

盐溶液对 Na-膨润土膨胀率影响的试验研究

涂志斌, 时 伟, 杨忠年, 张莹莹

(青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要: 为探究无机盐溶液浓度、阳离子价态以及碱性对钠基膨润土膨胀特性的影响规律, 采用不同浓度的 KCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃、K₂SO₄、K₂CO₃、KOH、NaCl 和 NaOH 溶液替代蒸馏水对钠基膨润土进行自由膨胀率试验。研究发现: 盐溶液中的 K⁺、Mg²⁺ 和 Al³⁺ 取代了抗衡离子 Na⁺, 且随阳离子价态增加, 对 Na⁺ 的置换率逐渐增大; 钠基膨润土的自由膨胀率随溶液浓度的增加而下降, 并且其过程分为三个阶段, 金属阳离子价态越大, 在第一阶段对膨胀潜力的抑制效果越显著; 当溶液浓度大于 0.25 mol/L 时, K⁺ 对膨润土膨胀潜力的抑制效果更为显著; 在盐溶液呈弱碱性时, 其中少量的 OH⁻ 会促使土颗粒的分散作用; 当 NaOH 溶液浓度低于 0.6 mol/L 时, 自由膨胀率主要受溶液浓度的影响, 当 NaOH 溶液浓度高于 0.6 mol/L 时, 自由膨胀率受到溶液浓度和高 pH 值双重作用的影响。

关键词: 膨胀率; 抗衡离子; 浓度; 阳离子价态; 碱性

中图分类号: TU443

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2020)01-0098-09

Study on the effect of salt solution on expansion rate of Na-bentonite

TU Zhibin, SHI Wei, YANG Zhongnian, ZHANG Yingying

(College of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Shandong Qingdao 266033, China)

Abstract: In order to investigate the influence of the concentration of inorganic salt solution, cation valence and alkalinity on the swelling characteristics of sodium bentonite, sodium bentonite is tested for free expansion rate using different concentrations of KCl, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, K₂SO₄, K₂CO₃, KOH, NaCl and NaOH solutions instead of distilled water. It was found that K⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ in the salt solution replaced the counter ion Na⁺, and the replacement ratio of Na⁺ increased with the increase of cation valence. The free expansion rate of bentonite decreased with the increase of solution concentration, and the process is divided into three stages. The higher the valence of the metal cation, the inhibitory effect of the first stage on the expansion potential is more pronounced. When the concentration of solution is more than 0.25 mol/L, the effect of K⁺ on the swelling potential of sodium bentonite is more significant. When the salt solution is weakly alkaline, a small amount of OH⁻ promotes the dispersion of the soil particles. When the concentration of NaOH solution is lower than 0.6 mol/L, the free expansion rate is mainly affected by the concentration of the solution. When the concentration of NaOH solution is higher than 0.6 mol/L, the free expansion rate is affected by the dual affects of the concentration of the solution and the high pH.

Key words: expansion rate; counter ion; concentration; cation valence; alkalinity

膨润土广泛分布于我国二十多个省市, 是天然无机材料, 属于环保型材料, 具有强吸水能力和强膨胀性, 遇水湿润后透水性弱, 能够起到防渗的作用, 基于此特点, 膨润土被广泛应用于垃圾填埋场和高放射废物(HLRWs)深部地下存储(Deep Geological Repositories, DGR)的缓冲材料和回填材料。例如: 1994 年完工的佛山市南海狮中垃圾卫生填埋场采用了当地的膨润土作为防渗

层, 效果显著; 在芬兰西海岸奥尔基卢奥托岛上, 有一个巨大的核废料储存库正在建设中, 建成后 will 将核电站使用后的乏燃料棒装在铸铁中, 再装入铜罐密封, 然后运至地下存储, 并在每一个铜罐周围放置一层膨润土作为缓冲。然而, 垃圾分解和放射物产生的化学物质随着水分下渗能够与膨润土发生相互作用, 导致膨润土的化学物理性质发生改变(如矿物质溶解、次生矿物生成、膨胀性

收稿日期: 2019-03-29

修改稿日期: 2020-01-14

基金项目: 冻土工程国家重点实验室开放基金项目(SKLFSE201601); 山东省泰山学者专项基金项目(2015-212); 国家重大科研仪器开发基金项目(41627801)

第一作者: 涂志斌(1993-), 男, 硕士, 研究方向为岩土工程. E-mail: 1404889748@qq.com

通信作者: 杨忠年(1985-), 男, 博士, 讲师, 主要从事岩土工程和隧道工程方面的教学和科研工作. E-mail: yzhnqd@qut.edu.cn

降低等)^[1]。

为研究孔隙盐溶液对膨润土膨胀性能的影响，ZHU 等^[2]采用了去离子水及不同浓度的 NaCl、CaCl₂ 溶液研究了渗透溶液对膨润土的膨胀压力的影响，结果表明高庙子膨润土的膨胀压力随着渗透溶液浓度的增加而减小。CASTELLANOS 等^[3]使用去离子水和不同浓度的盐溶液作为饱和流体模拟自然和极端条件，发现膨润土的膨胀能力随着孔隙溶液浓度的增加而降低。CHEN 等^[4]采用不同浓度的 NaCl 溶液浸透压实膨润土试样，发现膨胀应变随着溶液浓度的增加而减小。

阳离子种类不同，对膨润土膨胀特性的影响有很大不同。姚传芹等^[5]对分别含有 NaCl、CaCl₂ 溶液的膨胀土进行自由膨胀率试验，结果表明金属阳离子价态越高，其半径越大，对双电层的影响越明显，即对膨胀特性的影响越显著。ABDULLAH 等^[6]通过离子交换将膨胀性黏土转换成单个阳离子交换的形式，结果发现膨胀性黏土在 Na⁺ 占主导的情况下膨胀性最强，在 K⁺ 占主导的情况下膨胀性稍弱，在 Ca²⁺ 占主导的情况下膨胀性最弱。

除了浓度和阳离子种类对膨胀特性有较大影响外，碱性溶液侵蚀对膨润土膨胀性能的影响也很明显。KARNLAND 等^[7]采用高浓度的氢氧化物溶液模拟水泥和膨润土之间可能发生的相互作用，发现在 0.3 mol/L (pH = 13.3) 和 1 mol/L (pH = 13.8) 的 NaOH 溶液中，膨润土的膨胀力显著降低。陈宝等^[8-9]以 NaOH 溶液作为高碱性孔隙水对高庙子膨润土进行渗透侵蚀试验，研究发现在强碱性溶液的侵蚀作用下，蒙脱石发生了溶解，进而降低了膨润土的膨胀特性。

综上所述，盐溶液浓度、阳离子种类和碱性等都是影响膨润土膨胀特性的主要因素，目前国内外已经有很多学者在这些方面展开了研究，但仍缺乏系统的认识和定量化的研究。本文从不同盐溶液浓度、不同价态阳离子和碱性三个角度对钠基膨润土的自由膨胀率展开试验，深入探究盐溶液对钠基膨润土膨胀性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本次试验土样为钠基膨润土，其基本物理力学性质指标如表 1 所示，主要的化学成分如表 2 所示。

表 1 土样的物理力学性质

Tab. 1 Physical and mechanical properties of soil samples

最优 含水率/%	液限 /%	塑限 /%	CEC /mol · g ⁻¹	自由 膨胀率/%
21.56	169.5	35.3	6 × 10 ⁻⁴	300

表 2 土样的主要化学成分

Tab. 2 Main chemical components of soil samples

矿物成分	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
含量/%	14.864	5.585	6.430	1.406
矿物成分	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂
含量/%	2.341	2.342	0.993	63.204

本试验选用 KCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃、K₂SO₄、K₂CO₃、KOH、NaCl 和 NaOH 等分析纯级试剂配置盐溶液，各试剂纯度分别达到了 99.5%、96%、98%、97%、99%、99%、85%、99.5% 和 99.5%，采用蒸馏水将各化学试剂配置成本试验所需浓度的盐溶液。选择 KCl、CaCl₂、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液是以 Cl⁻ 为控制离子，研究盐溶液浓度和阳离子价态对自由膨胀率的影响规律；选择 KCl、K₂SO₄、K₂CO₃ 和 KOH 溶液是以 K⁺ 为控制离子，研究碱性溶液对自由膨胀率的影响规律。由于本试验所用土样为钠基膨润土，加入 KCl、K₂SO₄、K₂CO₃ 和 KOH 四种盐溶液，没有考虑到阳离子交换对试验结果的影响。为了避免这一因素的影响，增加了 NaCl 和 NaOH 两种盐溶液作用下的自由膨胀率试验。另外，同时采用蒸馏水对钠基膨润土进行自由膨胀率试验，与上述试验结果进行对比分析。

1.2 自由膨胀率试验

自由膨胀率是指经人工制备烘干、碾碎、过筛的土样，在蒸馏水中膨胀稳定后其体积增量与原体积的百分比，计算公式为

$$\delta = \frac{V_p - V_c}{V_c} \times 100$$

式中：δ 为自由膨胀率(%)；V_p 为土样在蒸馏水中膨胀稳定后的体积(mL)；V_c 为土样的初始体积(10 mL)。

自由膨胀率试验根据《土工试验规程》(SL237-1999)进行，与常规自由膨胀率试验不同的是本次试验将蒸馏水替换为不同浓度的 KCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃、K₂SO₄、K₂CO₃、KOH、NaCl 和 NaOH 溶液。

1.3 X 射线荧光光谱法成分分析

为避免未进行阳离子交换的盐溶液对土壤成

分分析的影响,将经 KCl 、 MgCl_2 和 AlCl_3 溶液拌合处理的膨润土进行“清洗”,即上层清液被蒸馏水反复替换,直至盐浓度基本为零,然后将土样烘干碾碎过筛,采用 X 射线荧光光谱法测定土样化学成分,如图 1、图 2 所示。



图 1 在盐溶液中进行的自由膨胀率试验

Fig. 1 Free expansion rate test in salt solution



图 2 X 射线荧光光谱法

Fig. 2 X-ray fluorescence spectrometry

试验采用帕纳科公司 Zetium X 射线荧光光谱仪进行成分分析,该仪器对 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 、 SiO_2 等主要组分测定的不确定度分别为 0.3%、0.4%、0.3%、0.2%、0.09%、0.15%、0.05% 和 0.3%。

2 试验结果与分析

膨润土中的主要矿物成分是蒙脱石,其含量为 85%~90%,蒙脱石的相对含量及其属性对膨润土的膨胀特性造成了极大的影响。蒙脱石的晶格构造为上下两层硅氧四面体和一层夹于其间的铝氧八面体,属于 2:1 层结构的硅铝酸盐矿物^[10]。由于硅氧四面体或铝氧八面体中金属离子的同构取代(硅氧四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 等离子置换,铝氧八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子置换),使得粘土片带有负电荷^[11],从而导致阳离子进入层间以维持层间电荷的平衡,称这种阳离子为抗衡离子。本试验所用土样为钠基膨润土,其抗衡离子为 Na^+ 。

土样中 Na^+ 的存在对蒙脱石稳定性的影响主要体现在两个方面:① Na^+ 的存在能够抵消层间静电斥力作用从而使蒙脱石的层片状结构变得更加稳定;② Na^+ 发生水化,其周围水分子使蒙脱石发生膨胀。蒙脱石晶层上下面均为氧原子层,各晶层间引力以 O^{2-} 与 O^{2-} 之间的范德华力为主,联结力较弱,水分子容易进入晶层之间。随着进入层间域的水分子数目逐渐增加,水分子存在三种吸附方式:① 吸附于蒙脱石晶体表面形成吸附水,受到表面张力作用;② 形成水化膜包裹了 Na^+ ,受静电引力约束;③ 自由可动孔隙水^[12]。KATTI 等^[11]建立了 Na-蒙脱石的溶剂化模型,分析了不同时间点层间 Na^+ 与水分子之间的水化反应,层间水分子构象如图 3 所示,其中 Na^+ 以较大的颗粒形状表示,水分子以较小的颗粒形状表示,图 3(a)表示的是不同时间点的水分子构象;图 3(b)表示的是 100 ns 时水分子在 Na^+ 周围形成水膜;图 3(c)表示的是水分子中的氧原子指向 Na^+ ,并且水分子之间形成了氢键网络。

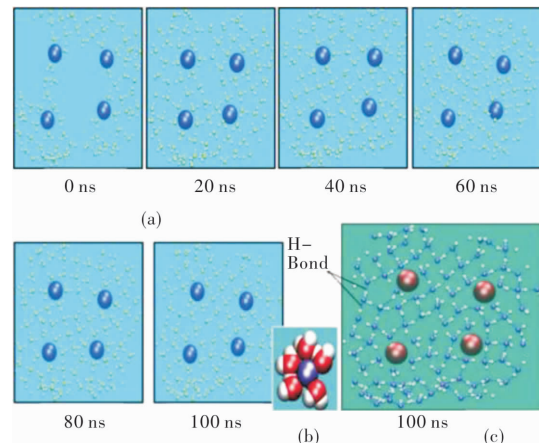


图 3 层间水分子的构象随时间的变化^[11]

Fig. 3 The conformation of water molecules between layers changes with time

在蒙脱石吸水后,层间距越来越大,晶层之间的 Na^+ 会与进入层间的水分子发生水合作用并向晶层表面扩散而形成扩散双电层,这种扩散双电层又被分为吸附层和扩散层两部分,吸附层和扩散层之间的分界面称为滑动面。吸附层与扩散层所带的电荷相反,电位不同,相对运动时存在电位差,即为滑动面处的电位值,称为 Zeta 电位。Zeta 电位是表征胶体稳定性的重要指标,其绝对值越高,分散体系越稳定,越不容易聚沉;相反,其绝对值越低,越容易凝结和凝聚^[13]。

2.1 “清洗”后土样的主要化学成分

为避免未进行阳离子交换的盐溶液对土壤成

分分析的影响，将经 KCl、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液拌合处理的膨润土进行“清洗”，然后采用 X 射线荧光光谱法测定“清洗”后土样的主要化学成分如表 3 所示。

表 3 “清洗”后土样的主要化学成分的含量/%
Tab. 3 Contents of main chemical components of soil samples after being “washed”/%

土样 矿物成分	钠基 膨润土	KCl 拌合	MgCl ₂ 拌合	AlCl ₃ 拌合
Al ₂ O ₃	14.864	14.179	14.397	16.478
CaO	5.585	4.504	5.431	4.514
Fe ₂ O ₃	6.430	5.780	6.421	6.582
K ₂ O	1.406	3.455	1.443	1.418
MgO	2.341	1.995	3.307	2.123
Na ₂ O	2.342	0.876	0.653	0.549
TiO ₂	0.993	0.896	0.986	1
SiO ₂	63.204	65.771	62.539	64.134

将各盐溶液拌合后并“清洗”的土样与未经处理的原状钠基膨润土进行对比，KCl 溶液拌合土样中的 Na₂O 减少了 1.466%，K₂O 增加了 2.049%，K⁺ 对 Na⁺ 的置换率达到了 62.6%；MgCl₂ 溶液拌合的土样中的 Na₂O 减少了 1.689%，MgO 增加了 0.966%，Mg²⁺ 对 Na⁺ 的置换率达到了 72.1%；AlCl₃ 溶液拌合的土样中的 Na₂O 减少了 1.793%，Al₂O₃ 增加了 1.614%，Al³⁺ 对 Na⁺ 的置换率达到了 76.6%。说明 K⁺、Mg²⁺ 和 Al³⁺ 取代了抗衡离子 Na⁺，而且随着阳离子价态的增加，对 Na⁺ 的置换率也逐渐增大，钠基膨润土分别转化为钾基膨润土、镁基膨润土和铝基膨润土。

2.2 不同盐溶液随浓度的变化对自由膨胀率的影响

图 4 给出了钠基膨润土在不同盐溶液中进行自由膨胀率试验时，其自由膨胀率随溶液浓度变化的情况。由图可知：①无论何种阳离子，随着盐溶液浓度的增大，钠基膨润土的自由膨胀量总体上均呈现出减小的趋势；②在 KCl 溶液中，溶液浓度从 0 mol/L 增加至 0.025 mol/L 时，自由膨胀率快速降低了 38%，并在 0.025 mol/L 与 0.075 mol/L 之间达到了第一个稳定状态；随着浓度从 0.075 mol/L 增加至 0.4 mol/L，自由膨胀率又快速降低了 128%，在 0.4 mol/L 与 0.5 mol/L 之间达到了第二个稳定状态；随后随着浓度的增加，自由膨胀率又在逐渐减小。在 CaCl₂ 溶液中，

溶液浓度从 0 mol/L 增加至 0.075 mol/L 时，自由膨胀率快速降低了 132%；随着浓度增加，自由膨胀率呈现小幅度的增加，然后又缓慢降低，到 0.3 mol/L 时，与 0.075 mol/L 时相比降低了 18%，并在 0.3 mol/L 与 0.4 mol/L 之间达到了稳定值；随后随着浓度增加，自由膨胀率又出现了减小的趋势。MgCl₂ 溶液中膨润土的自由膨胀率呈现出了与 CaCl₂ 溶液中基本相同的情况。在 AlCl₃ 溶液中，溶液浓度从 0 mol/L 增加至 0.05 mol/L 时，自由膨胀率快速降低了 130%，并在 0.05 mol/L 与 0.075 mol/L 之间基本达到了稳定；随着溶液浓度增加至 0.15 mol/L，自由膨胀率又降低了 48%，并达到稳定值 120%；浓度增加至 0.3 mol/L 时，自由膨胀率达到了最小值 80%；当浓度达到 0.4 mol/L 时，自由膨胀率达到了稳定值 100%。

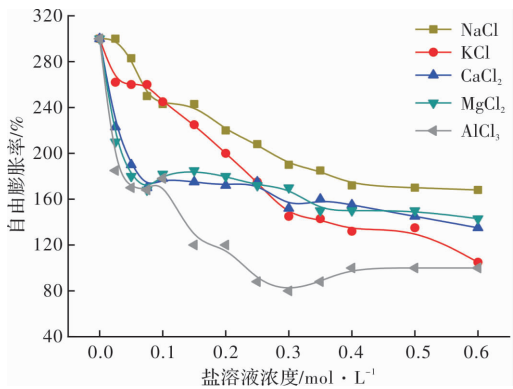


图 4 自由膨胀率与盐溶液浓度的关系

Fig. 4 Relationship between free expansion rate and salt solution concentration

对于上述自由膨胀率随盐溶液浓度增加而降低的现象，可能由以下几种原因造成：

(1)由于本试验是将干燥的钠基膨润土直接加入到盐溶液中，在土颗粒与盐溶液刚刚接触时，盐溶液中立刻就有阳离子进入层间与 Na⁺ 进行置换，盐溶液浓度越低，即阳离子浓度越低，单位体积内能够与 Na⁺ 进行交换的阳离子就越少，对自由膨胀率的影响就较小；相反，随着盐溶液浓度升高，阳离子浓度逐渐升高，单位体积内能够与 Na⁺ 进行交换的阳离子逐渐增多，对自由膨胀率的抑制作用也就越来越明显。

(2)扩散双电层包括吸附层和扩散层两部分^[14]，吸附层静电引力强，蒙脱石颗粒与被吸附于吸附层的阳离子难以分离；扩散层距蒙脱石颗粒表面较远，静电引力随着距离增加而逐渐减弱，扩散层中的阳离子易被其它阳离子置换。

在盐溶液浓度较低时，只有扩散层中的阳离

子被置换出来;在盐溶液浓度较高时,阳离子浓度大,提高了阳离子进入吸附层的可能性,降低了 Zeta 电位,使扩散层及水化膜变薄,蒙脱石颗粒由分散状态转化为聚结状态。闵凡飞^[15]研究发现随着 Ca^{2+} 浓度增加,高岭土颗粒表面的 Zeta 电位绝对值逐渐减小并逐渐达到平衡,土颗粒之间发生互凝。另外,由于阳离子浓度增大,阳离子水化需要水分子增多,会争夺蒙脱石水化需要的水分子,从而使蒙脱石颗粒周围的水化膜变薄,颗粒之间的凝聚作用随之增加,导致土颗粒间形成了较强的结构联结,从而降低了膨胀土的自由膨胀率。

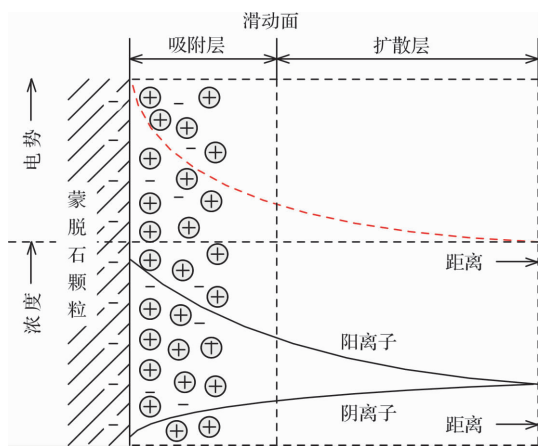


图5 在整个双电层的电势及离子分布示意图

Fig. 5 Schematic distribution of potential and ions in the whole electrical double layer

(3)有大量的阳离子吸附于蒙脱石层间,在蒸馏水中进行自由膨胀率试验时,溶液内部浓度小于层间的离子浓度,两者之间存在浓度差。浓度差引起的溶液渗透压是导致蒙脱石发生晶格膨胀的主要因素之一,也是导致饱和土中蒙脱石发生收缩的主要因素之一^[16],可以用溶液渗透压来解释浓度差,溶液渗透压指的是溶液中溶质性微粒对水分子的吸引力,其值大小取决于单位体积溶液中溶质性微粒的数目,溶质性微粒越多,即溶液浓度越高,对水分子的吸引力越大,溶液渗透压越高;相反,溶质性微粒越少,即溶液浓度越低,对水分子的吸引力越小,溶液渗透压越低。此外,由于浓度差的存在,粘土层可以表现为拟半透膜^[17],水分比盐分更容易透过黏土夹层进入蒙脱石层间,从而引起蒙脱石的进一步膨胀。随着盐溶液浓度持续增加,浓度差逐渐减小,导致进入层间的水分子减少,从而导致自由膨胀率降低。

(4)渗透吸力的产生是因为孔隙流体中溶解盐

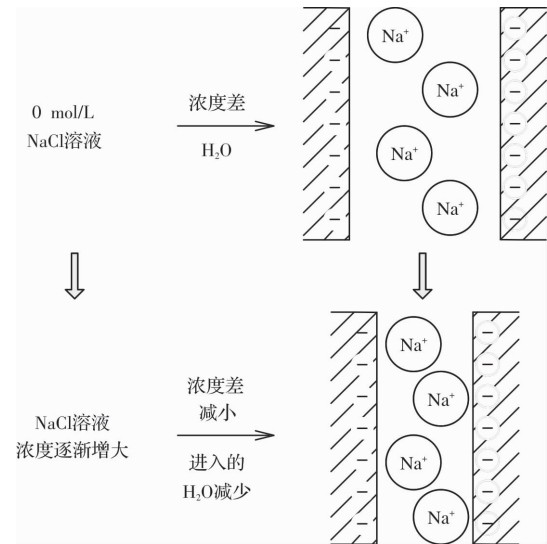


图6 拟半透膜作用示意图

Fig. 6 Schematic of semi-membraneous

(来自于孔隙流体或黏土矿物中可交换的阳离子)的存在降低了粘土中孔隙水的化学势^[18]。当无机盐溶液与土壤发生混合时,由于土壤中的离子浓度增加,导致渗透吸力增加。膨胀土颗粒会受到渗透吸力的影响,渗透吸力对其产生一定的有效应力^[19]。在蒸馏水中进行膨润土的自由膨胀率试验时,可以认为施加于土颗粒上的有效应力只有外部荷载(如重力作用),而在盐溶液中进行膨润土的自由膨胀率试验时,还需考虑渗透吸力引起的有效应力对膨胀特性的影响。膨胀土在盐溶液中进行自由膨胀率试验,由于渗透吸力的存在,增大了膨胀土颗粒上受到的应力,阻止了水分子的进入,导致土体的膨胀受到抑制,从而导致了盐溶液浓度越大、自由膨胀率越小的现象。这一结论在一定程度上与 RAO^[20]的研究结果相符。

由图4可知,在 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 及 AlCl_3 四种盐溶液中, KCl 溶液对钠基膨润土膨胀特性的影响尤为突出,特别是在盐溶液浓度 $\geq 0.25 \text{ mol/L}$ 时, KCl 溶液对膨胀特性的影响比 CaCl_2 溶液和 MgCl_2 溶液对膨胀特性的影响更加明显。这是因为 K^+ 的水化半径与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相比较小,部分 K^+ 能够嵌固于硅氧四面体围成的六元环中,并紧贴于蒙脱石颗粒内表面,使其层间作用力以静电引力为主,降低了蒙脱石的水化程度,即降低了蒙脱石层间的膨胀潜力,且降低的幅度较大。徐加放等^[21]利用分子模拟软件 Material Studio 建立了 Na-蒙脱石的晶体模型,并对无机阳离子(K^+ 、 Ca^{2+})提高 Na-蒙脱石晶体结构稳定性作用机理进行模拟,得到了与上述分析相似的结论。另外, K^+ 的水化能低于 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} , 在

K^+ 与蒙脱石晶层间的 Na^+ 交换之后, K^+ 水化需要的水分子少, 使晶层间多余的水分子排出, 最终达到了抑制膨胀土膨胀特性的效果. JIANG^[22] 研究了甲基硅酸钾对蒙脱石水化膨胀的抑制作用, 发现 K^+ 导致蒙脱石的水化结构减少.

DLVO 理论认为粒子之间存在两个作用力: 范德华引力和静电斥力, 范德华引力能使粒子兼并而聚沉, 静电斥力能够维护溶胶的稳定, 溶胶能否稳定取决于这两个力的相对大小, 只有当范德华引力大于静电斥力时, 溶胶颗粒才有可能发生凝聚作用^[23~25]. 在本试验中的四种不同的盐溶液(KCl、CaCl₂、MgCl₂ 和 AlCl₃ 溶液)中, 随着盐溶液浓度的增加, 自由膨胀率均呈现出阶段性的降低. 如 KCl 溶液中, 当溶液浓度由 0 mol/L 增加至 0.025 mol/L 时, 随着盐溶液浓度增加, 压缩了颗粒表面的双电层厚度, 范德华引力增大, 静电斥力减小, 蒙脱石颗粒因此发生团聚, 由小颗粒团聚为大颗粒, 这一阶段可称为第一阶段. 同样在这一阶段, CaCl₂ 溶液对自由膨胀率的影响更加明显, 这是因为 Ca^{2+} 带有两个电荷, 一个 Ca^{2+} 能中和的电量比 K^+ 多. 当 KCl 溶液浓度由 0.075 mol/L 增加至 0.4 mol/L 时, 自由膨胀率又逐渐降低, 这是因为随着溶液浓度再次升高, 第一阶段发生团聚现象形成的大颗粒的双电层逐渐被压缩, 这一阶段可称为第二阶段. 另外, 第二阶段自由膨胀率的降低速率比第一阶段小. 当 KCl 溶液浓度大于 0.5 mol/L 时, 自由膨胀率再次呈现出降低的趋势, 蒙脱石双电层进一步被压缩, 扩散层静电斥力减小, 范德华引力增大, 静电斥力减小, 颗粒凝聚成了更大的“簇团”, 这一阶段可称为第三阶段. 第三阶段自由膨胀率的降低速率更小.

2.3 不同价态阳离子对自由膨胀率的影响

如图 4 所示, 盐溶液中钠基膨润土的自由膨胀率的最大变化率均出现在溶液浓度为 0 mol/L 至 0.025 mol/L 之间. 如图 7 所示, 随着阳离子价态的升高, 自由膨胀率的最大变化率呈现出逐渐升高的现象. MgCl₂ 溶液中自由膨胀率的最大变化率虽高于 CaCl₂ 溶液中自由膨胀率的最大变化率, 但两者比较接近.

四种溶液中的阳离子呈现出三种不同的价态. 在 KCl、CaCl₂、MgCl₂ 和 AlCl₃ 四种盐溶液中, K^+ 为一价阳离子, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为二价阳离子, Al^{3+} 为三价阳离子. 阳离子的种类决定了阳离子的水化能力和阳离子电价的高低.

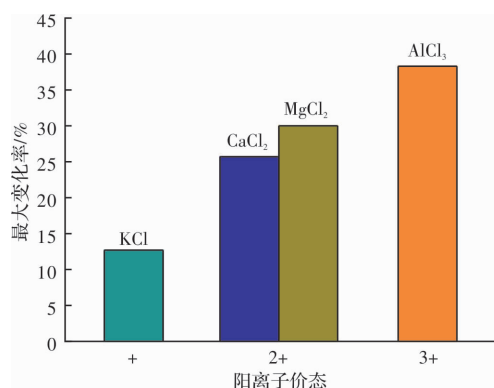


图 7 自由膨胀率的最大变化率与阳离子价态的关系

Fig. 7 Relationship between maximum rate of change of free expansion rate and cation valence

Zeta 电位值和扩散层厚度与阳离子价态、水化程度、浓度直接相关^[26]. 当扩散层中阳离子的价态越高时, 带有负电荷的蒙脱石颗粒对阳离子的静电引力越大, 拉近了阳离子与蒙脱石颗粒表面的距离, 而且高价阳离子所带的电荷多, 即一个高价阳离子所能中和的电量多, 阳离子交换要遵守质量守恒定律, 所以扩散层中的阳离子数目减少. 综上所述, 导致了 Zeta 电位值降低、扩散层及颗粒表面的水化膜变薄, 从而使蒙脱石颗粒发生聚结; 相反, 若扩散层中阳离子的价态较低时, 蒙脱石颗粒不易聚结.

在化学中, 价态表示原子形成化学键的能力. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均为二价阳离子, 对于同主族元素, 最外层电子数相同, 电子层数越多, 原子半径越大, 同价态的离子半径也越大, 故 $r(Ca^{2+}) > r(Mg^{2+})$; 对于同周期元素, 电子层数相同, 原子序数越大, 原子半径、最高价阳离子半径逐渐减小, 故 $r(Mg^{2+}) > r(Al^{3+})$ 、 $r(K^+) > r(Ca^{2+})$, 所以 $r(K^+) > r(Ca^{2+}) > r(Mg^{2+}) > r(Al^{3+})$. 离子的极化程度与离子半径相关, 离子半径越小, 相互作用越强烈, 其极化能力越强. 离子极化对化学键有较大影响, 阴、阳离子相互极化, 两者之间形成额外的吸引力, 所以当两个离子接近时, 减小了核间距离, 致使化学键的离子性减弱, 增强了共价性, 最终导致了化学键型由离子键向共价键过渡^[27]. 离子极化导致化学键型的变化, 必将影响到化合物的结构和性质. 一般情况下, 随着极化程度的增强, 化合物在水中的溶解性减小, 从而提高了膨胀土的水稳定性.

2.4 碱性盐溶液对自由膨胀率的影响

在图 8 中, KCl 和 K_2SO_4 是中性盐, K_2CO_3 是强碱弱酸盐, KOH 是强碱性盐. KCl 和 K_2SO_4 溶液呈中性, K_2CO_3 和 KOH 溶液呈碱性. 盐溶液浓

度从 0 mol/L 增至 0.025 mol/L 时, KCl 和 K_2SO_4 溶液中膨润土的自由膨胀率均随盐溶液浓度的增加而降低, 但 K_2CO_3 和 KOH 溶液中膨润土的自由膨胀率随盐溶液浓度的增加而升高。

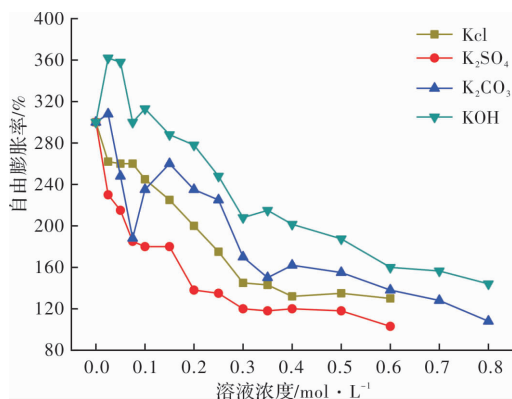


图8 自由膨胀率与不同钾盐溶液浓度的关系曲线

Fig. 8 Relationship between free expansion rate and concentration of different potassium salt solutions

为了避免阳离子交换带来的影响, 进行了 NaCl 溶液和 NaOH 溶液中钠基膨润土的自由膨胀率试验, 其结果如图 9 所示. 在溶液浓度从 0 mol/L 增至 0.025 mol/L 时, NaCl 溶液中的自由膨胀率基本没有变化, 这是因为所用土样为钠基膨润土, 在 NaCl 溶液中阳离子交换对其造成的影响可以忽略不计; 当溶液浓度再次逐渐增加时, 自由膨胀率开始出现大幅下降, 这主要是溶液浓度对其造成的影响. 而在 NaOH 溶液中, 溶液浓度从 0 mol/L 增至 0.025 mol/L 时, 出现了与 KOH 和 K_2CO_3 相同的情况, 其自由膨胀率均随浓度增加而升高, 这可能是因为溶液浓度较低时, KOH 溶液、 K_2CO_3 溶液和 NaOH 溶液均呈弱碱性, 碱性溶液中含有 OH^- , 少量的 OH^- 可能会促使粘土颗粒的分散作用。

由图 9 可知, 随着 NaCl 溶液浓度逐渐增加, 钠基膨润土的自由膨胀率逐渐减小, 而在 NaOH 溶液中, 当溶液浓度大于 0.025 mol/L 时, 钠基膨润土的自由膨胀率也随着盐溶液浓度的增加而减小, 而且在 0.025~0.6 mol/L 的浓度区间内两者的变化趋势近似平行. 当 NaOH 溶液浓度超过 0.6 mol/L 时, 钠基膨润土的自由膨胀率随溶液浓度增加急剧减小. 出现上述现象可能是因为 NaOH 溶液浓度低于 0.6 mol/L 时, 溶液 pH 值较低, 自由膨胀率主要受溶液浓度的影响, 受 pH 值的影响较小, 当 NaOH 溶液浓度高于 0.6 mol/L 时, 自由膨胀率受到溶液浓度和高 pH 值双重作用的影响. 在 NaOH 溶液中, 膨润土中的硅铝酸盐矿物

(如钠长石)发生溶蚀, 并且伴有次生矿物(如钙长石)生成沉淀. Anh 等^[1]研究发现在 pH 值介于 11.3 与 12.4 之间的 Ca 溶液中, 膨润土的膨胀性主要受溶液浓度的影响, 溶液的 pH 值对其影响较小。

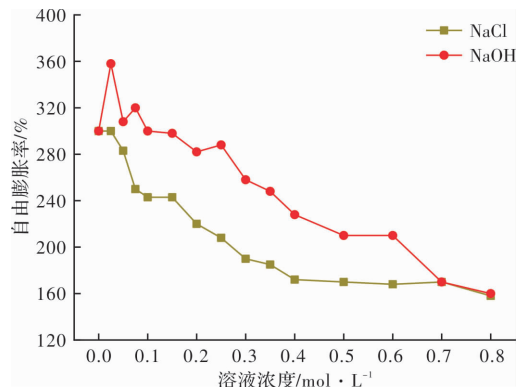


图9 自由膨胀率与不同钠盐溶液浓度的关系曲线

Fig. 9 Relationship between free expansion rate and concentration of different sodium salt solutions

3 结论

研究了 9 种无机盐溶液对钠基膨润土膨胀特性的影响. 基于目前的实验室研究, 得出以下结论:

(1) 盐溶液中的 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 取代了抗衡离子 Na^+ , 且随阳离子价态的增加, 对 Na^+ 的置换率也逐渐增大, 钠基膨润土分别转化为钾基膨润土、镁基膨润土和铝基膨润土。

(2) 随着盐溶液浓度增加, 浸泡于其中的钠基膨润土的自由膨胀率逐渐降低. 无机盐溶液浓度对钠基膨润土自由膨胀率的影响可分为三个阶段, 并且三个阶段中钠基膨润土自由膨胀率的降低速率逐渐减小. 金属阳离子价态越大, 在第一阶段对膨胀潜力的抑制效果越显著。

(3) 在溶液浓度小于 0.25 mol/L、溶液浓度相同的情况下, KCl、 $CaCl_2$ ($MgCl_2$) 和 $AlCl_3$ 溶液中钠基膨润土的自由膨胀率依次减小, 说明在溶液浓度小于 0.25 mol/L 时, 高价阳离子无机盐更适用于降低钠基膨润土的膨胀潜力. 而在溶液浓度大于 0.25 mol/L 时, K^+ 对钠基膨润土膨胀潜力的抑制效果更加显著。

(4) 在碱性溶液浓度较低时, 溶液中含有的少量 OH^- 可能会促使粘土颗粒的分散作用. 当 NaOH 溶液浓度低于 0.6 mol/L 时, 溶液 pH 值较低, 自由膨胀率主要受溶液浓度的影响, 受 pH 值的影响较小, 当 NaOH 溶液浓度高于 0.6 mol/L 时, 自由膨胀率受到溶液浓度和高 pH 值双重作用的影响。

参考文献 References

- [1] ANH H N, AHN H, JO H Y, et al. Effect of alkaline solutions on bentonite properties[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76(10):374.
- [2] 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(10):74-80.
- [3] CASTELLANOS E, VILLAR M V, ROMERO E, et al. Chemical impact on the hydro-mechanical behaviour of high density FEBEX bentonite [J], *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008, 33: 516-526.
- [4] CHEN Y G, ZHU C M, YE W M, et al. Effects of solution concentration and vertical stress on the swelling behavior of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 124/125:11-20.
- [5] 姚传芹, 韦昌富, 马田田, 等. 孔隙溶液对膨胀土力学性质影响[J]. *岩土力学*, 2017, 38(S2):116-122.
YAO Chuanqin, WEI Changfu, MA Tiantian, et al. Effects of pore solution on mechanical properties of expansive soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2017, 38 (S2):116-122.
- [6] ABDULLAH W S, ALSHIBLI K A, Al-Zou'Bi M S. Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(5):447-462.
- [7] KARNLAND O, OLSSON S, NILSSON U, et al. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted wyoming bentonite with highly alkaline solutions [J], *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2007, 32(1-7): 275-286.
- [8] 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 Bao, ZHANG Huixin, CHEN Ping. Erosion effect of hyper-alkaline solution on Gaomiaozi bentonite [J], *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35(1):181-186.
- [9] 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 Bao, ZHANG Huixin, CHEN Ping. Geochemical interactions between compacted Gaomiaozi bentonite and hyper-alkaline solution[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2012, 31 (7): 1478-1483.
- [10] LEROY P, TOURNASSAT C, BERNARD O, et al. The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 451:21-39.
- [11] KATTI D R, SRINIVASAMURTHY L, KATTI K S. Molecular modeling of initiation of interlayer swelling in Na-montmorillonite expansive clay[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2015, 52(9):1385-1395.
- [12] EGLOFFSTEIN T A. Natural bentonites: influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs [J]. *Geotextiles & Geomembranes*, 2001, 19(7):427-444.
- [13] 叶玲, 张敬阳. 邻菲罗啉对蒙脱石吸附镍离子性能影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1381-1387.
YE Ling, ZHANG Jingyang. Influence of 1, 10-phenanthroline on adsorption behaviour of Ni(II) onto montmorillonite [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1381-1387.
- [14] 范日东, 杜延军, 陈左波, 等. 受铅污染的土-膨润土竖向隔离墙材料的压缩及渗透特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(5):841-848.
FAN Ridong, DU Yanjun, CHEN Zuobo, et al. Compressibility and permeability characteristics of lead contaminated soil-bentonite vertical cutoff wall backfills[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35(5):841-848.
- [15] 闵凡飞, 赵晴, 李宏亮, 等. 煤泥水中高岭土颗粒表面荷电特性研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42 (2):284-290.
MIN Fanfei, ZHAO Qing, LI Hongliang, et al. Study of electrokinetic properties of kaolinite in coal slime [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(2):284-290.
- [16] 谭罗荣. 蒙脱石晶体膨胀和收缩机理研究[J]. *岩土力学*, 1997(3):13-18.
TAN Luorong. Study on mechanism of expansion and shrinkage of the montmorillonite crystal[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 1997(3):13-18.
- [17] MAIO C D. Exposure of bentonite to salt solution: Osmotic and mechanical effects [J]. *Geotechnique*,

- 1996, 46(4):695-707.
- [18] XU Y, XIANG G, JIANG H, et al. Role of osmotic suction in volume change of clays in salt solution[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 101:354-361.
- [19] 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.
- [20] RAO S M, SHIVANANDA P. Role of osmotic suction in swelling of salt-amended clays[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2005, 42(1):307-315.
- [21] 徐加放, 孙泽宁, 刘洪军, 等. 分子模拟无机盐抑制蒙脱石水化机理[J]. *石油学报*, 2014, 35(2):377-384.
XU Jiafang, SUN Zening, LIU Hongjun, et al. Molecular simulation for inorganic salts inhibition mechanism on montmorillonite hydration[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(2):377-384.
- [22] JIANG G, XUAN Y, LI Y, et al. Inhibitive effect of potassium methylsiliconate on hydration swelling of montmorillonite[J]. *Colloid Journal*, 2014, 76(4):408-415.
- [23] 彭昌盛, 张倩, 徐兴永, 等. 团聚-分散行为对悬浮液 Zeta 电位的影响[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2010, 40(10):121-126.
PENG Changsheng, ZHANG Qian, XU Xingyong, et al. Effect of aggregation and dispersion on Zeta potential of suspensions[J]. *Periodical of Ocean University of China (Natural Science Edition)*, 2010, 40(10):121-126.
- [24] 叶为民, 黄伟, 陈宝, 等. 双电层理论与高庙子膨润土的体变特征[J]. *岩土力学*, 2009, 30(7):1899-1903.
YE Weimin, HUANG Wei, CHEN Bao, et al. Diffuse double layer theory and volume change behavior of densely compacted Gaomiaozi bentonite[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2009, 30(7):1899-1903.
- [25] 袁勇智, 熊海灵, 李航, 等. 重力场和电解质浓度对胶体凝聚体分形结构的影响[J]. *物理化学学报*, 2007(5):688-694.
YUAN Yongzhi, XIONG Hailing, LI Hang, et al. Effect of gravity and electrolyte concentration on the fractal structure of colloidal aggregates[J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 2007(5):688-694.
- [26] 刘清秉, 项伟, 崔德山, 等. 离子土固化剂改良膨胀土的机理研究[J]. *岩土工程学报*, 2011, 33(4):648-654.
LIU Qingbing, XIANG Wei, CUI Deshan, et al. Mechanism of expansive soil improved by ionic soil stabilizer[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2011, 33(4):648-654.
- [27] 王耀强, 赵怡琳, 李玲慧, 等. 海胆状 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 磁性纳米介质对 Pb^{2+} 的选择吸附特性[J]. *化工学报*, 2018, 69(1):446-454.
WANG Yaoqiang, ZHAO Yilin, LI Linghui, et al. Selective adsorption of Pb^{2+} by sea urchin magnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(01):446-454.

(编辑 沈 波)