

集成回填材料的膨胀性能研究

范香¹, 杜金阳², 易发成³

(1. 西南财经大学天府学院, 四川 绵阳 621000;

2. 四川仁智石化科技有限责任公司, 四川 绵阳 621000; 3. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要:与单一膨润土相比,集成回填材料(新疆沸石与新疆膨润土混合物、安徽凹凸棒石与新疆膨润土混合物)能够提高防渗阻隔能力、热传导能力等,本文主要研究初始含水率、压制载荷、干密度、膨润土含量等因素对集成回填材料的膨胀率及膨胀力的影响。试验结果表明,初始含水量对集成回填材料的最终膨胀率和膨胀力影响不大,试样加水后体积迅速膨胀,2000 min 后体积增长速度缓慢,直至体积保持不变。同等情况下,压制载荷为 20 MPa 比 10 MPa 时最终膨胀率和膨胀力大,说明压制载荷对集成回填材料的膨胀性能有所影响;在同一含水率、同一压制载荷 20 MPa 条件下,最终膨胀率和膨胀力随干密度的增大而增大,这是因为干密度越大,混合物间的颗粒联系越紧密,当遇水膨胀后对膨胀仪的反作用也大。最后还得出复合矿物中膨润土含量占集成回填材料的比例越大,其膨胀率和膨胀力越大。同等比例下,由于沸石为非粘土矿物,而凹凸棒石为粘土矿物并含有部分蒙脱石矿物对复合矿物的膨胀性能有所贡献,因此添加凹凸棒石比沸石更容易得到膨胀性能较好的集成回填材料。然而在实际工程中采用集成回填材料时还要综合考虑影响其它工程性能和阻滞性能的因素,选择适合的集成回填材料配比及工程参数为将来高放深地质处理核废物打好坚实的基础。

关键词:膨润土;沸石;凹凸棒石;膨胀力;膨胀率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.013

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0060-06

按我国核电发展规划,2015年中国核电的装机容量将达到 3000×10^4 kW,到2020年将达到 4000×10^4 kW。我国轻水堆乏燃料累计将达到 2.0×10^3 t,此后每年都将卸下近千吨乏燃料,而重水堆(秦山3期)运行期满后,共将产生约 8.0×10^3 乏燃料^[1]。因此安全处置核废物已经成为中国社会急待解决的问题。和世界大多数国家一样,我国选择了深地质处置作为我国高放废物处置的主攻方向。根据国内外高放废物深地质处置方法和瑞典、日本、加拿大等国处置库场地下实验室的研究结果表明,缓冲回填材料在高放废物深地质处置中的作用是非常重要的。因此,为了达到高放废物安全处置的目的,普遍认为高放废物深地质处置中的回填材料应满足下列性能要求^[2-4]:a. 低透水性,能阻止和延缓地下水向废物包装容器渗透流动;b. 良好的膨胀性,回填材经吸水后体积膨胀,可堵塞周围介质中的所有空隙,降

低介质的孔隙度;c. 良好的吸附性,能吸附从高放废物中泄漏出的核素;d. 良好的热稳定性、耐辐射性;e. 导热性,能传导和散发核素衰变热保持处置库的稳定;f. 良好的化学稳定性;g. 较好的机械缓冲性;h. 经济性。为了满足回填材料在吸水后能堵塞周围介质中的所有空隙,降低介质的孔隙度,需使其保持一定的膨胀自愈能力来降低其渗透性,混合料的密实度越大越好,但与此同时其膨胀力也越来越大,如果处理不当,既不能起到阻滞地下水入侵废物罐内,同时也会损坏废物容器。因此在考虑集成回填材料密度时不能只追求回填材料密度高,同时也考虑缓冲/回填材料对废物容器的膨胀性能的影响。然而在实际工程中目前我国以内蒙古兴和县高庙子膨润土矿床为我国高放废物地质处置库回填材料供给基地的首选矿床,由于单一膨润土无法同时满足以上回填材料的各种要求,本文结合回填材料的各种性

收稿日期:2016-05-09;改回日期:2016-07-28

基金项目:国家自然科学基金项目(A3120080126)资助

作者简介:范香(1984-),女,硕士学位,讲师。

能(低渗透性、良好膨胀性能、热传导好等要求)。

本文以新疆阿尔泰膨润土(Na^+)、新疆沸石、安徽明光凹凸棒石、四川江油黄铁矿按一定的配比组合构成了复合矿物混合物,因此开展新疆沸石与新疆膨润土混合物(ZB)、安徽凹凸棒石与新疆膨润土混合物(AB)各成分比例对膨胀性能指标的研究、其影响因素的分析,对于确定我国新型缓冲回填材料配比问题有重要的指导意义。

1 试 验

1.1 样品

试验所用原材料:新疆阿尔泰膨润土(Na^+)、新

表 1 新疆阿尔泰膨润土物化工程指标

Table 1 The physico-chemical and engineering index of Xinjiang bentonite

胶质价 $/(\text{mL} \cdot 15 \text{g}^{-1})$	膨胀容 $/(\text{mL} \cdot 1 \text{g}^{-1})$	膨润值 $/(\text{mL} \cdot 3 \text{g}^{-1})$	pH 值	吸蓝量 $/(\text{Meq} \cdot 100 \text{g}^{-1})$	CEC $/(\text{Meq} \cdot 100 \text{g}^{-1})$	液限 /%	塑限 /%
>100	28	42	8.8	115	139	82.3	27
风干含水率 /%	容重 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	比重	干密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	孔隙率 /%	阳离子交换容量 $/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	塑性 指数	导热系数 $/(\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{C}^\circ)^{-1})$
14.47	2.23	2.52	1.89	24.10	0.82	51.1	0.21

新疆沸石主要为板状、片状、针状。由 X-衍射可知沸石主要矿物组成为丝光沸石、斜发沸石、叶沸石、石英,含少量蒙脱石、长石、水云母。由于沸石的 CEC 值远超过新疆膨润土矿(0.98 mmol/g),表明该沸石的阳离子交换吸附性能明显优于新疆膨润土矿,但沸石具有多孔的特点,隔水性差,需要添加膨润土来提高其隔水性,阻止地下水进入废物容器罐,防止放射性核素随地下水的迁移、扩散。

凹凸棒石是以一种层链状过渡结构的含水富镁硅酸盐为主的粘土矿物。其晶体结构属 2:1 型粘土矿物。由 X-衍射试验知凹凸棒石粘土主要矿物成分凹凸棒石、白云石、硅质矿物及蒙脱石。凹凸棒石的阳离子交换量为 29.53 Meq/100 g,比膨润土和沸石的小,孔隙率较大,导热系数最大,这主要是由于其中含有的硅质含量较高。根据前人的研究^[8],凹凸棒石对某些核素如铯的吸附性能较膨润土的好,所以论文也尝试着探索凹凸棒石作为优化复合矿物的候选材料,由于安徽凹凸棒石在最大干密度 0.842 g/cm³时渗透系数为 1.80×10⁻⁷ cm/s,也需要添加膨润土来降低其渗透系数,同时改善其固化阻滞核素的性能。然而回填材料放到地下几千米,核素释放出来的能量很难从废物罐中散热出来,而硫铁矿有很好的导热性能解决此问题。因此,根据不

疆沸石、安徽明光凹凸棒石、四川江油黄铁矿按一定的配比组合而成。其中新疆阿尔泰膨润土为浅灰白色,矿床地处新疆准噶尔盆地北部边缘,位于塔城地区和布克赛尔县境内。该矿赋存于白垩系上统艾里克湖组地层中,属内陆湖相沉积型矿,是目前我国和世界上发现储量较大的膨润土矿床。由 X-衍射试验表明,新疆阿尔泰膨润土主要矿物为 Na-蒙脱石,且含量较高,含有少量 α -石英,其工程指标见表 1,由于其具有良好的阳离子交换能力、膨胀性能等在本次试验中作为试验的基材^[5]。

同矿物材料在性能上的互补性,按一定的配比组合从而较好的发挥三种材料的优越性能,达到优化集成,各复合矿物组成含量见表 2。

表 2 复合矿物各组成部分的含量

Table 2 Composite mineral constituent content

矿物名称	沸石含量 /%	膨润土 含量/%	矿物名称	凹凸棒石 含量/%	膨润土 含量/%
Z ₅ B ₅	50	50	A ₅ B ₅	50	50
Z ₃ B ₇	30	70	A ₃ B ₇	30	70
Z ₂ B ₈	20	80	A ₂ B ₈	20	80
B	0	100	B	0	100

注:上述复合矿物中编号为 Z₅B₅代表沸石、膨润土各占沸石和膨润土混合物总质量的 50%,在此基础上加 10%的硫铁矿作为添加剂,其中 A-凹凸棒石,B-膨润土,P-硫铁矿,其余配比以此类推。

1.2 试验设备

本次试验需要的主要仪器及设备有:DJS 型轻型击实仪(单位体积击实功约 592.2 kJ/m³);DTM-2 型自动脱模机;WZ-2 型膨胀仪;烘箱及干燥器;感量 0.5 g 的天平;搅合工具及其他仪器等。

1.3 试验方法

1.3.1 无荷载膨胀试验

分别测定各个复合矿物样品在击实仪击实和静力压力机压实后进行无荷载有侧限条件下的单向膨

胀率,每隔一定时间用百分表测记位移计的读数,直到两次读数差值不超过 0.01 mm 时膨胀稳定。将试样用推土器取出放入烘箱,烘至恒量,取出放入干燥器内冷却后称量至 0.01 g。

膨胀率定义如下:

$$\delta_e = \frac{\Delta H}{H_0} 100 (\%) \quad (1)$$

$$\Delta H = R_t - R_0 \quad (2)$$

式中 δ_e —时间 t 时土的无荷载膨胀率(%),计算至 0.1;

ΔH —时间 t 时试样膨胀的增量(mm);

ΔH_0 —初样起始高度(mm);

R_t —时间 t 时百分表读数(mm); R_0 —试样开始百分表的读数(mm)。

1.3.2 有荷载膨胀试验

采用加荷平衡法分别测定各个复合矿物样品在击实仪击实和静力压力机压实后进行有荷载条件下的单向膨胀率。样品制备安装好后,向容器内自下而上注入纯水,保持水面高出试样顶面,百分表开始顺时针转动时,表明试样开始膨胀,立即施加适当的平衡荷载,使百分表指针回到原位。当试样在某一等级荷载下间隔 2 h 不再膨胀,则试样在该级荷载下达到稳定,允许膨胀率不大于 0.01 mm,记录施加的荷载。

膨胀力按下式计算:

$$P_e = \frac{w \times 10}{A} \quad (3)$$

式中: P_e —膨胀力(kPa);

w —施加在试样上的总平衡荷载(N);

A —试样面积(cm^2)。

2 试验结果与讨论

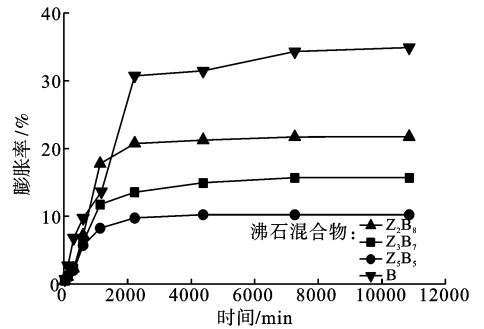
2.1 样品在无荷载条件下的膨胀率

2.1.1 膨润土含量对膨胀率的影响

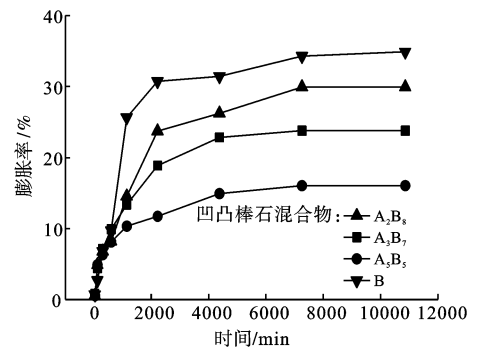
对集成复合矿物 ZB 和 AB 分别按不同比例配合。复合矿物品按最优含水率制备,击实仪击实完后用环刀取样迅速放入膨胀仪中,调整表的初始读数;然后缓慢注入蒸馏水,读取不同时间表的读数,直到试样不再膨胀为止。

不同比例 ZB、AB 膨胀率与时间关系曲线见图 1,由图 1 可知,不同比例样品在无荷载条件下膨胀率差别很大。总体的规律是膨润土含量越高其膨胀

率越大,试样加水后体积迅速膨胀,1500 min 后体积增长速度缓慢,直至体积保持不变含。同等比例条件下复合矿物 ZB 比 AB 的最大膨胀率小,尤其是同等比例下 A_5B_5 比 Z_5B_5 膨胀率大 10%,说明膨胀率与矿物组成中凹凸棒石、沸石比例有密切关系。总的来说 AB(凹凸棒石+膨润土)的膨胀率特性好于 ZB(沸石+膨润土),主要是因为沸石非粘土矿物,几乎没有膨胀性能,而凹凸棒石为粘土矿物并含有部分蒙脱石矿物对复合矿物的膨胀率有所贡献。



a 不同比例 ZB 膨胀率



b 不同比例 AB 膨胀率

图 1 膨胀率与时间关系曲线

Fig. 1 The curve relationship between swellings capacity and time

2.1.2 初始含水率和压制载荷对膨胀率的影响

采用自制压实模具,直径为 61.8 mm,高为 150 mm,对 A_2B_8 分别预制干密度约为 1.7 g/cm^3 ,不同的含水率在万能压力机压实,竖向荷载分别为 10 MPa 和 20 MPa,由于压实速度对试样最终密度无显著影响^[6-7],本研究以加载速率为 1.0 mm,最后用环刀取样进行在无荷载作用下的测出试样的膨胀率,结果见图 2。

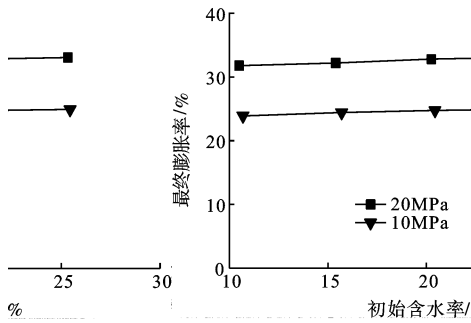


图2 A₂B₈最终膨胀率-初始含水率

Fig.2 Final swelling rate-initial water of A₂B₈

由图2可以看出初始含水率对最终膨胀率影响不大,这与 FEBEX 膨润土含量为 100%,干密度 ρ_d 为 1.5 g/cm³,竖向荷载 (0.1, 0.15, 1.0, 3.0) MPa 的条件下^[9],在蒸馏水中达到完全饱和时,试样最终膨胀变形随初始含水量的变化图一致。结果表明,初始含水量对最终膨胀率影响不大,尤其是在较大荷载时,初始含水量对最终膨胀率基本没有影响。但实验开始时含水率为 25% 比 15% 的膨胀率增长的快,这是因为一开始试样未饱和需要吸水,达到饱和时膨胀率才明显体现出来。此外,由图2可以看出,制样时的压制荷载为 20 MPa 比 10 MPa 下最终膨胀率大,说明压制荷载对混合物的膨胀率有一定影响。

2.1.3 干密度对最终膨胀率的影响

采用自制压实模具,对凹凸棒矿物 A₂B₈ 分别预制不同干密度,含水率为 15% 左右时压实成所需的干密度。无荷载作用下的膨胀率,发现随着干密度的增大最终膨胀率逐渐增大,见图3。结果显示与 Matsuoka H^[10] 膨润土含量 100% 时,在初始含水量 61.8%,竖直压力 4.112 MPa 条件下的膨胀试验,在相同压力下,最终膨胀率随干密度的增大而增大。

2.2 样品在有荷载作用下的膨胀力

2.2.1 初始含水率和压制荷载对膨胀力的影响

采用自制压实模具,进行 A₂B₈ 分别预制干密度约 1.7 g/cm³,不同的含水率在万能压力机压实,竖向荷载分别为 10 MPa 和 20 MPa,本研究以加载速率为 1.0 mm/s,最后用环刀取样进行在无荷载作用下的膨胀力,结果见图4。

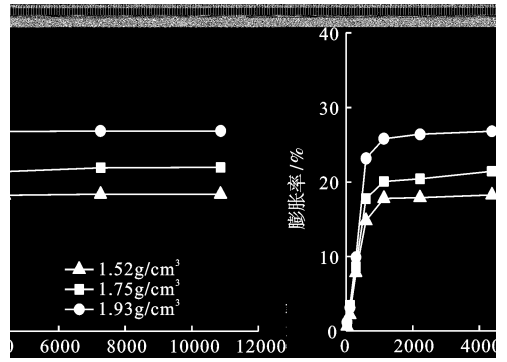


图3 不同干密度 A₂B₈ 膨胀率与时间曲线关系图

Fig.3 The curve relationship between swelling of different density of A₂B₈ and time

从图4看出,在同一干密度和压制荷载下,初始含水率对回填材料混合物的膨胀力影响不大,这与 FEBEX 膨润土^[9]和含量 50% 河南信阳^[11] 膨润土干密度为 (1.63 ~ 1.65) g/cm³ 的 4 组试样在蒸馏水中的膨胀试验的结果比较可见,膨胀力随初始含水量的变化没有明显的变化趋势,即初始含水量对膨胀力影响甚微。但同一干密度和含水率的情况下,压制荷载为 10 MPa 的样品比压制荷载 20 MPa 的膨胀力小的多,这是因为压力过大已破坏原有混合物间骨料的化学键,当遇水时这些分子作用力与水中的化学键组合后表现出很大的作用,这就是膨胀力。

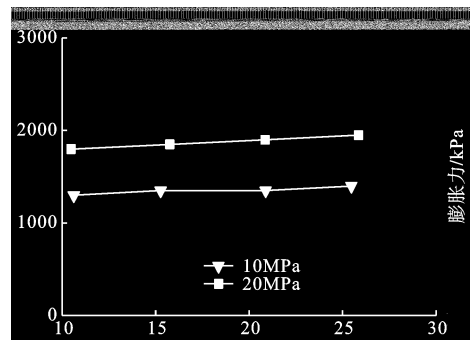


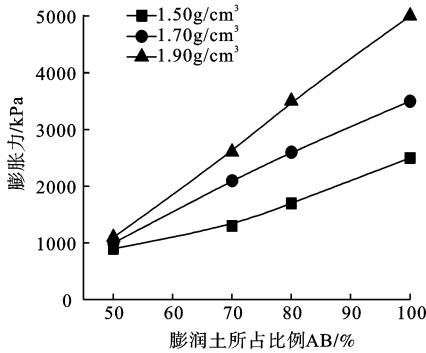
图4 A₂B₈的膨胀力-初始含水量与压制荷载的关系

Fig.4 The relationship between final swelling rate-initial water of A₂B₈ and pressure load of A₂B₈

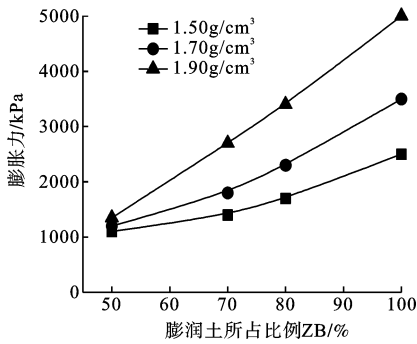
2.2.2 膨润土含量对膨胀力的影响

本次试验 ZB 和 AB 分别按不同比例配合。复合矿物品分别制备不同干密度约为 1.5 g/cm³、1.7 g/cm³、1.9 g/cm³,含水率为 15% 左右时压实成

所需的干密度,用环刀取样迅速放入膨胀仪中,调整表的初始读数;然后缓慢注入蒸馏水,读取不同时间表的读数,直到试样不再膨胀为止,结果见图 5。



a 不同配比、不同干密度 AB 混合物



b 不同配比、不同干密度 ZB 混合物

图 5 混合物的膨胀力曲线

Fig. 1 Swelling force curve of the mixture

由图 5 可以看出在同一含水率、同一压制载荷 20 MPa 下,随着膨润土的含量的增加,其膨胀力增大,这是因为膨润土中含有蒙脱石的缘故,而沸石和凹凸棒石的粘性差,遇水膨胀小。同时在同一配比、同一干密度的情况下,ZB 比 AB 的膨胀力小,主要是沸石的粘性比凹凸棒石差。试验结果与河南信阳^[11]的膨润土-砂的膨胀性能试验结果类似。只不过其添加了砂,而砂的粘性也较差。其中膨润土含量为 10% ~ 50%,干密度(1.35 ~ 1.84)g/cm³。

2.2.3 干密度对膨胀力的影响

由图 5 可以看出,在同一含水率、同一压制载荷 20 MPa 下,随着干密度的增大,混合物材料的膨胀力有增大的规律。此外,本文还进行单一矿物新疆膨润土在同一含水率和压制载荷的情况下,其膨胀力随着干密度变化的关系。这与膨润土-砂混合物试样^[6],在初始含水量一定的条件下,膨胀力试验

的结果比较表明,对于同一膨润土含量的混合物,膨胀力随干密度的增大而增大。因此在实际的工程中,要重视干密度对回填材料膨胀性能的影响。

3 结 论

(1) 不同比例集成矿物在无荷载条件下膨胀率和有荷载条件下的膨胀力差别很大。总体的规律是复合矿物中膨润土越多,其膨胀率和膨胀力越大。试样加水后体积迅速膨胀,2000 min 后体积增长速度缓慢,直至体积保持不变。A₂B₈ 比含 Z₂B₈ 最终膨胀率大 4% 左右。其他比例条件下 ZB 比 AB 的最大膨胀率小,尤其是膨润土占 50% 时 A₅B₅ 比 Z₅B₅ 膨胀率大 10%,说明膨胀率与所加添加剂比例有密切关系。总的来说 AB 的膨胀率特性好于 ZB,主要是因为沸石非粘土矿物,几乎没有膨胀性能,而凹凸棒石含有部分蒙脱石矿物。

(2) 试验表明,初始含水率对最终膨胀率和膨胀力影响不大。此外,制样时的压制载荷为 20 MPa 比 10 MPa 下最终膨胀率和膨胀力都大,说明压制载荷对混合物的膨胀率有一定影响。

(3) 在同一含水率、同一压制载荷 20 MPa 条件下,最终膨胀率和膨胀力随干密度的增大有增大的规律。

(4) 同等比例下,添加凹凸棒石比沸石得到集成回填材料的膨胀性能要好,实际工程利用膨胀力大减小孔隙填充在废物罐和围岩之间用于封闭处置库,密封废物处置区,填塞岩石缝隙。说明添加凹凸棒石比沸石可以获得较好膨胀性能缓冲/回填材料,在实际工程中采用集成回填材料时还要综合考虑影响其工程性能和阻滞性能的因素,选择适合的集成回填材料作为高放地质的缓冲/回填材料。

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.
- [2] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation [R]. First Report on Research and Development for the Geological Disposal of High-level Radioactive Waste. 1992. 141093-059.
- [3] The Disposal of Canada's Nuclear Fuel Waste. Engineered Barriers Alternatives [R]. 1994; AECL-1078COG-93-8
- [4] Japan Nuclear Cycle Development Institute. Second Progress

- Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan Support Report 2 Repository [R]. Desing and Engineering Technology. 2000;JNCTN1410 2000-003.
- [5] 侯莉. 回填材料的优化集成及其性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2008, 17-19.
- [6] 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(3):452-455.
- [7] Martin M, Cuevas J, Leguey S. Difusion of soluble salts under a temperature gradient after the hydration of compacted bentonite[J]. Applied Clay Science, 2000, 17:55-70.
- [8] 王金明, 易发成. 合成沸石对模拟核素 Cs⁺ 的吸附性能的研究[J]. 核动力工程, 2006, 27(3):108-111
- [9] 叶为民, 黄雨, 崔玉军, 等. 自由膨胀条件下高压实膨胀粘土微观结构随吸力变化特征[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(23):4571-4574
- [10] Komine H, Ogata N. Experimental study of swelling characteristics of compacted bentonite[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1994, 31(4):478-490.
- [11] Xu Y F, Matsuoka H, Sun D A. Swelling characteristics of fractal textured betonies and its mixtures[J]. AppClay Science, 2003(22):197-209.

Research on the Expansion Property of Integrated Backfill Materials

FanXiang¹, Du Jinyang², Yi Facheng³

- (1. Tian Fu College of Southwestern University of Finance and Economics, Mianyang, Sichuan, China;
2. Sichuan Renzhi Petrochemical Technology Company, Mianyang, Sichuan, China;
3. Southwest University of Science & Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: Compared with the single bentonite, integrated backfill material (Xinjiang zeolite and Xinjiang bentonite mixture, Anhui attapulgite and Xinjiang bentonite mixture) could increase the thermal conductivity and seepage blocking ability etc. . This paper mainly studied the impacts of initial water content, compaction load, dry density, bentonite content and so on of the expansion rate and expansion force in the integrated backfill material. The test result was that initial water content has little effect on the expansion and expansion pressure of final integrated backfill material. After adding water, the volume of the sample was rapidly expanding, and the volume growth rate of 2000 min was slow until the volume remains unchanged. Under the same circumstances, the final expansion volume and expansion force with the load 20MPa were higher than the one with load 10MPa. This indicated that the pressing load has an effect on the expansion performance of the integrated backfill material. In the same water content, the same press load 20MPa, the final the amount of swelling and swelling force increased with the increase of dry density. This was because the greater the dry density, the more closely the relationship between the particles of the mixture, when the water swelling in the expansion of the counter effect was also large. Finally, it was concluded that the ratio of bentonite content in compound mineral was larger than that of the integrated backfill material, and the bigger the expansion ratio and the expansion force were. Under the condition of equal proportions, due to zeolite for non clay minerals, and attapulgite clay mineral containing part of montmorillonite on mineral composite expansion properties contribute, so adding attapulgite were more likely to get expansion performance better of integrated backfill materials. However, considering the factors that affect the other engineering properties and block performance in the practical engineering using integrated backfill material, which chose suitable integrated backfill material proportioning and engineering parameters for high placed deep geological disposal of nuclear waste lay a good solid foundation. In the future.

Keywords: Bentonite; Zeolite; Bump; Expansion force; Expansion volume