

文章编号:1001-4888(2018)06-0919-10

Nano-SiO₂ 和 Nano-CaO 协同调控 膨润土胀-缩行为研究^{*}

李辉, 谈云志, 彭帆, 明华军, 刘云

(三峡大学 特殊土土力学研究所, 湖北宜昌 443002)

摘要: 膨润土是用于回填核废料存储库中缓冲层的首选材料。其中, 膨胀性是其主要的评价参数之一。膨润土膨胀性太弱, 可能导致密实性不够而引起防渗失效; 膨胀性太强, 则又可能对周边围岩和金属罐产生挤压损伤。选择纳米氧化硅(Nano-SiO₂)和纳米氧化钙(Nano-CaO)作为添加剂调控膨润土的胀缩性, 发现限制膨胀条件下, 添加 4% 纳米氧化钙和 6% 纳米氧化硅后, 回弹变形率保持在 18.2%, 但收缩量由 21.0% 下降到 7.2%, 说明纳米氧化物既可调控膨润土的膨胀潜势, 还可大幅抑制其失水收缩。通过压汞和核磁共振方法, 获得不同状态下膨润土混合物试样的孔隙分布特征, 发现纳米氧化硅充填了大孔隙, 且吸水膨胀后小孔隙因膨润土的“自愈”能力而闭合, 从而保证纳米氧化物联合调控下的孔隙度维持在 45.4% (纯膨润土为 43.6%); 同时, 通过扫描电镜试验, 获得了纳米氧化物与黏土水化后的微观形貌, 发现黏土矿物团(颗)粒间生成了针状的胶结质。以此为基础, 构建有(无)约束作用下, 压实膨润土混合物的胀缩过程概念模型, 阐述了纳米氧化硅和纳米氧化钙联合调控膨润土胀缩性的机制。

关键词: 膨润土; 膨胀; 收缩; 纳米氧化钙; 纳米氧化硅

中图分类号: TU43

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-17-171

0 引言

膨润土因富含蒙脱石而具有吸水剧烈膨胀的特点, 同时还具有强吸附等优良性能, 从而使得膨润土成为核废料存储库中回填缓冲层的首选材料。表征膨胀性能的指标可以是无约束下的自由膨胀量, 也可以是限制条件下的膨胀力(Sirdharan 等)^[1]。Karnland 认为“膨胀力是指膨胀受到限制时, 膨润土水化力逐渐转变为向外膨胀的宏观作用”^[2]。可见, 选择限制条件下的膨胀力, 表征压实膨润土的膨胀性能更加直观, 且能成为表征膨润土“自愈”能力强弱的指标, 故吸引大量学者对此进行广泛研究^[3-8]。

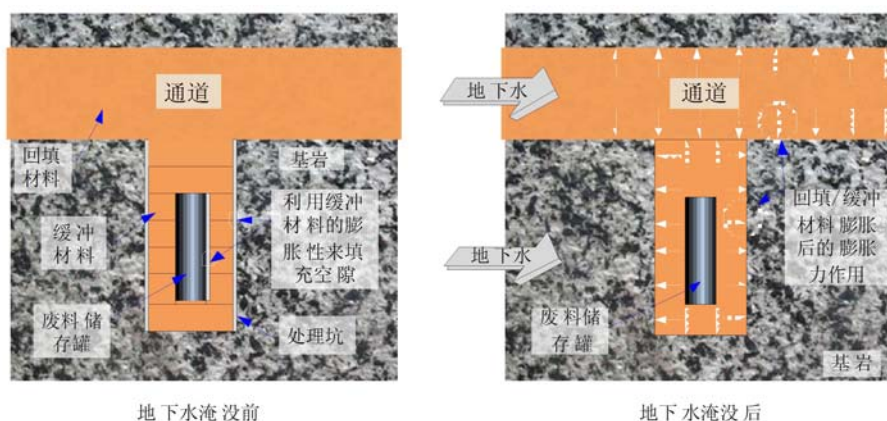
膨胀力大固然提高了防渗能力, 但也会对围岩和金属存储罐产生损伤(如图 1)。对于处置库安全功能参数, TKB 报告中提出缓冲材料的膨胀力应高于 2MPa, 以使孔隙自行封闭, 阻止微生物活动对金属存储罐产生腐蚀; 同时, 要求缓冲材料要有足够的刚性, 具有一定的承载能力, 使金属存储罐处于一个合适的位置, 换句话说, 缓冲材料的膨胀力不能过大, 否则, 装有高放核废料的金属存储罐因承受太大应力而发生变形等, 而且会对围岩产生侵扰^[9]。

实际上, 膨胀力只是表征“自愈”性能的间接指标, 评价“自愈”能力优劣的直接参数, 应该是试样膨胀后的孔隙分布特征。当前, 主要通过提高压实度来解决该问题, 但当干密度偏高时膨胀力也会显著增

^{*} 收稿日期: 2017-08-19; 修回日期: 2017-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51579137); 中央财政支持地方高校发展专项项目(8008105)

通讯作者: 谈云志(1979—), 男, 博士, 教授。主要研究领域: 特殊土土力学。Email: yztan@ctgu.edu.cn

图 1 缓冲回填材料的“自密性”功能^[10]Fig. 1 The self-sealing function of buffer and backfill materials^[10]

大,如:Agus 等利用不同方法预测了压实膨润土的膨胀力,发现干密度为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 时,膨胀力分别为 3.0MPa 和 15.8MPa ^[11]。因此,如何既能提高膨润土的膨胀性,又能提高膨润土的密实度,成为膨润土缓冲材料新的研究兴趣点。三峡大学刘云^[12]开展了单独掺入纳米氧化硅(Nano-SiO_2)或纳米氧化钙(Nano-CaO)调控膨润土胀缩性行为的试验,发现单独掺入氧化硅,可以显著减少孔隙率,但膨胀力显著提高,失水收缩度也较大,这种干湿循环过程中变化幅度较大的特征,对处于核废料处置库热-水耦合环境的膨润土来说,容易发生疲劳损伤;单独掺入纳米氧化钙,可以抑制膨胀力,但却因氧化钙水化“消失”而新增部分孔隙。

为了满足高放射性核废料处置库中对膨胀性能的要求,使膨润土的膨胀力处于一个合适的值,论文拟充分利用纳米氧化硅和纳米氧化钙的优点,开展纳米氧化硅联合纳米氧化钙调控膨润土的膨胀性试验,研究纳米氧化硅和氧化钙对膨润土膨胀特性的协同影响,并从微观角度揭示其调控的机理。

1 试验方案

1.1 试验材料

①膨润土

试验所用的膨润土为河南省巩义市龙鑫净水材料有限公司提供的商业膨润土,其天然含水率为 17.3% ,其他基本特性见表 1;其 XRD 衍射图,如图 2 所示。

表 1 膨润土的基本特性

Tab. 1 Basic properties of bentonite

蒙脱石	pH 值	膨胀容	吸水率	液限
82.3%	8.9~10	25~50ml/g	250%~350%	273.6%
塑限	含水量	吸蓝量	Na_2O	比重
37.5%	17.3	$\geq 80\text{mmol}/100\text{g}$	≥ 1.28	2.71

②纳米氧化硅

试验用纳米氧化硅的基本特性见表 2。氧化硅纳米化后没有晶体峰值图谱。

表 2 纳米氧化硅基本特性

Tab. 2 Basic properties of Nano-silica

品名	平均粒径	纯度	晶型	比表面积	松装密度	颜色
纳米氧化硅	15nm	99.5%	球状结构	$600\text{m}^2/\text{g}$	$0.05\text{g}/\text{cm}^3$	白色

纳米氧化硅颗粒尺寸小,平均粒径 15nm;比表面积大,表面存在大量的羟基和不饱和残键,并偏离了稳态的硅氧结构;纳米氧化硅的表面含有许多纳米级微孔,其孔隙率达到 $0.611\text{ml}/\text{g}$ 。

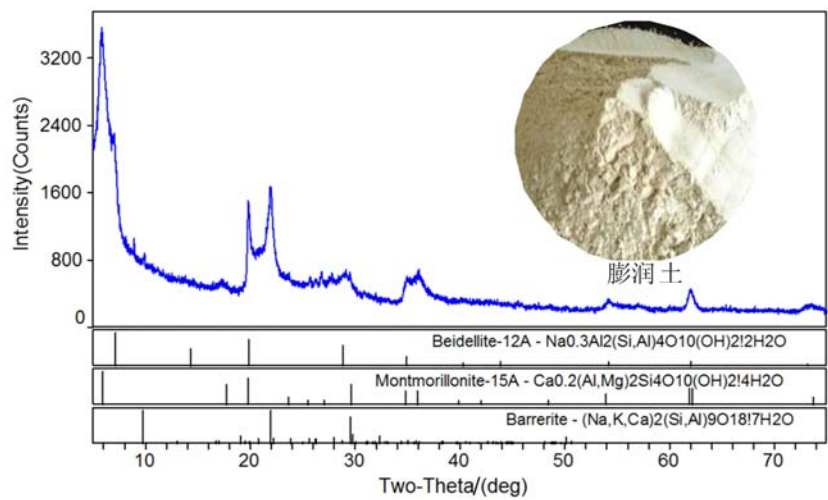


图 2 膨润土 XRD 衍射谱
Fig. 2 XRD pattern of bentonite

③ 纳米氧化钙

纳米氧化钙呈白色蓬松状,基本性质见表 3;其 XRD 衍射谱,如图 3 所示。

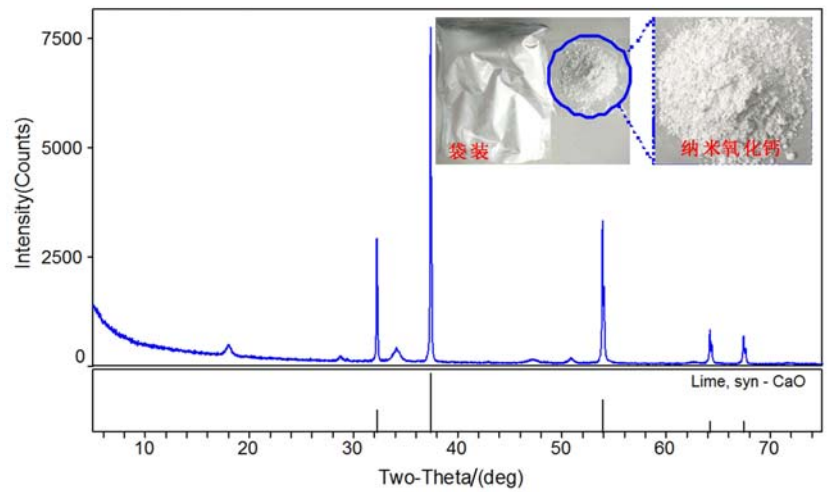


图 3 纳米氧化钙 XRD 衍射谱
Fig. 3 XRD pattern of Nano-calcia

表 3 纳米氧化钙的基本特性

Tab. 3 Basic properties of Nano-calcia

名 称	产品规格/%	实际值/%
氧化钙	Min. 95.0	96.1
氧化镁	Max. 2.0	1.0
二氧化硅	Max. 1.0	0.1
氧化铁和氧化铝	Max. 1.0	0.1
在 1050℃ 烧失量	Max. 4.0	2.5
在 110℃ 吸水率	Min. 28.0	29.8
干筛余物(75μm)	Max. 0.001	<0.001

1. 2 试样制备

纳米氧化钙(Nano-CaO,简称 Ca)、纳米氧化硅(Nano-SiO₂,简称 Si)和膨润土(Bentonite,简称 Be)的混合比为 Ca : Si : Be = 4 : 6 : 100(质量比)。为了便于对比分析,也制备了其他不同掺入比例的压实样,即 Ca : Si : Be = 0 : 0 : 100、Ca : Si : Be = 4 : 0 : 100 和 Ca : Si : Be = 0 : 6 : 100。

采用控制干密度的方法,利用制样模具和千斤顶制备初始含水率 17.3%、干密度 1.40g/cm³、直径 6.18cm 和厚度 0.50cm 的圆饼状试样。试样厚度控制为 0.50cm 是为了缩短试验时间,试样尺寸参考文献[8]取值。

1.3 试验方法

主要试验如下:①膨胀试验,包括自由膨胀和限制膨胀试验;②压汞试验,通过计算汞压入量间接确定孔隙的孔径大小,适合干燥试样;③核磁共振试验,通过核磁共振技术测定含水状态下的孔隙分布,测试原理见参考文献[13];④XRD 试验,通过 XRD 方法确定晶体矿物;⑤SEM 试验,观察试样的微观形貌。

2 膨润土混合物胀-缩特性

2.1 自由膨胀-收缩

依据《土工试验方法标准 GBT50123—1999》,准备好试验仪器:膨胀仪、收缩仪、百分表以及滤纸和透水石。膨胀仪主要用于试样的自由膨胀。试样吸水后自由膨胀,待自由膨胀结束后,进行收缩试验,试样脱水收缩,当风干收缩试样的百分表读数连续两次不变时,结束试验。整个试样的体积变化过程曲线如图 4 所示。

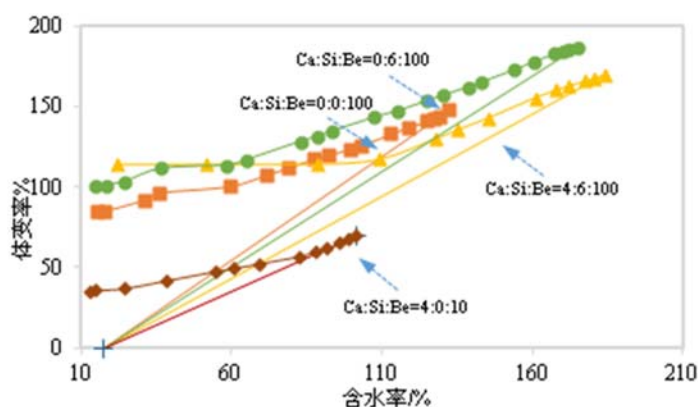


图 4 自由膨胀-收缩

Fig. 4 Free swelling-shrinkage

图 4 表明,压实膨润土混合物浸水后发生显著的膨胀,纯膨润土的膨胀率为 157%;当同时添加纳米氧化钙(4%)和纳米氧化硅(6%)后,其膨胀率依然高达 170%。

自由膨胀条件下,水分渗入膨润土中,最大程度楔开蒙脱石晶格间距,导致吸水后体积发生显著的膨胀。当干燥失水后,因毛细作用蒙脱石颗粒自身收缩,且团(颗)粒之间也大幅靠近,从而引起显著的收缩变形。由于纳米氧化硅的充填效应和氧化钙的水化胶凝作用,掺入纳米氧化硅和氧化钙的膨润土收缩量明显小于纯膨润土。

2.2 限制膨胀-收缩

依据《土工试验方法标准 GBT50123—1999》,试验仪器包括饱和器、抽真空仪、收缩仪、百分表以及滤纸和透水石。将试样抽真空饱和,然后在限制膨胀条件下浸水,达到预期试验时间后拆模,试样充分发生回弹变形后进行自然风干收缩试验,当风干收缩试样的百分表读数连续两次不变时,结束试验。整个回弹和收缩的体积变化过程曲线如图 5 所示。

图 5 表明,膨润土浸水拆模后回弹率为 18.8%;添加 6% 的纳米氧化硅后回弹率达 25.6%;添加 4% 的纳米氧化钙后回弹率只有 1.6%。说明纳米氧化钙生成了稳定的胶结结构。然而,当膨润土中同时添加纳米氧化钙(4%)和纳米氧化硅(6%)时,其回弹率却又达到 18.2%。可见,纳米氧化硅提升了膨润土的膨胀潜势。限制膨胀条件下,蒙脱石吸水膨胀受到约束,晶格不能自由大幅张开,只能挤压内部孔隙结构,以潜能的形式存储在土体内部,当卸掉试样外部约束后,会发生大幅回弹变形。然而,相对自由膨胀而言,黏土颗粒呈有序排列,故失水后并不会发生特别明显的收缩。特别是添加纳米氧化钙和氧化硅后,黏土矿物颗粒之间形成稳定胶结结构,水分变动引起的体积胀缩会显著削弱。

2.3 讨论与分析

压实膨润土混合物自由膨胀-收缩、限制膨胀-收缩过程的特征点见表 4 和表 5。其中,收缩量是指

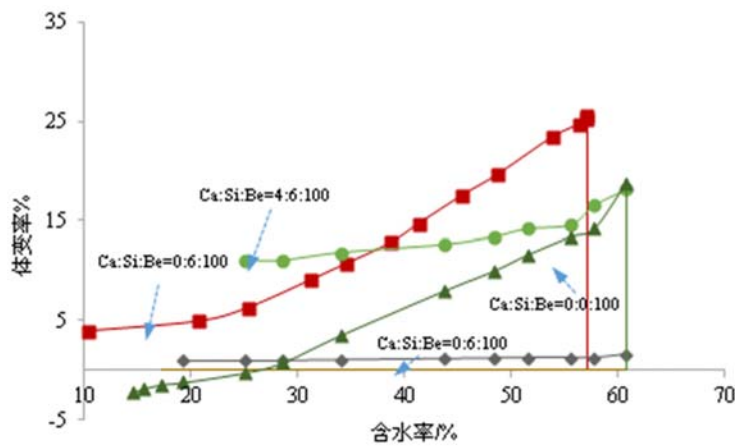


图 5 限制膨胀后回弹-收缩曲线

Fig. 5 Rrestricted swelling-rebound-shrinkage

膨胀稳定与收缩稳定之间体积的变化率差值。

表 4 自由膨胀-收缩过程特征点

Tab. 4 Key parameters of free swelling-shrinkage process

质量混合比	膨胀稳定后		收缩稳定后		
Ca : Si : Be	体变率/%	对应含水率/%	体变率/%	收缩量/%	对应含水率/%
0 : 0 : 100	148	132.2	84.8	63.2	15.2
0 : 6 : 100	187	175.2	100.8	86.2	15.0
4 : 0 : 100	70	101.5	34.8	35.2	13.2
4 : 6 : 100	170	184.3	114.4	55.6	22.0

表 5 限制膨胀-收缩过程特征点

Tab. 5 Key parameters of restricted swelling-shrinkage process

质量配比	回弹稳定后		收缩稳定后		
Ca : Si : Be	体变率/%	对应含水率/%	体变率/%	收缩量/%	对应含水率/%
0 : 0 : 100	18.8	60.7	2.2	21.0	14.6
0 : 6 : 100	25.6	57.1	3.9	21.7	10.3
4 : 0 : 100	1.6	60.7	1.0	0.6	19.1
4 : 6 : 100	18.2	60.7	11.0	7.2	25.1

表 4、表 5 的数据表明，仅掺入纳米氧化硅的膨润土，膨胀性能得到提高，间接地增加了膨胀力，同时其失水收缩度也较大。这种干湿循环过程中变化幅度较大的特征，对处于核废料处置库热-水耦合环境的膨润土来说，容易发生疲劳损伤。

仅掺入纳米氧化钙的膨润土，虽然失水后几乎不发生收缩，但同时膨胀性能也被大大削弱。同时掺入两者的膨润土，其膨胀性能得到了保证，相对仅掺入纳米氧化硅的膨润土有所减弱，相对纯膨润土变化不大，其收缩度却得到了有效控制。即通过纳米氧化硅和纳米氧化钙的联合作用，膨润土在保证膨胀自愈能力的同时，降低了干缩性能，保证了膨润土在核废料处置库环境中的长期稳定性。

3 孔隙分布特征

3.1 初始压实状态

压汞孔隙分析是目前测量孔隙分布的经典方法，适合测试干燥试样的孔隙分布。初始压实状态下

的试样孔隙分布特征如图 6 所示。

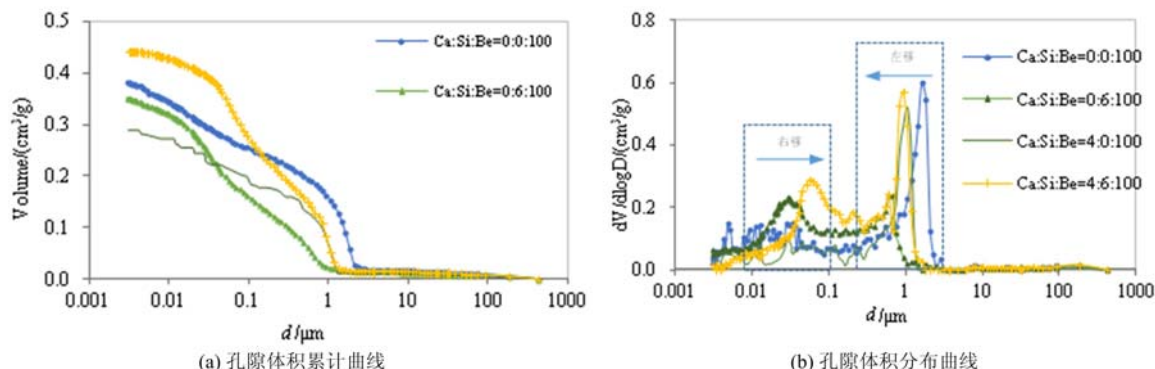


图 6 初始压实状态的孔隙分布

Fig. 6 Pore size distribution of samples at initial stage

从图 6(a)可见,与纯膨润土压实试样相比,孔径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的混合试样孔隙累计曲线,均处于纯膨润土试样的下方,说明添加纳米氧化物后起到了充填大孔隙的作用。当孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,单掺入 4% 纳米氧化钙或 6% 纳米氧化硅后的试样孔隙累计曲线,依然处于纯膨润土试样的下方;但同时掺入两者的试样累计曲线却处于上方,说明孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙体积增多。具体表现为图 6(b)中孔径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙分布曲线峰值向左平移,而孔径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的分布曲线峰值向右平移。

仅从初始压实状态的孔隙分布特征看,控制纳米氧化物的总计掺入量很关键,掺入量过大,会在小孔径范围内形成大量小孔隙;掺入量过少,则并不能对大孔隙产生明显的充填作用。但纳米氧化物调控膨润土胀缩性能的优劣,需要通过吸水膨胀后的孔隙分布特性评价。

3.2 吸水膨胀后

膨润土浸水自由膨胀后,结构变得十分蓬松,由于压汞试验中要求试样脱湿干燥,即使通过液氮冻干的方法处理,也难免对孔隙结构造成扰动。而核磁共振技术以水分子作为测定媒介,可以捕捉孔隙内部氢质子的共振信号,从而能推测饱和状态下的试样孔隙分布状况。因此,选择核磁共振方法具有明显的优势。自由膨胀后的试样孔隙分布特征如图 7 所示。

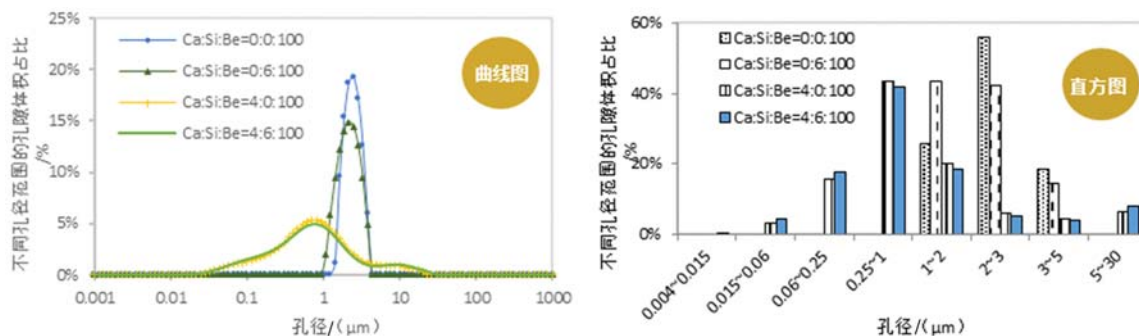


图 7 自由膨胀后的孔隙分布

Fig. 7 Ppore volumes distribution of free swelling

由图 7 可见,自由膨胀条件下,仅掺入 6% 的纳米氧化硅,其曲线呈“高窄”状,孔隙孔径分布范围在 $1\sim 4\mu\text{m}$;仅掺入 4% 的纳米氧化钙,其曲线呈“矮宽”状,孔隙孔径分布范围在 $0.02\sim 20\mu\text{m}$;当同时掺入 4% 纳米氧化钙和 6% 纳米氧化硅时,其分布曲线和仅掺入 4% 纳米氧化钙的曲线相似。自由膨胀条件下孔隙孔径分布比较分散,大孔径孔隙占比增大。

限制膨胀结束,自然风干收缩稳定后的试样孔隙分布特征,如图 8。

限制膨胀结束,自然风干收缩稳定后,孔隙体积分布比较集中,主要分布在 $0.006\sim 1\mu\text{m}$ 孔径范围内。不同掺入比的试样总孔隙度见表 6。

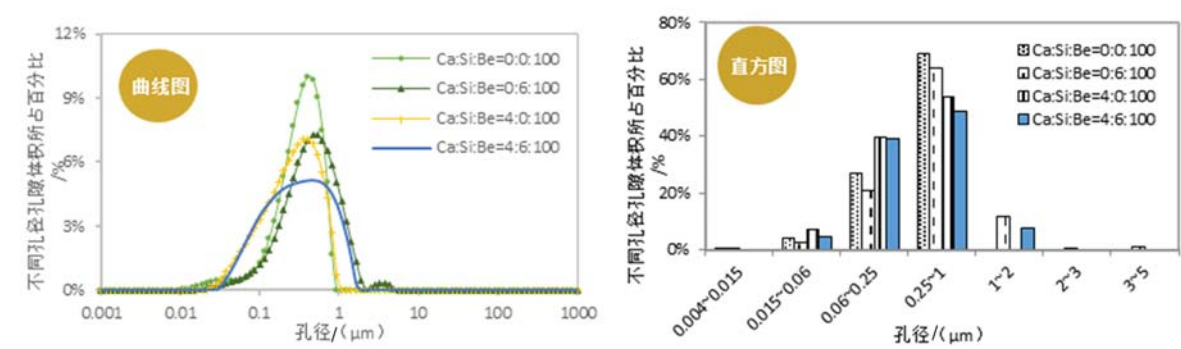


图 8 限制膨胀后的孔隙分布

Fig. 8 Pore volumes distribution of restricted swelling

表 6 不同掺入比试样的孔隙度

Tab. 6 Porosity of samples with different adding ratio

膨胀 条件	Ca : Si : Be = 0 : 0 : 100	Ca : Si : Be = 0 : 6 : 100	Ca : Si : Be = 4 : 0 : 100	Ca : Si : Be = 4 : 6 : 100
自由膨胀	80.0 %	80.5 %	59.5 %	60.7 %
限制膨胀	43.6 %	51.0 %	40.3 %	45.4 %

表 6 表明,限制膨胀可以明显抑制孔隙体积增大;限制膨胀条件下,仅掺入纳米氧化硅、纳米氧化钙和两者都掺入的孔隙度分别为 51.0 %、40.3 %、45.4 %,与纯膨润土的孔隙度 43.6 %相比,单掺入纳米氧化钙试样的孔隙度变小,其余混合试样的孔隙度略微增加。这是由于孔隙分析试验时,卸掉约束反力导致试样回弹变形所引起的,表 5 中的回弹变形率可以佐证该观点。

图 5 数据显示,纯膨润土的回弹率 18.8 %;掺入 4 %的纳米氧化钙后回弹率只有 1.6 %;掺入 6 %纳米氧化硅后回弹率达 25.6 %;同时掺入二者的回弹率 18.2 %。可见,同时掺入纳米氧化硅和氧化钙,可以调控膨胀潜势。

结合图 6(b)和图 8 可见,在限制膨胀过程中,吸水膨胀受体变约束,纯膨润土孔径 $>1\mu\text{m}$ 的孔隙被挤压。当限制膨胀约束卸除,回弹稳定后,由于颗粒膨胀挤压约束作用,纯膨润土孔隙分布范围依然较窄。

由图 6(b)可见,掺入纳米氧化钙后,其孔径 $>1\mu\text{m}$ 的孔隙向孔径 $0.7\sim 1\mu\text{m}$ 孔隙发展。纳米氧化钙在限制膨胀过程中,形成稳定的胶结结构,因此,约束卸除后,其孔隙分布几乎不会发生变化,孔径 $>1\mu\text{m}$ 的孔隙缺失。

掺入纳米氧化硅后,在限制膨胀约束过程中,孔隙分布趋于均匀。但约束卸除后,一方面,膨润土吸水孔隙胀开,纳米氧化硅进入胀开后孔隙;另一方面,在收缩时,硅与膨润土界面交接处产生了微观收缩裂隙^[14],大孔隙数量增加,如新增孔径 $>1.8\mu\text{m}$ 的孔隙。同时,由于颗粒膨胀挤压约束作用,相应的小孔隙数量也在增加,因此,掺入纳米氧化硅的膨润土,在限制膨胀结束、自然风干收缩稳定后,孔隙分布范围更广。

同时掺入纳米氧化钙和纳米氧化硅的膨润土,由于纳米氧化钙形成的胶结结构限制了吸水膨胀,纳米氧化硅无法进入小孔隙。因此,同时掺入两者的膨润土与仅掺入纳米氧化钙的膨润土,在孔径 $<0.2\mu\text{m}$ 时,孔隙分布相同。在孔径 $>0.2\mu\text{m}$ 的孔隙中,纳米氧化硅的楔入作用使得部分孔隙增大,所以同时掺入两者的膨润土存在孔径 $>1\mu\text{m}$ 的孔隙,但胶结结构的约束作用使得其大孔隙较仅掺入纳米氧化硅的少而小。

以上限制膨胀后的孔隙分布试验,实际是回弹稳定后的孔隙分布。表 5 中的数据表明,除了掺 4 %纳米氧化钙试样外,其余试样的回弹量均很大。可见,回弹变形前,同时掺入纳米氧化钙和纳米氧化硅膨润土的孔隙分布,应当类似于图 8 中仅掺入纳米氧化钙的膨润土。即通过纳米氧化硅和纳米氧化钙

的联合作用,膨润土在保证膨胀自愈能力的同时,具有较高的密实度,有利于热传导和阻滞水渗透。

4 纳米氧化硅-氧化钙调控机理

4.1 自由膨胀

纳米氧化物-膨润土混合物的自由膨胀概念模型,如图 9。

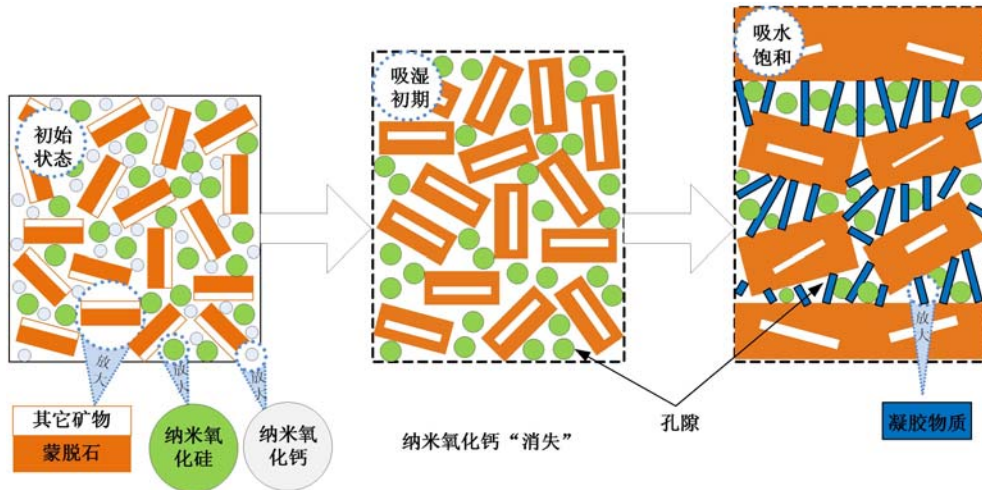


图 9 纳米氧化物-膨润土自由膨胀模型

Fig. 9 Sswelling model of nano-oxide and bentonite mixture

初始状态时,纳米氧化硅和纳米氧化钙颗粒填充在膨润土颗粒之间;吸湿初期,纳米氧化钙溶于水,而纳米氧化硅颗粒不溶于水,一部分填充在蒙脱石颗粒之间,一部分进入蒙脱石晶层,且纳米氧化硅颗粒吸附水膜,增大了混合物吸附水的能力。吸水饱和后,水化后的纳米氧化钙、纳米氧化硅与黏土矿物发生反应,生成了稳定的胶凝物质团(颗)粒,团(颗)粒之间的离子交换作用会抑制膨润土的膨胀。纳米氧化硅在混合物中起到充填作用。

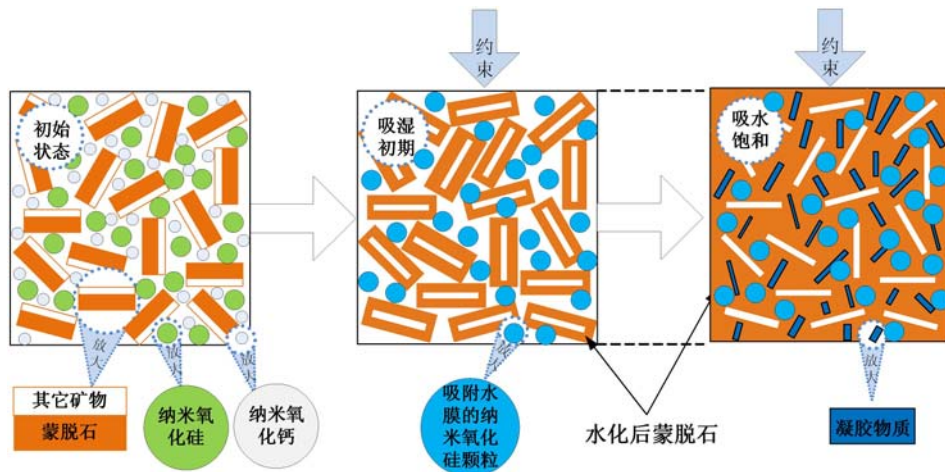


图 10 纳米氧化物-膨润土限制膨胀模型

Fig. 10 Restricted model of nano-oxide and bentonite mixture

4.2 限制膨胀

纳米氧化钙-氧化硅-膨润土混合物的限制膨胀模型如图 10 所示。

在限制膨胀条件下,纳米氧化物-膨润土混合物吸湿初期,纳米氧化钙溶于水,纳米氧化硅颗粒不溶于水,纳米氧化硅填充在蒙脱石颗粒之间,同时蒙脱石吸水“挤压”大孔径的孔隙,混合物内部的孔隙累计体积会减小。随着时间的推移,混合物吸水饱和后,团粒间生成的胶凝物质形成稳定的链接(如图 11)。有文献报道^[15,16],纳米氧化硅与氢氧化钙会额外形成水化硅酸钙胶结物。当解除约束后,膨润

土回弹受到限制。

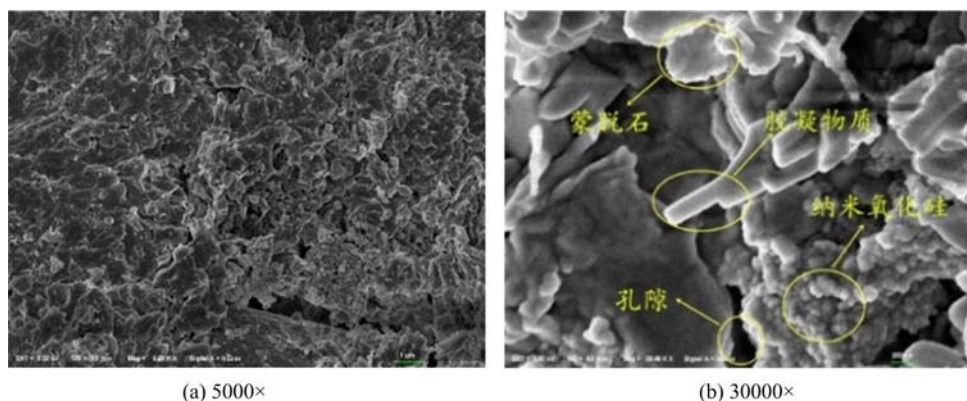


图 11 限制膨胀 SEM(Ca : Si : Be=4 : 6 : 100)

Fig. 11 SEM of restricted swelling sample(Ca : Si : Be=4 : 6 : 100)

从图 11 可以观察到混合物内的孔隙结构,以及纳米氧化硅颗粒填充在蒙脱石颗粒和胶凝物质之间。

回弹完成后,混合物在失水收缩过程中,胶凝物质稳定链接在黏土团粒之间,会抑制颗粒间距的缩小;同时,部分纳米氧化硅填充在蒙脱石晶层间,抑制了蒙脱石的收缩性。

5 结论

(1) 压实膨润土在掺入 6% 纳米氧化硅后,其自由膨胀率高达 187%;掺入 4% 纳米氧化钙后,其膨胀率只有 70%;当同时掺入这两种物质,膨胀率依然高达 170%。说明纳米氧化硅具有提升膨润土膨胀潜能的作用。

(2) 膨润土浸水拆模后回弹率为 18.8%,收缩量为 21%;掺入 6% 的纳米氧化硅后回弹率达 25.6%,收缩量为 21.7%;掺入 4% 的纳米氧化钙后回弹率只有 1.6%,收缩量为 0.6%;同时掺入 4% 纳米氧化钙和 6% 纳米氧化硅到膨润土中,其回弹率达到 18.2%,收缩量为 7.2%。说明同时掺入两种物质,其膨胀性能得到保证的同时,其收缩度也得到了有效控制。

(3) 同时掺入纳米氧化钙和纳米氧化硅后的膨润土,孔径大于 0.1 μ m 的孔隙分布曲线峰值向左平移,而孔径小于 0.1 μ m 的分布曲线峰值向右平移。在限制膨胀过程中,由于纳米氧化钙形成的胶结结构限制了吸水膨胀,保证了膨润土具有较高的密实度。

参考文献:

- [1] Sridharan A, Rao S, Sivapullaiah P V. Swelling pressure of clays[J]. Geotechnical Testing Journal, 1986, 9(1): 24—33.
- [2] 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, 2007, 32:275—286.
- [3] Villar M V, Lloret A. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite[J]. Applied Clay Science, 2008, 39(1):38—49.
- [4] Komine H, Ogata N. Predicting swelling characteristics of bentonites [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2004, 130(8):818—829.
- [5] Delage P, Marcial D, Cui Y I, et al. Ageing effects in a compacted bentonite: a microstructure approach[J]. Geotechnique, 2006, 56(5):291—304.
- [6] Ye W M, Wan M, Chen B, et al. Temperature effects on the swelling pressure and saturated hydraulic conductivity of the compacted GMZ01 bentonite[J]. Environment Earth Sciences, 2013, 68(1):281—288.
- [7] Kaufhold S, Klinkenberg M, Dohrmann R. Comparison of the dry density of highly compacted bentonites[J].

- Clay Minerals, 2013, 48(1):105–115.
- [8] Komine H. Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites[J]. Engineering Geology, 2004, 71(3-4):265–279.
- [9] Posiva. TKS-2009 Olkiluodon ja Loviisan voimalaitosten ydinj. tehuelto: Selvitys suunnitelluista toimenpiteist. ja niiden valmistelusta vuosina 2010-2012[R]. Finland: Posiva Oy muu julkaisu, 2009 (in Finnish)
- [10] Ogata N, Kosaki A, Ueda H, et al. Execution techniques for high level radioactive waste disposal: IV design and manufacturing procedure of engineered barriers[J]. Journal of Nuclear Fuel Cycle and Environment, 1999, 5(2): 103–121.
- [11] Agus S S, Schanz T. A method for predicting swelling pressure of compacted bentonites[J]. Acta Geotechnica, 2008, 3(2):125–137.
- [12] 刘云. 纳米氧化物-膨润土混合物的水理特性研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2016 (LIU Yun. Hydro-physical properties of nano-oxide and bentonite mixture[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2016 (in Chinese))
- [13] TAN Long, WEI Changfu, TIAN Huihui, et al. Experimental study of unfrozen water content of frozen soils by low-field nuclear magnetic resonance [J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(6):1566–1572.
- [14] SUN Wenjing, WEI Guang, CUI Yujun, et al. Microstructure evolution in silty soil during drying[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36(10):2544–2550.
- [15] Aly M, Hashmi M S J, Olabi A G, et al. Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar [J]. Materials Design, 2012, 33:127–135.
- [16] Björnström J, Martinelli A, Matic A, et al. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 392:242–248.

Study of the coordinated regulation of bentonite swelling-shrinkage behaviour by Nano-SiO₂ and Nano-CaO

LI Hui, TAN Yun-zhi, PENG Fan, MING Hua-jun, LIU Yun

(Institute of Problematic soils mechanics, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Bentonite is the preferred material for backfilling of buffer layer in nuclear waste repository. Among them, swelling property is one of its main evaluation parameters. If the swelling property of bentonite is too weak, it may lead to impermeability failure due to insufficient compactness; if swelling property is too strong, it may cause extrusion damage to surrounding rock and metal tank. Selecting Nano-silica and Nano-calcium oxide as additives to control the swelling and shrinkage of bentonite, under the condition of limited expansion, it is found that after adding 4% Nano-calcium oxide and 6% Nano-silica, the rebound deformation rate is remained at 18.2%, but the shrinkage decreases from 21.0% to 7.2%. Experimental results show that Nano-oxide can not only regulate the swelling potential of bentonite, but also significantly inhibit the shrinkage due to water loss. The pore distribution characteristics of bentonite mixture samples in different states were obtained by using mercury injection porosimeter (MIP) and nuclear magnetic resonance (NMR). It is found that Nano-silica has filled large pores, and the small pores are closed due to the self-healing ability of the bentonite after water absorption and swelling. Thus it ensures that the porosity under the combined control of nano-oxide is maintained at 45.4% (43.6% for pure bentonite). Meanwhile, the micro-morphology of nano-oxide and clay hydration is obtained by scanning electron microscope (SEM). Needle-shaped cements are found between clay particles. Concept models of compacted bentonite mixture are built for swelling-shrinkage process under different restricted conditions, which describes the swelling and shrinkage adjusted mechanism for bentonite by adding Nano-silica and Nano-calcia.

Keywords: bentonite; swelling; shrinkage; nano-calcium; nano-silica