

CNIC-01922

ECIT-0001

缓冲/回填材料——内蒙古 高庙子膨润土性能研究

刘晓东^{1,2} 罗太安¹ 朱国平¹ 陈庆春¹

(1. 东华理工大学, 江西抚州, 344000;

2. 核资源与环境省部共建教育部重点实验室, 江西抚州, 344000)

摘 要

研究按缓冲回填材料的性能要求,对内蒙古高庙子膨润土的物质组成与结构、物理化学性质、水理性质等进行了系统研究;对添加剂改善膨润土的压实性能进行了探索性实验研究。结果表明,高庙子钠基膨润土以蒙脱石为主要矿物成分,具有良好的吸附性、膨胀性、阳离子交换性和热稳定性;石英砂添加剂可以有效地改善膨润土的压实性能;进一步论证了内蒙古高庙子膨润土矿床可以作为我国高放废物地质处置库缓冲/回填材料的供给基地。

关键词: 膨润土 缓冲/回填材料 高放废物处置

Study on the properties of Gaomiaozi Bentonite as the Buffer/Backfilling Materials for HLW Disposal

(*In Chinese*)

LIU Xiaodong^{1,2} LUO Taian¹ ZHU Guoping¹ CHEN Qingchun¹

(1. East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi, 344000

2. Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of Ministry
of Education, Fuzhou, Jiangxi, 344000)

ABSTRACT

Systematic studies including mineral composition and structure, physico-chemical properties and thermal properties have been conducted on Gaomiaozi bentonite, Xinghe County, Inner Mongolia Autonomous Region. The compaction characteristics of bentonite and the influence of additive to bentonite have been discussed. The analysis of mineral composition and structure show that the bentonite ores are dominated by montmorillonite. Preliminary studies of the characteristics of ores indicated that Na-type bentonite from the deposit has good absorption, excellent swelling and high cation exchangeability. The compressibility of bentonite will be improved by adding the additives such as quartz sand. The studies indicated that the characteristics of Gaomiaozi bentonite can satisfy the requirement of buffer/backfilling materials for HLW repository and the ores can be selected as the preferential candidate to provide buffer/backfilling materials for HLW repository in China.

Key words: Bentonite, Buffer/backfilling materials, HLW repository

高放废物的安全处置是一个世界性的科学与技术难题,是一个与核安全同等重要的问题,也是关系到我国国防军工和核能工业可持续发展、国土环境和公众安全的重要而紧迫的重大课题。当前,我国制定了加快发展核电的宏伟计划,随着核电的发展和国防军工积累的核废物,到2020年以后,预计每年都将产生近千吨的高放废物,我国面临的高放废物安全处置的压力将逐步凸显。考虑到高放废物处置是一项极其复杂的系统工程,具有长期性、复杂性、艰巨性、综合性和探索性的特点,迫切需要在我国开展高放废物地质处置选址和场址评价、处置工程和工程材料等重大科学问题的研究。

对高放废物的最终安全处置研究,国际上始于上个世纪50年代。经过长期的探索和论证,目前世界各有核国家普遍接受的高放废物安全处置的可行方案是基于多重屏障系统的地质处置^[1],即把高放废物埋藏在距地表一定深度(400~1 000 m)的地质体中,使高放废物与人类的生存环境永久隔离,埋藏高放废物的地下工程即称为高放废物处置库。这种多重屏障系统包括有废物体、废物罐和缓冲回填材料构成的人工屏障及处置库周围地质体构成的天然屏障。

缓冲回填材料作为处置库中多重屏障系统的重要组成部分,是填充在废物体和地质体之间的最后一道人工屏障,起着工程屏障、水力学屏障、化学屏障、传导和散失放射性废物衰变热等重要作用,是地质处置库安全性和稳定性的有效保障。所以,缓冲回填材料的选择及其特性研究和性能评价尤为重要。由于缓冲回填材料在高放废物地质处置库中的特殊地位和作用,要求缓冲回填材料具有低透水性,良好的膨胀性和吸附性、热稳定性和导热性及耐辐射性和化学稳定性,较好的机械缓冲性等性能。通过矿物学、水力学和岩石力学的初步研究,认为以蒙脱石为主要成分的膨润土是高放废物处置库最合适的缓冲回填材料^[2~5]。按各国提出的处置概念,以结晶岩为围岩的处置库均选择膨润土作为缓冲回填材料。主要有核国家对膨润土作为缓冲回填材料进行了比较深入的研究,主要包括:膨润土资源调查和常规条件下膨润土的特性研究;热-湿-力对膨润土性能影响的研究;核素迁移及其机制的研究;微生物对膨润土的影响特性研究;气体的扩散特性研究;缓冲回填材料的制备与填充技术研究等^[6~7]。

我国于1985年开始从事高放废物处置的研究,在处置库概念设计、选址和场址评价等方面开展了一些跟踪性的研究工作^[18]。90年代中期,以核工业北京地质研究院为牵头单位,对国内产出的主要膨润土矿床的储量、经济地理条件、开发利用现状、膨润土的基本特征等进行了详细的调查,从经济和技术角度提出了膨润土矿床作为高放废物地质处置库缓冲回填材料筛选的基本原则,初步选定了内蒙古兴和县高庙子矿床作为我国高放废物地质处置库缓冲回填材料的供给基地^[19~20]。本项目组从2004年开始对我国拟选定缓冲回填材料供给基地——内蒙古高庙子膨润土矿床钠基膨润土的基本性能,包括:膨润土物质组成(化学组成、矿物组成、微量与稀土元素含量)、结构类型与结构特征、物理化学性质、水理性质等进行了系统研究;初步获得了评价高庙子膨润土作为缓冲回填材料比较系统的性能参数。

1 高庙子膨润土矿床的基本特征

高庙子膨润土矿床已探明储量1.6亿吨,其中钠基膨润土1.2亿吨,矿床规模列全国第二位。矿床属陆相火山沉积——水解风化型矿床,矿体呈多层状产出,且层位稳定,构造形态简单。膨润土中蒙脱石含量高,矿石质量好,矿床出露区大部分是荒漠,居民很少,加上交通条件便利,有利于膨润土的开采。

1.1 地理位置

内蒙古高庙子膨润土矿床位于晋、冀两省内蒙古自治区交界处,矿区主要分布于内蒙古自治区乌兰察布盟兴和县高庙子乡境内。

矿床地质特征为:矿区内出露的地层主要包括下太古界桑干群、中生界上侏罗统和白垩系及新生界第三系上新统和第四系。从晚太古代到古生代,本区长期遭受风化剥蚀,致使中生界地层直接盖在早太古代变质岩系之上,是个典型的古地质地区。

本区经历了两次规模较大的岩浆活动,第一次发生于太古界,表现为紫苏辉长岩类和片麻状二长花岗岩类侵入桑干群变质岩系中;第二次为中生代晚侏罗纪的火山活动,形成了分布广泛的中酸性火山岩碎屑岩系,包括凝灰岩、火山角砾岩等。该套火山碎屑岩经长期风化作用及脱玻化变成了蒙脱石等矿物,是形成膨润土矿床的原岩。

高庙子矿床膨润土矿层主要分布于上侏罗统砾岩、沙砾岩及砾岩夹砂岩的岩层中,主要由沉凝灰岩和凝灰岩蚀变形成。野外地质调查表明,高庙子膨润土矿床可划分出5个矿层,其中编号为0, I, II和IV的矿层,普遍规模小,且开采利用价值低;编号为III的矿层规模最大,蒙脱石含量高,矿石质量好,是高庙子矿床主要的工业矿层(如图1所示)。

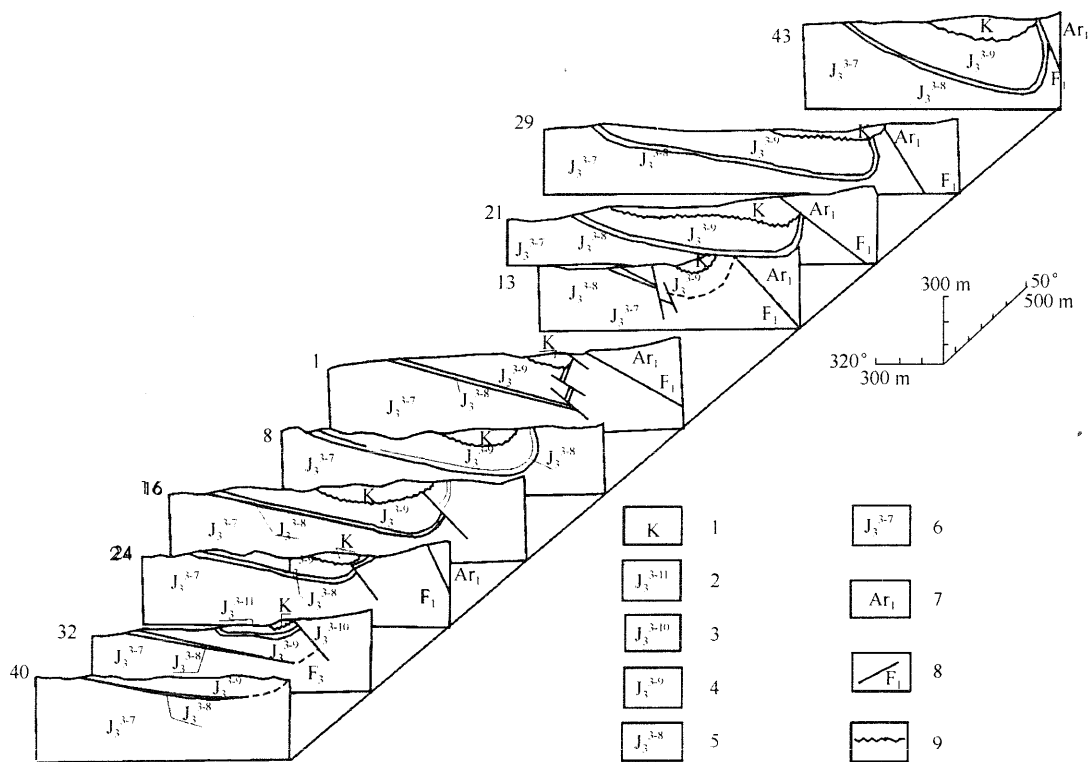


图1 高庙子膨润土矿床第III矿层剖面图

1—白垩系;2—上侏罗统沙砾岩;3—III矿层;4—上侏罗统砾岩夹砂岩;5—IV矿层;
6—上侏罗统砾岩;7—太古宇;8—断层;9—不整合地质界线

地质勘探结果表明,III矿层总体走向为 $50^{\circ}\sim 55^{\circ}$,与区域构造线方向基本一致,由于被第四系覆盖和局部受NW向断裂构造等因素影响,矿层被分割为内蒙古与河北两个不连续

的矿段。矿层西起云道沟村东南,向东延至河北省境内约 1 150 m,矿层全长约 8 150 m。矿层平均厚度为 14 m,且矿层厚度变化较小。矿石主要为沙砾状沉凝灰结构,层状构造,膨润土中蒙脱石含量达 80%。

2 高庙子钠基膨润土的物质组成与结构特征

高庙子膨润土矿床钠基膨润土原始样品由核工业北京地质研究院提供。为保证研究样品的代表性,原始样品经破碎、筛分和缩分后,将-80目和-200目样品均分成11组,每组约3kg;同时准备-200目混合样品100kg。为了鉴定膨润土的物质成分,选取经以上处理后的样品,进行了化学全分析、微量与稀土元素分析、X-射线衍射分析、红外光谱分析和差热与热重分析。

2.1 膨润土化学组成和微量与稀土元素特征

2.1.1 化学全分析

选择11个-200目膨润土样品送东华理工大学分析测试研究中心进行了化学全分析。表1列出了高庙子钠基膨润土11个样品的分析结果,该结果表明钠基膨润土的主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O 和 K_2O ,且 Na_2O 含量大于 CaO ,说明试样为钠基膨润土。与国内外其他矿床膨润土的化学成分相比,高庙子钠基膨润土的 Al_2O_3 和 Na_2O 偏低。

从分析结果来看,11个样品的分析结果差距很小,说明其平均值可以代表高庙子钠基膨润土均一样品的化学组成。

2.1.2 微量与稀土元素特征分析

选择4个-200目膨润土样品送中科院地质与地球物理研究所,采用ICP-MS进行了微量与稀土元素分析,结果见表2和图2。

该结果表明,钠基膨润土微量元素Sr和Ba偏高;稀土元素总量为 $(95.4\sim 100)\times 10^{-6}$,其分布特征表现为Eu亏损,轻稀土相对富集。

表1 高庙子钠基膨润土化学全分析结果及与国内外其他膨润土化学成分的比较

样品号	分析项目及质量分数 $\omega/\%$												
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	烧失量	总量/ $\%$
GMZ0501	68.64	14.49	3.14	0.04	1.45	3.37	0.97	2.30	0.041	0.121		5.10	99.66
GMZ0511	69.13	14.56	3.08	0.02	1.45	3.12	0.91	1.89	0.040	0.127		5.06	99.39
GMZ0513	68.27	14.24	3.05	0.02	1.40	3.21	1.15	2.86	0.039	0.117		5.36	99.72
GMZ0515	69.15	14.26	3.18	0.01	1.35	3.40	0.77	1.85	0.041	0.130		5.43	99.57
GMZ0518	69.10	14.32	3.11	0.01	1.20	3.17	0.91	1.80	0.034	0.130		5.35	99.13
GMZ0519	69.54	14.62	3.13	0.01	1.15	3.38	0.69	1.73	0.039	0.121	<DL	5.52	99.93
GMZ0522	68.99	14.66	3.14	0.02	1.23	3.39	0.72	1.75	0.040	0.125		5.58	99.65
GMZ0529	69.13	14.46	3.18	0.03	1.28	3.43	0.74	1.79	0.041	0.116		5.48	99.68
GMZ0532	69.43	14.38	3.20	0.01	1.23	3.36	0.72	1.75	0.040	0.182		5.37	99.67
GMZ0534	69.52	14.13	3.17	0.02	1.20	3.33	0.73	1.72	0.040	0.112		5.58	99.55
GMZ0537	69.98	14.57	2.98	0.02	1.22	3.24	0.83	1.96	0.039	0.119		5.53	100.49

续表

样品号	分析项目及质量分数 $\omega/\%$												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量	总量/ $\%$
平均值	69.17	14.43	3.12	0.02	1.29	3.31	0.83	1.95	0.04	0.127		5.40	99.68
江西广丰	68.10	15.44	0.34	0.33	0.77	3.79	0.93	2.58		0.12		7.43	99.83
甘肃金昌 ¹⁾	62.80	18.29	4.02	0.27	1.25	2.95	0.70	1.00		0.22		7.56	99.06
吉林九台 ¹⁾	71.69	13.80	2.05	0.50	1.88	1.84	0.86	1.62		0.11		5.11	99.46
MX-80 ²⁾ (美国)	63.8	19.8	5.0		3.1	3.2	1.0	2.8				7.2	105.90?
Tixoton ²⁾ (德国)	54.7	18.2	5.9		4.4	3.7	0.5	3.4				8.4	99.2
Kunigel ²⁾ (日本)	73.8	14.4	2.4		2.4	2.1	0.4	2.8				4.7	103.00
Volclay ³⁾ (美国)	63.02	21.05	3.02		0.65	2.67		2.57				5.64	98.62

注:1)徐国庆,1994;2)Push, 2001;

3) Technical Data Sheet, American Colloid Company, 1995.

高庙子(GMZ)及江西广丰钠基膨润土样品由东华理工大学分析测试中心(国家级计量认证单位)测试。

表 2 高庙子钠基膨润土微量元素和稀土元素质量分数

 1×10^{-6}

样品号	GMZ0518-1	GMZ0518-2	GMZ0532	GMZ0511	平均值
Li	38.526	40.644	39.935	42.317	40.356
Be	6.723	6.320	6.389	6.339	6.443
Sc	5.186	5.162	5.755	5.776	5.470
V	12.093	12.576	11.728	11.406	11.950
Cr	8.450	8.637	7.793	8.201	8.270
Co	2.369	2.504	2.452	2.267	2.398
Ni	2.807	3.426	32.69(?)	2.575	2.936
Cu	3.969	4.349	12.266	3.748	6.083
Zn	39.280	42.860	43.360	37.479	40.745
Ga	24.428	24.646	25.133	24.156	24.591
Rb	39.482	37.369	36.793	39.181	38.206
Sr	320.233	320.978	303.226	307.388	312.956
Y	44.573	37.884	35.149	39.847	39.363
Zr	52.612	114.225	58.817	108.265	83.480
Nb	48.858	49.020	48.262	46.405	48.136
Cs	1.860	1.862	1.809	1.857	1.847
Ba	298.863	3311.904	222.802	299.696	283.316

续表

样品号	GMZ0518-1	GMZ0518-2	GMZ0532	GMZ0511	平均值
La	12.892	14.648	16.556	13.551	14.412
Ce	30.234	32.005	35.867	31.620	32.432
Pr	3.606	3.946	4.267	4.007	3.956
Nd	15.703	16.762	16.769	15.533	16.192
Sm	5.720	5.634	5.164	5.691	5.552
Eu	0.267	0.270	0.218	0.263	0.255
Gd	6.502	6.182	5.396	6.456	6.134
Tb	1.261	1.112	0.968	1.177	1.129
Dy	8.059	6.897	6.273	7.247	7.119
Ho	1.558	1.314	1.198	1.454	1.381
Er	4.322	3.644	3.284	3.911	3.790
Tm	0.635	0.541	0.493	0.555	0.556
Yb	4.080	3.498	3.078	3.584	3.560
Lu	0.564	0.495	0.427	0.521	0.502
Hf	2.777	5.025	2.914	4.002	3.679
Ta	5.906	5.641	5.796	5.497	5.710
Tl	0.210	0.203	0.193	0.203	0.202
Pb	28.345	29.817	25.590	28.246	28.000
Bi	0.707	0.611	0.483	0.555	0.589
Th	13.309	13.050	13.289	12.933	13.145
U	13.632	10.066	8.633	9.550	10.470

测试单位:中科院地质与地球物理研究所。

2.2 矿物组成与结构特征

2.2.1 X射线衍射分析

蒙脱石常以(001)晶面的衍射峰值为X射线衍射图上的特征峰,典型的特征峰值为:层间不含结晶水的晶面间距(d 值)为 0.96×10^{-1} nm,含有一层结晶水的晶面间距约为 12.5×10^{-1} nm,层间含有两层结晶水的晶面间距约为 15.5×10^{-1} nm,层间含有三层结晶水的晶面间距约为 18.5×10^{-1} nm,含有四层结晶水的晶面间距约为 20.5×10^{-1} nm^[21]。

选择两个膨润土试样送中科院地质与地球物理研究所进行X射线衍射分析。结果如图3所示。

实验仪器:Rigaku D/MAX—IIIB型X射线衍射仪

工作条件: $V=40$ kV, $I=40$ mA

由图3可知,两组试样的特征衍射峰分别为 $d_{GMZ05XX} = 12.1998 \times 10^{-1}$ nm, $d_{GMZ0501} =$

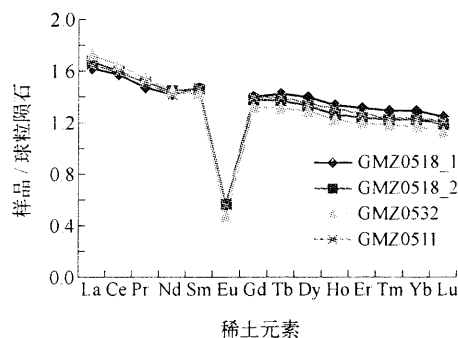


图2 高庙子钠基膨润土稀土元素分布特征图

12.510 4 $\times 10^{-1}$ nm,说明膨润土的主要矿物成分为含有一层结晶水的蒙脱石;同时,图中也显示了SiO₂的特征衍射峰(分别为3.343 4 $\times 10^{-1}$ nm和3.353 3 $\times 10^{-1}$ nm),且峰值较强,表明膨润土中有一定量的SiO₂存在。

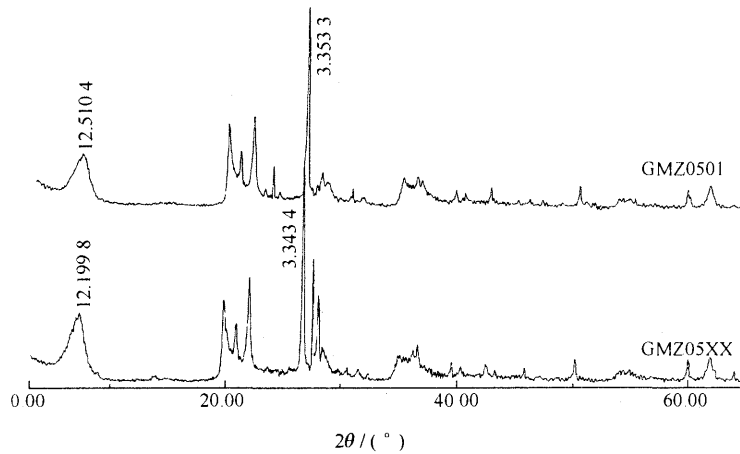


图3 高庙子钠基膨润土 X 射线衍射曲线

2.2.2 红外吸收光谱分析

采用 FI-IR 型红外光谱仪对高庙子钠基膨润土进行了表征,分析结果如图 4 所示。

由图 4 可知,试样是典型的以蒙脱石为主要成分的样品,红外吸收光谱在高频区 3 634.04 cm^{-1} 和 3 429.79 cm^{-1} 有两个特征峰,分别为 Al-O-H 键的伸缩振动和层间水分子 H-O-H 键的伸缩振动所致;在中频区有一个 1 642.55 cm^{-1} 和 1 046.61 cm^{-1} 的吸收峰,分别为层间水分子 H-O-H 键的弯曲振动和 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动所致。在 536.17 cm^{-1} 和 476.60 cm^{-1} 出现两个强度较大的吸收峰,为晶格弯曲振动所致。800.00 cm^{-1} 处出现一个较强的红外吸收峰,系 MgAl-OH 键和弱水化离子(主要为 Na⁺)的存在使 H-O-HOH Mg Al 氢键减弱所致,表明试样主要成分为钠基蒙脱石。

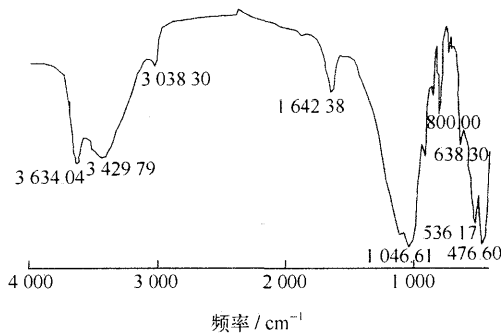


图4 高庙子钠基膨润土红外光谱图

2.2.3 热重与差热分析

蒙脱石一般具有三个典型的吸热谷,第一吸热谷大而宽,温度为 80~215 $^{\circ}\text{C}$,主要是脱层间水;第二吸热谷温度为 550~750 $^{\circ}\text{C}$,主要是脱结晶水;第三吸热谷温度为 850~1 050 $^{\circ}\text{C}$,蒙脱石晶格完全被破坏^[22]。钠基蒙脱石与钙基蒙脱石的主要差异在于差热曲线第一吸热谷的形态,钠基蒙脱石表现为单谷吸热峰,而钙基蒙脱石表现为复谷吸热峰。选择两组试样进行了差热与热重分析,结果如图 5 和图 6 所示。

试验仪器:Shimadzu DTG-50H 型差热分析仪;

工作条件:参比物质,金;升温速度,30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

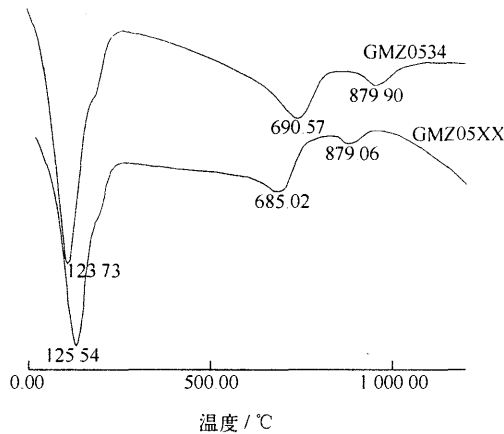


图5 高庙子钠基膨润土的差热曲线

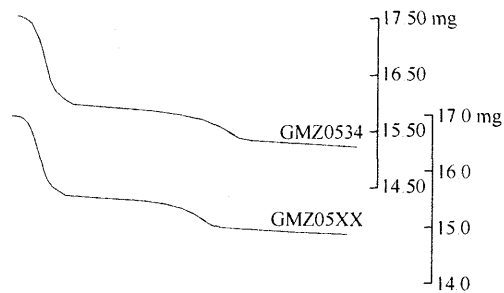


图6 高庙子钠基膨润土的热失重曲线

图5和图6显示:试样的三个吸热谷均为钠基膨润土的典型吸热特征谷,第一吸热谷(温度125.4℃,123.73℃)呈单谷,面积大,失重约9%(8.88%,9.56%);第二吸热谷(温度690.57℃,685.02℃)呈不对称的“V”形,失重约3%(3.26%,3.18%);第三吸热谷(温度879.06℃,879.90℃)时,晶格完全破坏,总失重约13%(12.35%,13.00%),说明试样热稳定性良好。该结果进一步说明试样属于钠基蒙脱石,且其热稳定性良好。

2.2.4 膨润土等粒度分布特征

通过国际原子能机构协作研究项目的大力支持,在捷克理工大学完成了高庙子钠基膨润土代表性样品的粒度分布、基本水理特征等研究。图7为高庙子钠基膨润土的粒度分布特征图,该结果表明膨润土矿物颗粒细小,粒径小于0.2mm,以黏土和细砂级颗粒为主。

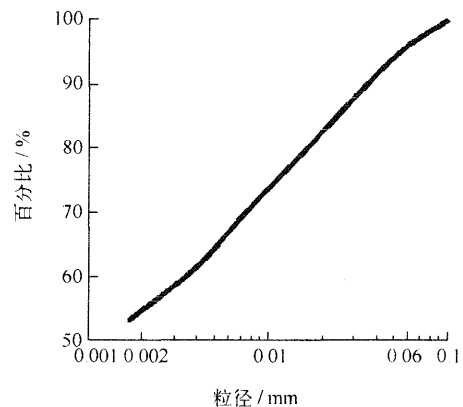


图7 高庙子钠基膨润土粒度分布特征图

3 高庙子钠基膨润土的基本物理化学和水理性能

大量的研究表明,膨润土的各种性能主要取决于膨润土的物理化学性质。膨润土吸附性与其蒙脱石的含量和阳离子交换容量及交换性阳离子类型密切相关。膨润土膨胀性、分散性和水化能力是其胶质价、膨胀容、膨润值的重要体现^[23]。以膨润土为主的缓冲/回填材料是高放废物处置库中人工屏障的一个重要组成部分,其物理化学性能的好坏直接影响缓冲/回填材料层的功能和作用。因此,为评价膨润土作为高放废物处置库中缓冲/回填材料的适应性,有必要对膨润土进行物理化学性能的研究。

3.1 样品的制备与实验方法

样品处理:分别取每组试样约1kg全部破碎为-200目的粉粒备用,实验时,按实验要求准确称量,至于(105±3)℃的条件下干燥8h。

实验方法:参照膨润土测试标准(JC/T592—1995)。

主要仪器:

天平:DT-100A,感量为0.0001g,北京光学仪器厂;
离心机:NSKC-1型;
磁力搅拌机:78HW-1型恒温磁力搅拌器、乐成电器厂;
79HW-1型恒温磁力搅拌器、乐成电器厂;
具塞量筒:100ml,直径25mm;
酸度计:PHS-25型,上海伟业仪器厂。

主要试剂:

次甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$):上海化学试剂三厂;
焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$):化学纯,上海化学试剂三厂;
盐酸(HCl):分析纯,南昌化学试剂分装厂;
氢氧化钠(NaOH):分析纯,核工业实验化工厂;
氧化镁(MgO):化学纯,广西医学化工厂;
氯化钙($CaCl_2$):化学纯,北京红星化工厂;
甲醛(CH_2O):分析纯,益林化工厂;
无水乙醇(CH_2CH_3OH):分析纯,核工业实验化工厂;
氯化铵(NH_4Cl):分析纯,云岭化工厂。

3.2 阳离子交换特性

阳离子交换容量和交换性阳离子的测定是综合评价膨润土的重要指标之一。阳离子交换量的大小反映出蒙脱石含量的大小,交换性阳离子的种类、相对数量能确定膨润土的类型。

膨润土中的主要矿物蒙脱石因晶格置换会产生一定量永久负电荷,晶体断裂面和边角处不饱和氧键的存在会产生一定量的可变负电荷,这两种负电荷的存在使蒙脱石晶胞要吸附等当量的金属阳离子作为电荷补偿,这就是阳离子交换容量和交换性阳离子测试的基本原理。

阳离子交换特性测试方法常用的有氯化铵—50%乙醇法、氯化铵—氨水法、氯化钡法、氯化钾法等^[23]。本文采用0.5mmol/L NH_4Cl —50%乙醇法,测试结果如表3。该结果表明高庙子钠基膨润土的阳离子交换容量(CEC)为70.6~77.8mmol/100g,平均值为74.05mmol/100g,其值与美国MX-80膨润土的CEC值(79.0mmol/100g)相近。说明高庙子钠基膨润土具有较强的阳离子交换能力。

3.3 吸蓝量和蒙脱石含量

膨润土分散于水溶液中,具有吸附一价有机阳离子亚甲基蓝的能力,其吸附的量称为吸蓝量。膨润土中的蒙脱石含量愈高,吸附亚甲基蓝的量愈多。因此,吸蓝量被作为计算膨润土矿中蒙脱石相对含量的主要技术指标之一^[23]。表3结果表明高庙子膨润土的吸蓝量为31.75~38.37g/100g,平均值为35.46g/100g。

根据吸蓝量大小可计算出蒙脱石的相对含量,计算公式见式(1)。

$$\text{蒙脱石} = \frac{M}{0.422} \quad (1)$$

式中:M——膨润土吸附亚甲基蓝的量,g/100g;

0.422——经验系数。

由式(1)计算出的蒙脱石含量见表 3,结果表明钠基膨润土中蒙脱石的含量较高(75.24%~90.92%),说明高庙子钠基膨润土具有很强的吸附能力。

3.4 膨胀特性

3.4.1 胶质价

膨润土与水按一定的比例搅拌混合,加入一定量的氧化镁,静置一天后形成凝胶层的体积,称为胶质价。胶质价是反映膨润土在碱性条件下,镁离子参与交换而使层间距相对稳定后膨润土在水介质中的分散和水化程度。因此,胶质价是鉴定膨润土矿石属性和质量的重要技术指标之一。

3.4.2 膨胀容

1 g 膨润土样浸取一定的水发生膨胀后所占有的体积,称为膨胀容。膨胀容是反映膨润土在酸性介质中的分散、膨胀与水化的性能。它是酸性条件下判断矿石质量的技术指标之一。

3.4.3 膨润值

一定质量的膨润土和水混合后,加入一定量的氯化钙溶液所形成的悬浮体界面处的容积值称为膨润值。它是反映膨润土在一定量电解质盐类存在下在水中的分散悬浮性能。对膨胀性很好、胶质价大于 100 ml/15 g 的膨润土来说,膨润值的测定就更为重要,因为可用它来判断膨润土胶体性能的差异。

由此可见,胶质价、膨胀容和膨润值是反映膨润土在不同介质条件下颗粒分散与水化的程度,是分散性、亲水性和膨胀性的综合表现。大量的实验研究表明,胶质价、膨胀容和膨润值的大小与膨润土矿的属性和蒙脱石的含量密切相关。一般来讲,钠基膨润土的胶质价、膨胀容和膨润值比钙基膨润土的胶质价、膨胀容和膨润值高。同一属性的膨润土,含蒙脱石愈多,胶质价、膨胀容和膨润值愈高。

实验结果见表 3,该结果表明试样的胶质价均大于 100 ml/15 g,膨胀容为 27.1~30.9 ml/g,平均值为 29.25 ml/g,膨润值为 46.7~50.6 ml/3 g,平均值为 49.11 ml/3 g。说明高庙子钠基膨润土在水中具有良好的膨胀性、分散性和水化能力。

3.5 pH

pH 即水溶液中氢离子浓度。黏土矿物细小颗粒之间有些可溶性盐类,在水溶液中与水发生反应,生成氢离子或氢氧根离子,据此可求得矿物颗粒表面与水的反应所生成的 pH 变化。

膨润土的 pH 是指膨润土以一定的土水比在去离子水中分散悬浮平衡后所成之悬浮液的 pH。pH 的大小能影响蒙脱石表面的可变负电荷的大小,从而影响膨润土的性能。而且,pH 对研究处置库条件地下水作用下核素在屏障材料中的迁移形式也十分重要。pH 测试结果见表 3。

表 3 表明试样的 pH 为 8.73~9.25,平均值为 9.14,说明高庙子钠基膨润土呈弱碱性。

综上所述,高庙子钠基膨润土具有优良的吸附、膨胀、分散、交换等性能,其本身呈弱碱性。表 3 结果显示,实验数据误差较小,数据稳定,均一性较好,故各项性能参数的平均值可作为高庙子钠基膨润土均一性样品的性能参数。

3.6 含水率

含水率是土的基本物理性能指标之一,它是计算土的密度、孔隙比、饱和度等的必要指

标,亦是检测土工构筑施工质量的重要指标。含水率的测量方法有多种,本文选用既能确保质量,又具有操作简便的烘干法测试试样的含水率。

将烧杯用蒸馏水洗净后放在烘箱内烘干,称量烧杯质量 M_1 ;将 50 g 左右的钠基膨润土装入烧杯,称其总质量 M_2 ;将装有试样的烧杯放入 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内烘烤 8 h 后拿出称量其质量 M_3 。根据式(2)计算试样的含水率,结果列于表 4,测试结果表明高庙子钠基膨润土的平均含水率为 8.09%。

$$\omega_0\% = (M_2 - M_3)/(M_2 - M_1) \times 100\% \quad (2)$$

表 3 高庙子钠基膨润土物理化学性能测试结果

样品号	吸蓝量/(g/100 g)	CEC/ (mmol/100 g)	pH	胶质价/ (ml/15 g)	膨胀容/ (ml/g)	膨润值/ (ml/3 g)	蒙脱石 含量/%
GMZ05xx	36.71	75.6	8.73	>100	29.0	49.9	86.99
GMZ0529	31.75	71.7	9.14	>100	28.3	46.9	75.24
GMZ0532	36.87	70.6	9.19	>100	30.9	50.6	87.37
GMZ0534	33.03	72.8	9.16	>100	27.6	46.7	78.27
GMZ0537	35.63	71.7	9.23	>100	30.5	48.3	84.43
GMZ0602	38.37	72.2	9.18	>100	30.8	50.3	90.92
GMZ0609	33.19	75.0	9.09	>100	27.1	46.9	78.65
GMZ0614	36.39	77.2	9.14	>100	30.9	50.3	86.23
GMZ0621	36.15	75.6	9.21	>100	30.3	50.3	85.66
GMZ0622	35.91	74.4	9.25	>100	27.9	49.9	85.09
GMZ0628	36.11	77.8	9.22	>100	28.4	50.1	85.57
平均值	35.46	74.05	9.14	>100	29.25	49.11	84.04

表 4 高庙子钠基膨润土含水率测试数据及其结果

编号	M_1/g	M_2/g	M_3/g	$\omega_0/\%$
1	63.1	113.1	109	8.20
2	77.3	127.3	123.3	8.00
3	37.372	54.834	52.873	8.09
4	37.536	61.901	59.986	8.05

3.7 液塑限

由于高庙子钠基膨润土蒙脱石含量高,采用一般的光电式液塑限联合测定仪进行液塑限测试误差较大,所以,通过国际原子能机构协作研究项目的支持,在捷克理工大学采用蝶式液塑限测定仪对高庙子钠基膨润土进行了测试工作,测试结果列于表 5。该结果表明,高庙子钠基膨润土的液限 $w_L=336\%$,塑限 $w_p=46\%$,塑性指数为 $I_p=w_L-w_p=336-46=290\%$ 。

表 5 高庙子钠基膨润土液塑限测定结果

样品号	$w_L/\%$				$w_p/\%$		
	GMZ01	GMZ02	GMZ03	GMZ04	GMZ05	GMZ06	GMZ07
M_1/g	26.61	26.23	36.78	24.19	27.73	24.97	24.65
M_2/g	33.58	35.25	45.34	31.73	35.09	32.14	34.05
M_3/g	28.22	28.29	38.76	25.90	29.40	29.87	31.07
	332.92	337.86	332.32	340.94	340.72	46.33	46.42

4 高庙子钠基膨润土的导热性能

4.1 样品的制备

天然产出的钠基膨润土样品经过球磨筛分,过 200 目筛后在 $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的条件下烘干至恒重,称取一定量的烘干粉样,按预先设定的含水量,加入蒸馏水均匀湿化,密封 3 d 后用手板式液压制样机制样,得到试样直径为 5 cm,厚度为 1.7 cm 圆柱形试样。

4.2 导热系数的测定

按一维稳态的傅立叶公式,在均质试材内部其导热系数 $\lambda = -Q/[A(dt/dn)]$,式中 dt/dn 为温度梯度, A 为试样面积, Q 为经过试样的热流量。由于试样的内部温度梯度 dt/dn 无法直接测得,因此导热系数无法用测试装置简单测出,但用 NK-III 100E 型双试件热导率(图 8)测定装置可以测得试样的热面温度 T_1 和冷面温度 T_2 ,以及冷热面的间距,即试件厚度 δ ;且 $dt/dn = (T_2 - T_1)/\delta$,将该式代入傅立叶公式,得到 $\lambda = Q\delta/[A(T_1 - T_2)]$,再由测定装置的主炉电功率算出热流量 Q ,便可以计算出材料的导热系数。

表 6 列出了采用 NK-III 100E 型双试件热导率测定装置对含水率为 25% 时钠基膨润土试样进行测定的实验结果。根据公式: $\lambda = Q\delta/[A(T_1 - T_2)]$,计算得出:高庙子

钠基膨润土含水率为 25% 时两试件的导热系数 W 分别为 $1.024 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $1.027 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,平均值为 $1.026 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。用相同方法测出含水率为 20% 时高庙子钠基膨润土的平均导热系数为 $0.828 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;含水率为 15% 时高庙子钠基膨润土的平均导热系数为 $0.634 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。膨润土导热系数与含水率的关系见图 9,该结果表明,随着膨润土含水量的增加,膨润土的导热系数增大,说明膨润土随含水量的增加水化膨胀能力增强,导致试样孔隙率降低,导热性能增强。

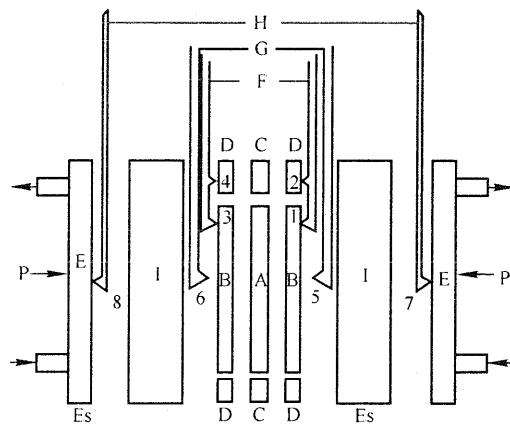


图 8 双试件热导率测定装置示意图

A—计量面加热器;B—计量面面板;C—防护加热器;D—防护面;E—冷却单元;Es—冷却单元;F—温度平衡检测热偶;G—加热单元表面热偶;H—冷却单元表面热偶;I—试件;P—加压机构;1,2,3,4,5,6,7,8 为测温点

表 6 含水率为 25% 时钠基膨润土双试样温差测定结果

试件号	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	试件温差/ $^\circ\text{C}$
1	96	29.5	66.5
2	95.6	29.3	66.3

测试条件为:主炉: $U=8.5\text{ V}$, $I=1.85\text{ A}$,且热流量 $Q=8.5\times 1.85=15.725\text{ W}$;环炉: $U=16.4\text{ V}$ 电流 $I=2.00\text{ A}$;试样直径: $d=5\text{ cm}$,则面积 $A=2\times \pi d^2/4=0.003\ 925\text{ m}^2$;试样厚度: $\delta=1.7\text{ cm}$ 。

5 添加剂改善膨润土压实性能的研究

5.1 研究目的和意义

日本、加拿大等国的科学家通过大量的实验证明,膨润土的某些性能(如压实特性、热传导性等)若在加入适当的添加剂后能得到一定的改善,并得出更合理的工艺参数,将使高放废物处置库更加安全^[24]。国外已开展了以沸石、金属、石英砂和破碎岩石等作为添加剂的实验研究,结果表明:锌等可以改善膨润土对核素的吸附性能;金属、石英砂等可以改善缓冲回填材料周围地下水的氧化—还原条件和提高缓冲/回填材料的导热系数、压实性能等^[12,24]。

鉴于高庙子样品采集的数量尚不能满足开展压实性能研究的需要,本文选用江西广丰钠基膨润土为对象进行了添加剂改善压实性能的探索性研究,对缓冲回填材料的研究具有重要的参考价值。

5.2 添加剂的选择

借鉴国外的研究,从技术和经济的角度试验研究选用石英砂作为添加剂。石英砂来源于江西抚州市郊区抚河北门段,鉴定结果表明其主要成分为石英,每 5 kg 试样中含有 2.330 0 g 磁性物质、1.799 0 g 电轻物质和 2.632 0 g 电重物质,石英砂中杂质物质小于 1%。采用排水法测定石英砂密度的平均值为 2.694 g/cm³。

5.3 样品的处理与制备

石英砂样品:放置太阳下晒干,过 1 mm 的标准筛,收集筛下部分。

膨润土样品:取天然含水率的膨润土样品数十千克(轻型压实约为 20 kg,重型压实约为 50 kg),破碎并过筛(轻型压实过 5 mm,重型压实过 20 mm);将筛下样品拌匀,并测其天然含水率,预估最优含水率(轻型压实最优含水率与塑限相近);根据所需土样和所需含水率计算出要加蒸馏水的量,要求两个含水率大于最优含水率,两个小于最优含水率,1 个接近最优含水率,要加蒸馏水的量按公式(3)计算;最后将所需的水量均匀喷洒于样品上,拌匀,按要求密封一定的时间($t\geq 24\text{ h}$)。

$$m_w = \frac{m_{w_0}}{1 + 0.01\omega_0} \times 0.01(\omega - \omega_0) \quad (3)$$

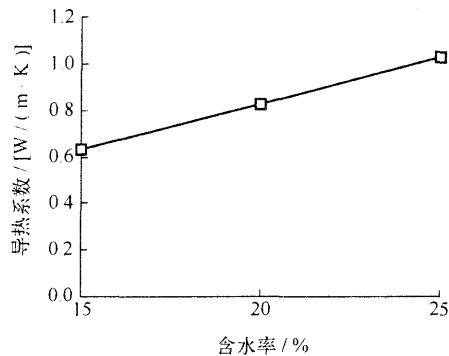


图 9 高庙子钠基膨润土导热系数与含水率的关系

式中： m_w ——所需加水的质量，g；
 m_{w_0} ——风干含水量时土样的质量，g；
 ω_0 ——土样的风干含水量，%；
 ω ——所需的含水量，%。

5.4 实验方法

参照国标(GB/T 50123—1999)^[25]，压实实验分轻型压实和重型压实两种测试方法，轻型压实实验分3层击实，每层25次；重型压实实验分5层击实，每层56次或分3层击实，每层94次。

本研究采用重型压实实验方法，试样分5层击实，每层56次。

实验仪器：DJJ—2型多功能标准电动击实仪、南京土壤仪器厂。

5.5 实验结果

添加剂加入后对膨润土压实性的影响实验结果如图10，从图10中曲线A与B，C，D，E和F的关系可知，添加剂的加入使膨润土的干密度大大提高了，对应的最优含水率迅速减小。该结果与日本核燃料循环机构的相关研究具有可比性(见曲线G与H，I)。

图10还表明，在添加剂用量较小时，试样的干密度随着添加剂的加入量增大而增加较快(见曲线A与B，曲线G与H)，最优含水率随添加剂用量的增大而减小。当添加剂用量到一定程度时，压实干密度随添加剂用量增大而增大的程度减弱(见曲线D，E和F)。

5.6 添加剂用量和有效干密度的关系

有效干密度系膨润土在某一含水率的实际干密度，它与试样的干密度和添加剂用量有下列关系：

$$\rho_b = \frac{\rho_d \times (100 - R_s)}{100 - \rho_d R_s / \rho_s} \quad (4)$$

式中： ρ_b ——某一含水率试样的最大有效干密度，g/cm³；

ρ_d ——某一含水率试样的最大干密度，g/cm³；

R_s ——砂的重量含量，%；

ρ_s ——砂的密度，g/cm³。

以添加剂用量为横坐标，有效干密度为纵坐标，可得出有效干密度—添加剂用量的关系曲线，如图11所示，该曲线表明了有效干密度随添加剂

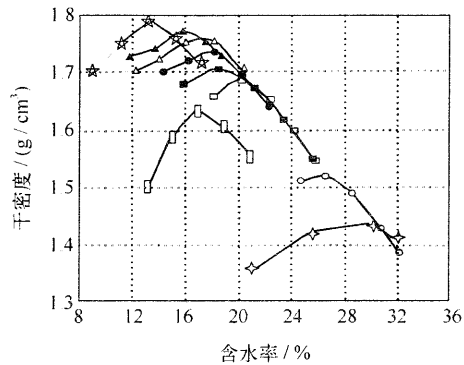


图10 添加剂及其用量与干密度的关系
 A, G. 未加添加剂；B. 10%的添加剂；
 C. 20%的添加剂；D. 30%的添加剂；
 E. 40%的添加剂；F. 50%的添加剂
 A~F. Na-膨润土，本实验结果；G~I. 来源于文献[12]

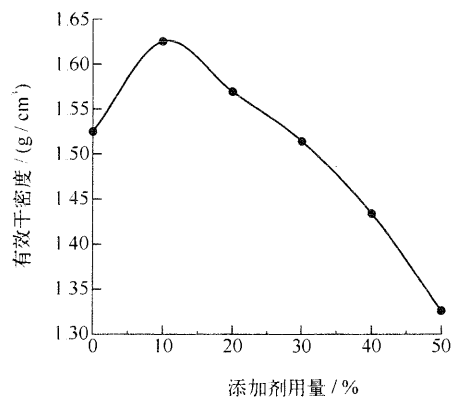


图11 添加剂用量与有效干密度的关系

用量是在一定范围内(小于 30%)增加,超过该范围有效干密度变小。约 10%的添加剂对改善膨润土的压实性有较好效果。

6 总 结

(1)高庙子膨润土矿床规模巨大,矿体呈多层状产出,且层位稳定,构造形态简单;膨润土中蒙脱石含量高,矿石质量好;矿床出露区大部分是荒漠,居民很少,交通条件便利,有利于膨润土的开采。

(2)高庙子膨润土的主要化学成分为 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O 和 K_2O ,且 Na_2O 质量分数大于 CaO ,说明试样为钠基膨润土;与国内其他矿床相比,高庙子钠基膨润土 Al_2O_3 和 Na_2O 偏低;微量元素 Sr 和 Ba 偏高,稀土元素总量为 $(95.4\sim 100)\times 10^{-6}$,其分布特征表现为 Eu 亏损,轻稀土相对富集。

(3)高庙子钠基膨润土具有良好的热稳定性。差热分析曲线表明,第一吸热谷(温度 $125.4\text{ }^\circ\text{C}$, $123.73\text{ }^\circ\text{C}$)呈单谷,面积大,失重约 9%(8.88%, 9.56%);第二吸热谷(温度 $690.57\text{ }^\circ\text{C}$, $685.02\text{ }^\circ\text{C}$)呈不对称的“V”形,失重约 3%(3.26%, 3.18%);第三吸热谷(温度 $879.06\text{ }^\circ\text{C}$, $879.90\text{ }^\circ\text{C}$)时,晶格完全破坏,总失重约 13%(12.35%, 13.00%),说明试样脱结构水的温度均高于 $680\text{ }^\circ\text{C}$,晶格完全被破坏的温度至少要达 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

(4)高庙子钠基膨润土具有优良的吸附性、膨胀性、分散性、交换性和可塑性,本身呈弱碱性。阳离子交换容量(CEC)为 $70.6\sim 77.8\text{ mmol}/100\text{ g}$,平均值为 $74.05\text{ mmol}/100\text{ g}$,与美国 MX-80 膨润土的 CEC 值($79.0\text{ mmol}/100\text{ g}$)相近;蒙脱石的含量为 75.24%~90.92%;胶质价均大于 $100\text{ ml}/15\text{ g}$;膨胀容为 $27.1\sim 30.9\text{ ml}/\text{g}$,平均值为 $29.25\text{ ml}/\text{g}$;膨润值为 $46.7\sim 50.6\text{ ml}/3\text{ g}$,平均值为 $49.11\text{ ml}/3\text{ g}$;pH 为 $8.73\sim 9.25$,平均值为 9.14,平均含水率为 8.09%,液限为 336%,塑限为 46%,塑性指数为 290%。

(5)高庙子钠基膨润土的导热系数随着试样含水率的增大而增大。随含水量的增加,膨润土水化膨胀能力增强、孔隙率降低、导热性能增强。在含水率为 20%时,其导热系数为 $0.828\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$,在含水率为 25%时,其导热系数为 $1.026\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(6)石英砂添加剂可以有效地改善膨润土的压实性能,且约 10%的添加剂对改善膨润土的压实性效果最好。

通过膨润土物理化学性能和水理性等研究表明,高庙子钠基膨润土具有良好的吸附性、膨胀性、阳离子交换性和热稳定性,基本满足作为高放废物地质处置缓冲回填材料的要求;本研究进一步论证了内蒙古高庙子膨润土矿床可以作为我国高放废物地质处置库缓冲/回填材料的供给基地的可行性。

参 考 文 献

- 1 IAEA. Safety Principles and Technical Criteria for the Underground Disposal of High Level Radioactive Wastes. Safety Series No. 99, 1989
- 2 Push R. Required physical and mechanical properties of Buffer Masses. KBS Technical Report No. 33, Swedish Nuclear Project, 1977
- 3 Push R. The Buffer and Backfill Handbook Part 2: Materials and techniques. SKB Technical Report TR-02-12, 2001

- 4 Push R. The Buffer and Backfill Handbook Part 2: Materials and techniques. SKB Technical Report TR-02-20, 2002
- 5 Allen C C, Wood M I. Bentonite in nuclear waste disposal: A review of research in support of the Basalt waste isolation project. *Applied Clay Science*, 1988, 3: 11~30
- 6 Borgesson L, Fredriksson A, Johannesson L E. Heat conductivity of buffer materials. SKB Technical Report TR-94-29, 1994
- 7 Chapuis R P. Sand-bentonite liners: Predicting permeability from laboratory tests. *Canadian Geotechnical Journal*, 1990, 27: 47~57
- 8 Cho W J, Lee J O, Kang C H. A compilation and evaluation of radionuclide diffusion and sorption properties in the buffer materials for high-level waste repository. Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/TR-2216/2002, 2002
- 9 Dixon D A, Gray M N, Thomas A W. A study of the compaction properties of potential clay-sand buffer mixtures for use in nuclear fuel waste disposal. *Engineering Geology*, 1985, 21: 247~255
- 10 Horseman S T, Harrington J F, Sellin P. Gas Migration in MX-80 Buffer Bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, 465: 1003~1010
- 11 Karnland O, et al. Long term test of buffer material: Final report on the pilot parcels. SKB Technical Report TR-00-22, 2000
- 12 Kenney T C, Van Veen W A, Swallow M A, Sungaila M A. Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. *Canadian Geotechnical Journal*, 1992, 29: 364-374
- 13 Push R. Swelling pressure of highly compacted bentonite. Technical Report SKBF/KBS-TR-80-13, 1980
- 14 Push R, Ranhagen L, Nilsson K. Gas migration through MX-80 bentonite. Final Report. NAGRA Technical Report 85-36, 1985
- 15 Push R, Karnland O. Preliminary report on longevity of montmorillonite clay under repository-related conditions. Technical Report SKB-TR-90-44, 1990
- 16 Sato H, Miyamoto S. Diffusion behaviour of selenite and hydroselenide in compacted bentonite. *Applied Clay Science*, 2004
- 17 Simmons G R, Baumgartner P. The disposal of Canada's nuclear fuel waste: Engineering for a disposal facility. AECL-10715, COG-93-5, 1994
- 18 王驹,等. 中国高放废物地质处置十年进展[M]. 北京:原子能出版社,2004
- 19 刘月妙,等. 高放废物地质处置库缓冲回填材料性能测定[J]. *辐射防护*,1998,(7): 25~27
- 20 范智文,任宪文,等. 黏土作为高放废物处置回填材料的可行性研究[J]. *辐射防护*, 1992, 12(4): 271~275
- 21 赵杏媛,张有瑜,主编. 黏土矿物与黏土矿物分析[M]. 北京:海洋出版社,1990
- 22 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京:科学出版社,1987
- 23 膨润土测试标准[S]. 北京:中国计划出版社, JC/T592--1995, 1995
- 24 Japan Nuclear Cycle Development Institute, 2000. Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of High Level Radioactive Waste in Japan Support Report 2 Repository Design and Engineering Technology. 2000 JNC TN 1410 2000-003
- 25 土工试验方法标准[S]. 北京:中国计划出版社,GB/T50123—1999, 1999