰积分面积(19 874)之比,再乘以初始矿物中蒙脱石含量(77%),得到各试样中蒙脱石的百分含量^[2]。石英和钠长石含量的计算同样采用此方法。

表3 蒙脱石(001)峰的相关参数

Table 3 Parameters of the (001) peak of montmorillonite

反应时长/d	衍射角/(°)	晶层间距/ $d/\text{\AA}$	峰强/ s^{-1}	积分面积	蒙脱石含量/%
0	8.84	10	330	19 874	77.0
30	9.09	9.7	301	17 897	69.3
45	8.07	10.9	162	16 144	62.5
60	7.68	11.7	170	15 267	59.2
90	8.84	9.98	140	13 854	53.7

由表3和图5可知:1)随着反应时长 t 的增加,蒙脱石的最强峰A.(001)的峰强由 330 s^{-1} ($t=0\text{ d}$)降至 140 s^{-1} ($t=90\text{ d}$),A.(001)峰发生偏移,峰线不

对称,衍射角发生变化;2)试样($t=0, 30, 45, 60, 90\text{ d}$)中蒙脱石含量依次为77.0%、69.3%、62.5%、59.2%、53.7%,试样的蒙脱石含量随反应时长 t 的增加而减小,说明在高温强碱环境下膨润土中的有效成分蒙脱石发生溶解,含量减少,结晶度变差。

表4 石英(011)峰的相关参数

Table 4 Parameters of the (011) peak of quartz

反应时长/d	衍射角/(°)	晶层间距/ $d/\text{\AA}$	峰强/ s^{-1}	积分面积	石英含量/%
0	26.6	3.3	2 035	29 682	9.0
30	26.6	3.3	1 944	28 580	8.6
45	26.7	3.3	1 684	20 104	6.1
60	26.6	3.3	1 482	19 296	5.8
90	26.7	3.3	1 252	17 782	5.4

表5 钠长石(002)峰的相关参数

Table 5 Parameters of the (002) peak of albite

反应时长/d	衍射角/(°)	晶层间距/ $d/\text{\AA}$	峰强/ s^{-1}	积分面积	钠长石含量/%
0	27.7	3.2	356	19 808	7.0
30	27.7	3.2	535	23 976	8.4
45	27.7	3.2	433	24 748	8.7
60	27.7	3.2	289	25 798	9.1
90	27.7	3.2	960	30 344	10.7

由表4和图5可知:1)随着反应时长 t 的增加,石英衍射峰B.(011)的峰强减小,其值由 $2 035\text{ s}^{-1}$ ($t=0\text{ d}$)降至 $1 252\text{ s}^{-1}$ ($t=90\text{ d}$),衍射角和晶层间距未发生变化,衍射线尖锐且对称;2)试样($t=0, 30, 45, 60, 90\text{ d}$)中石英含量依次为9.0%、8.6%、6.1%、5.8%、5.4%,随反应时长 t 的增加而减小,说明在高温强碱环境下膨润土中的石英也发生了溶解,石英含量减少,但结晶度仍然较好。

由表5和图5可知:1)随着反应时长 t 的增加,钠长石衍射峰C.(002)的峰线逐渐变宽,峰强升高,其值由 356 s^{-1} ($t=0\text{ d}$)增至 960 s^{-1} ($t=90\text{ d}$),衍射角和晶层间距未发生变化,衍射峰变宽;2)试样($t=0, 30, 45, 60, 90\text{ d}$)中钠长石含量依次为7.0%、8.4%、8.7%、9.1%、10.7%,随反应时长 t 的增加而增加,说明在高温强碱环境下膨润土中有新矿物(钠长石)生成,钠长石含量增加。

综上所述,XRD试验结果表明,在高温强碱环境下,MX-80膨润土中矿物成分发生了变化,而矿物成分的变化将引起膨润土物理性能指标的变化。蒙脱石含量与物性指标(比重、比表面积和膨胀指数等)密切相关,随着反应时长 t 的增加,MX-80膨润土试样中蒙脱石含量由初始状态($t=0\text{ d}$)的77.0%降至45 d时的62.5%,降幅约18.8%,45 d后蒙脱石含量仍有所减少,但降幅较小上述蒙脱石

含量的变化规律与比重、膨胀指数和比表面积的变化规律基本一致,可以很好地解释高温强碱条件下 MX-80 膨润土物性指标的时效性。此外,钠长石属于非膨胀性矿物,相较于含量 50% 以上的蒙脱石,膨润土中含量仅 10% 左右的钠长石对其物理性能的影响则相对较小。另一方面,石英含量的减少对上述 MX-80 膨润土物性指标的变化不会产生明显的影响,但会引起膨润土导热性能的下降,应在土壤热特性研究中予以考虑。值得注意的是,在高温强碱条件下,膨润土中蒙脱石溶解,石英含量减少,钠长石含量增加,这一研究结论在常温强碱条件下已得到证实:秦爱芳等^[5]发现,在常温强碱条件下,膨润土中蒙脱石含量和方英石含量减少,长石含量增加;童艳梅等^[18]在室温(20~25℃)下采用 KOH 溶液开展了为期一年的接触扩散试验,同样发现膨润土中蒙脱石、石英等矿物含量明显减少,长石类矿物含量增加。

3.2 热重分析(TGA)

XRD 试验结果表明,在高温强碱条件下,MX-80 膨润土中蒙脱石含量减少,而蒙脱石含量的减少将导致膨润土颗粒吸水性能下降,因此,采用 TGA 试验研究试样中自由水和结合水含量的变化,进一步验证上述推断。图 6 为 MX-80 膨润土在高温强碱条件($T=90^{\circ}\text{C}$ 、 $C_{\text{NaOH}}=0.5 \text{ mol/L}$)下反应 0、45、60、90 d 后的热重曲线。

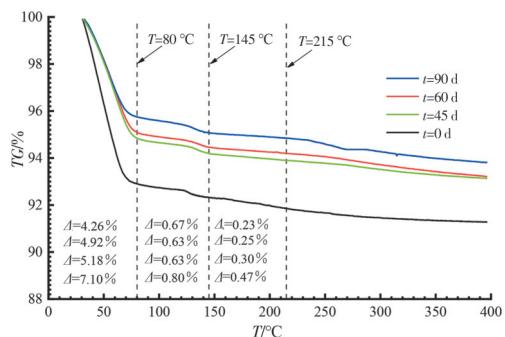


图 6 MX-80 膨润土的热重曲线

Fig. 6 Thermal gravity curves of MX-80 bentonite

根据 Choi 等^[19]、谢刚等^[20]的研究成果,将热重曲线划分为 3 个阶段:第 I 阶段($30\sim80^{\circ}\text{C}$),自由水脱附;第 II 阶段($80\sim145^{\circ}\text{C}$),弱结合水脱附;第 III 阶段($145\sim215^{\circ}\text{C}$),强结合水脱附。因此,将图 6 中的上述热重曲线分为 3 个阶段后,再求出各阶段的热重变化量 Δ ;试样在第 I 阶段中的热重变化量 Δ 反映试样吸附自由水的含量,第 II 阶段中的热重变化量 Δ 反映试样吸附弱结合水的含量,第 III 阶段中的热重变化量 Δ 反映试样吸附强结合水的含量。

由图 6 可知:在第 I 阶段, $t=0, 45, 60, 90 \text{ d}$ 时试

样中自由水的热失重量依次为 7.10%、5.18%、4.92%、4.26%;在第 II 阶段,弱结合水的热失重量依次为 0.80%、0.63%、0.63%、0.67%;在第 III 阶段,强结合水的热失重量依次为 0.47%、0.30%、0.25%、0.23%。由此可知,随着反应时长 t 的增加,膨润土试样中自由水、弱结合水和强结合水的含量在 0~45 d 内明显减少,自由水含量由初始状态($t=0 \text{ d}$)的 7.10% 降到 45 d 时的 5.18%,降幅约 27.0%,弱结合水含量由初始状态($t=0 \text{ d}$)的 0.80% 降到 45 d 时的 0.63%,降幅约 21.3%,强结合水含量由初始状态($t=0 \text{ d}$)的 0.47% 降到 45 d 时的 0.30%,降幅约 36.2%,45 d 后自由水、弱结合水和强结合水的含量基本稳定。试样中自由水、弱结合水和强结合水含量的变化反映出膨润土吸水性能的变化,在 0~45 d 内膨润土试样吸水性能急剧下降,45 d 后逐渐稳定,即膨润土的吸水性能也具有时效性。由土质学^[17]可知,土水之间存在氢键链接、水化阳离子吸附、范德华吸引力、渗透吸附等相互作用,自由水和结合水吸附在蒙脱石的表面和层间,因此,膨润土吸水性能变化与蒙脱石含量的变化息息相关。膨润土吸水性能的时效性与蒙脱石含量的时效性相一致,TGA 试验结果与 XRD 试验结果完全吻合。

在上述热重分析中,未处理试样($t=0 \text{ d}$)吸附的自由水、弱结合水、强结合水的含量依次为 7.10%、0.80%、0.47%,而 $t=90 \text{ d}$ 后三者含量依次为 4.26%、0.67%、0.23%,说明在高温强碱环境下反应 90 d 后,MX-80 膨润土自由水含量减少 2.84%,弱结合水含量减少 0.13%,强结合水含量减少 0.24%。然而,试验中温度仅为 90 °C,据 Choi 等^[19]、谢刚等^[20]的研究成果,在此温度范围内仅有自由水和部分弱结合水会发生迁移脱附,而强结合水不会发生脱附现象。结合 XRD 试验结果,笔者认为,在 90 °C 下 MX-80 膨润土中强结合水和弱结合水含量减少的本质原因是,在高温强碱环境下,膨润土中吸水性能较好的蒙脱石发生溶蚀分解,同时新生成吸水能力较弱的矿物(钠长石),从而导致膨润土吸附的弱结合水和强结合水含量减少。这进一步验证了高温强碱条件下膨润土中主要矿物蒙脱石的溶蚀分解是引起其物理性能劣化时效性的根本原因。

4 结论

1) MX-80 膨润土粉末的比重、比表面积和膨胀指数均随反应时长 t 的增加而降低,反应前期(0~45 d)各项指标减小较快,45 d 后逐渐趋于稳定;相

较于未处理试样($t=0$ d),90 d后上述物性指标的降幅依次为13.6%、18.5%、58.1%。

2)MX-80膨润土中蒙脱石和石英的含量随反应时长 t 的增加而减少,而钠长石含量随反应时长 t 的增加而增加,45 d后蒙脱石、石英和钠长石含量逐渐趋于稳定;相较于未处理的试样($t=0$ d),90 d后蒙脱石含量减少23.3%,石英含量减少3.6%,钠长石含量增加3.7%。

3)MX-80膨润土吸附的自由水、弱结合水和强结合水含量均随反应时长 t 的增加而减少,45 d后逐渐趋于稳定;相较于未处理试样($t=0$ d),90 d后自由水、弱结合水和强结合水含量分别减少2.84%、0.13%、0.24%。

4)高温强碱条件下MX-80膨润土物理性能随时间发生劣化效应的根本原因在于,膨润土中有效成分蒙脱石发生溶解,含量下降,非膨胀性矿物钠长石含量增加,导致膨润土的膨胀性能和吸附性能减弱,比重、比表面积和膨胀指数降低。

参考文献

- [1] 王驹,陈伟明,苏锐,等.高放废物地质处置及其若干关键科学问题[J].岩石力学与工程学报,2006,25(4):801-812.
WANG J, CHEN W M, SU R, et al. Geological disposal of high-level radioactive waste and its key scientific issues[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(4): 801-812. (in Chinese)
- [2] 张虎元,童艳梅,贾全全.强碱性溶液扩散对高庙子膨润土的化学腐蚀[J].岩石力学与工程学报,2020,39(1):166-176.
ZHANG H Y, TONG Y M, JIA Q Q. Corrosion of GMZ bentonite by diffusion of strong alkaline solution [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(1): 166-176. (in Chinese)
- [3] 温志坚.中国高放废物处置库缓冲材料物理性能[J].岩石力学与工程学报,2006,25(4):794-800.
WEN Z J. Physical property of China's buffer material for high-level radioactive waste repositories [J]. Chinese Journal of Rock Mechanical and Engineering, 2006, 25 (4): 794-800.
- [4] RAMIREZ S, CUEVAS J, VIGIL R, et al. Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions[J]. Applied Clay Science, 2002, 21(5/6): 257-269.
- [5] 秦爱芳,胡宏亮.碱性溶液饱和高庙子钙基膨润土膨胀特性及预测[J].岩土力学,2020,41(Sup1):123-131.
QIN A F, HU H L. Expansion characteristics and prediction of alkaline solution saturated Gaomiaozi calcium-based bentonite [J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41 (Sup1): 123-131. (in Chinese)
- [6] BAUER A. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. Clay Minerals, 1999, 34(2): 259-273.
- [7] 陈宝,张会新,陈萍.高碱溶液对高庙子膨润土侵蚀作用的研究[J].岩土工程学报,2013,35(1):181-186.
CHEN B, ZHANG H X, CHEN P. Erosion effect of hyper-alkaline solution on Gaomiaozi bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(1): 181-186. (in Chinese)
- [8] KALE R C, RAVI K. Influence of thermal loading on index and physicochemical properties of Barmer bentonite [J]. Applied Clay Science, 2018, 165: 22-39.
- [9] 谈云志,李辉,王培荣,等.膨润土受热作用后的水-力性能研究[J].岩土力学,2019,40(2):489-496.
TAN Y Z, LI H, WANG P R, et al. Hydro-mechanical performances of bentonite respond to heat-treated history [J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, 40(2): 489-496. (in Chinese)
- [10] 秦亚婷,彭同江,孙红娟,等.高温处理对钠化膨润土蒙脱石结构变化的影响[J].四川大学学报(自然科学版),2021,58(3):159-164.
QIN Y T, PENG T J, SUN H J, et al. The effect of high temperature treatment on the structure of sodium-bentonite montmorillonite[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2021, 58(3): 159-164. (in Chinese)
- [11] CUI Y J. On the hydro-mechanical behaviour of MX80 bentonite-based materials[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2017, 9(3): 565-574.
- [12] 土工试验方法标准:GB/T 50123—2019[S].北京:中国计划出版社,2019.
Standard for geotechnical testing method: GB/T 50123—2019 [S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese)
- [13] 张明泉.关于用煤油测定土的比重的讨论[J].水文地质工程地质,1987,14(6):52-53.
ZHANG M Q. Discussion on determining the specific gravity of soil with kerosene [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1987, 14(6): 52-53. (in Chinese)
- [14] 吕海波,钱立义,常红帅,等.黏性土几种比表面积测试方法的比较[J].岩土工程学报,2016,38(1):124-130.
LÜ H B, QIAN L Y, CHANG H S, et al. Comparison of several methods for determining specific surface area of clayey soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(1): 124-130. (in Chinese)
- [15] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners: ASTM D5890-2002 [S]. Philadelphia: ASTM, 2002.
- [16] 秦善,王长秋.矿物学基础[M].北京:北京大学出版社,2006.

- QIN S, WANG C Q. Mineralogical basis [M]. Beijing: Peking University Press, 2006. (in Chinese)
- [17] 高国瑞. 近代土质学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2013.
- GAO G R. Neoteric soil geotechnology [M]. 2nd edition. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)
- [18] 童艳梅, 张虎元, 周光平, 等. 高庙子膨润土中蒙脱石碱性溶蚀的矿物学证据[J]. 岩土力学, 2022, 43(11): 1-11.
- TONG Y M, ZHANG H Y, ZHOU G P, et al. Mineralogical evidences of alkaline dissolution of montmorillonite in GMZ bentonite[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(11): 1-11. (in Chinese)
- [19] CHOI J W, WHANG J, CHUN K, et al. Thermal effects on the physicochemical properties of domestic bentonite as a buffer material of spent fuel repository [J]. Nuclear Engineering and Technology, 1991, 23: 456-464.
- [20] 谢刚, 邓明毅, 张龙. 黏土结合水的热分析定量研究方法[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(6): 1-4, 91.
- XIE G, DENG M Y, ZHANG L. A study on the influence of electrolytes on clay bound water[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2013, 30(6): 1-4, 91. (in Chinese)

(编辑 胡玲)