

辐射和热作用对高庙子膨润土膨胀能力影响的研究

刘伟 赵帅维 梁栋 杨仲田

(中核高放废物地质处置评价技术重点实验室 中国辐射防护研究院 太原 030006)

摘要 以高庙子天然钙基膨润土和其改性钠基膨润土为研究对象,利用 X-射线衍射对电子辐照-热顺序老化作用和 γ -射线辐照-热顺序作用前后的样品进行了吸水膨胀能力大小测试,结果表明,在本试验条件下,两种不同类型的辐照-热顺序老化作用对高庙子膨润土膨胀能力的影响微弱,老化后的样品基本保持了原始样品的吸水膨胀能力。

关键词 膨胀能力,膨润土,辐射,热作用,缓冲材料,地质处置

中图分类号 TL942

在高放废物地质处置中,缓冲材料是其中重要的一道屏障,而通常选用膨润土作为缓冲材料。缓冲材料应具备各种优良特性,其中为了缓冲地应力和固定废物罐,膨润土应具备良好的膨胀能力^[1]。对于地质处置近场而言,缓冲材料主要受到来自废物体释热和辐照的影响^[2-4]。许多学者研究表明,辐照和热作用将影响缓冲材料的物理化学性质^[5-10],但是目前对于辐射和热作用下对膨润土膨胀能力影响的研究很少。本文以高庙子膨润土为对象,研究了辐射-热顺序作用对膨润土膨胀能力的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为内蒙古兴和县高庙子的膨润土,该膨润土分为两种:一种是天然钙基膨润土,是从近地表矿床采取的钙基膨润土经过精选、超音速粉碎制成的粒度小于 200 目的白色粉末状土样,其表观密度为 $0.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;另一种是改性钠基膨润土,是由钙基膨润土,精选、超音速粉碎制成粒度小于 200 目的粉末,然后与碳酸钠溶液反应,最后经干燥、粉碎制成粒度小于 200 目的白色状土样,其表观密度为 $0.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1.2 老化作用的模拟

1.2.1 电子辐照-热顺序老化

称取 5 kg 的天然钙基膨润土放入托盘,采用 ELV-8 型电子加速器(电子束能量 2.3 MeV,束流 30 mA,辐照剂量率为 $2.57\times 10^6 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$,受照累积剂量为 5 MGy)进行辐照,辐照结束,将样品放入耐温可密封聚四氟乙烯瓶中,然后放入 180 °C 的烘箱中干燥 9000 h。

1.2.2 γ -射线辐照-热顺序老化

将改性钠基膨润土放入特制的厚 1 mm,内径 10 cm,内高 60 cm 的铁皮卷筒焊制带螺纹密封盖的辐照筒,然后放入钴源房内进行辐照老化,剂量率为 $1.7 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$,累积吸收剂量分别为 1 MGy、3 MGy 和 5 MGy 的 3 个样品。辐照结束后,将样品放入耐温可密封聚四氟乙烯瓶内,然后在烘箱中以不同的温度(150 °C、190 °C、230 °C)进行热老化。在热老化中,每老化 1440 h 取一次样品,最长的热老化时间为 8760 h。

1.3 吸水试验

老化作用结束后,将样品置于恒温恒湿箱(25 °C,相对湿度 100%)中进行吸水试验,吸水 10min 后进行分析,吸水试验的样品见表 1。

1.4 分析测试

X-射线衍射分析:丹东浩元仪器厂 DX2700 型衍射仪,测试时使用的是 Cu 靶,步进扫描,步长为 0.02° ,计数时间为 1 s,扫描的角度为 $5^\circ\text{--}30^\circ$ 。

基金资助:国防科工局“十二五”地质处置安全评价技术研究(科工二司[2013]1221号)资助

第一作者:刘伟,男,1986年4月出生,2012年于兰州大学获得核能与核技术工程硕士学位,现为中国辐射防护研究院三废治理研究所研究实习员

通讯作者:杨仲田,研究员, E-mail: ztyang@263.net

收稿日期:初稿 2013-12-04,修回 2014-01-05

表 1 吸水试验样品
Table 1 Samples for water absorption

样品编号 Sample ID	老化条件 Aging conditions	辐照类型 Irradiation types	累积剂量 / MGy Cumulative dose	热老化温度 / °C Aging temperature	热老化时间 / h Aging time
1#	电子辐照 Electron irradiation		5	180	9000
2#	γ-射线辐照 γ-ray irradiation		5	150	8640
3#			5	190	8640
4#			1	230	8640
5#			3	230	8640
6#			5	230	1440
7#			5	230	2880
8#			5	230	4320
9#			5	230	5760
10#			5	230	7200
11#			5	230	8640

2 结果分析

2.1 电子辐照-热顺序作用对天然钙基膨润土膨胀能力的影响

从图 1 可看出,天然钙基膨润土经电子辐照至 5 MGy,并在 180 °C 温度下,热老化 9000 h 后,低角度第一衍射峰层间距为 0.991 nm,相应的原始样品的层间距为 1.441 nm,即老化前天然钙基膨润土中的蒙脱石 001 晶面由接近两层水分子层到老化后几乎不含水分子层变化^[10],这表明天然钙基膨润土在老化作用后膨胀能力减小了。但是从图 1 可以看出,当老化样品吸水后,蒙脱石 001 晶面的层间距为 1.507 nm,基本恢复到了层间有两层水分子的水平。这表明该老化作用所引起的天然钙基膨润土膨胀能力的减小是由于膨润土中水分减少而引起的。样品吸水后基本恢复到原有水平,表明电子辐照-热顺序老化作用对天然钙基膨润土膨胀能力的影响很小。

2.2 γ-射线辐照-热顺序作用对天然钙基膨润土膨胀能力的影响

从图 2、图 3 和图 4 可知,老化作用后蒙脱石的低角度第一衍射峰均向高角度方向偏移,从表 2 数据中可看出,最大偏移从原始样品的 7.09° 偏移到了 9.20°,偏离了 2.11°,老化后层间距也发生了变化,同老化温度(230 °C),同热老化时间(12 个月),不同 γ 辐照累积剂量(1 MGy、3 MGy 和 5 MGy)作用下,蒙脱石 d_{001} 值从原始样品的 1.246 nm 减小到了

0.960 nm;而同累积剂量(5 MGy)同热老化温度(230 °C),不同热老化时间(2 月、4 月、6 月、8

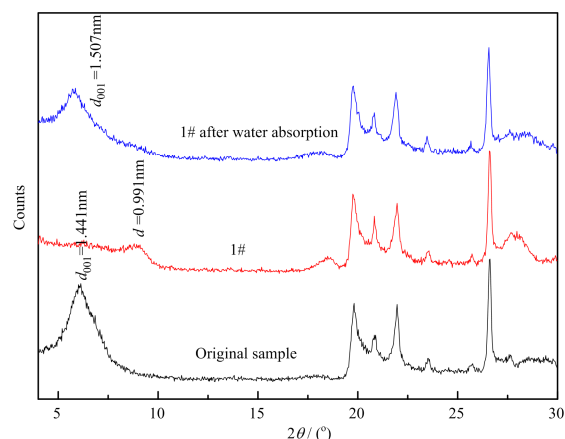


图 1 电子辐照-热顺序老化样品 XRD 图
Fig.1 XRD spectra of electron irradiation-thermal sequential aging samples

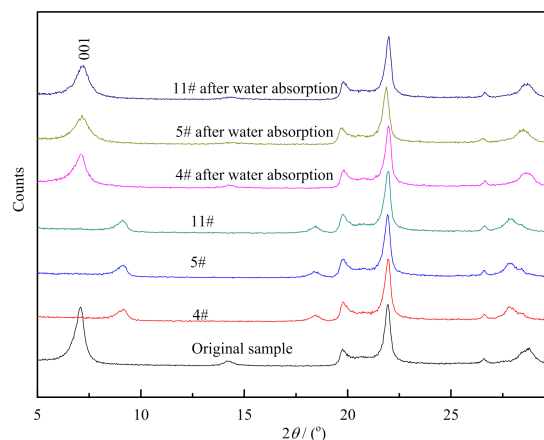


图 2 不同累积剂量样品吸水前后 XRD 图
Fig.2 XRD spectra of samples with different cumulative doses before/after water absorption

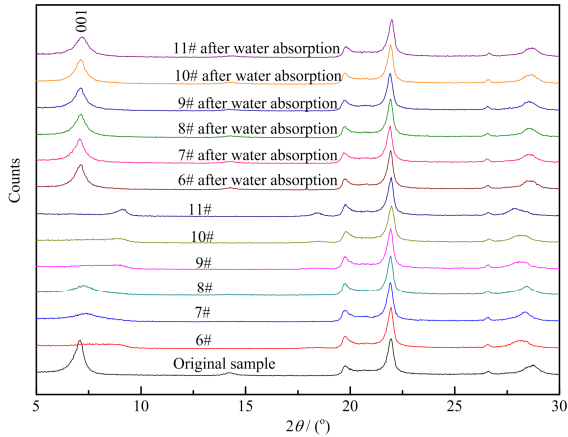


图 3 不同热老化时间样品吸水前后 XRD 图
Fig.3 XRD spectra of samples with different thermal time before/after water absorption

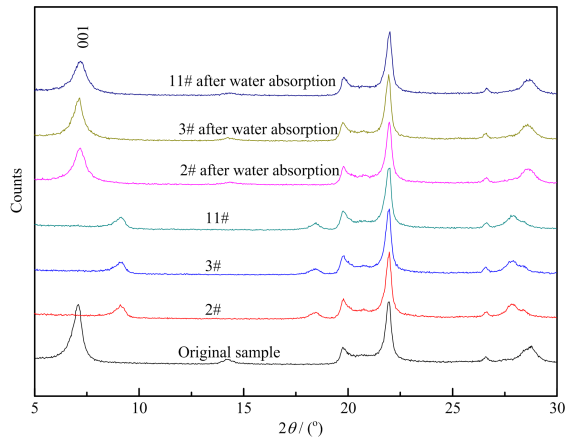


图 4 不同热老化温度样品吸水前后 XRD 图
Fig.4 XRD spectra of samples at different thermal temperature before/after water absorption

表 2 样品吸水后数据表
Table 2 The results of samples after absorption

样品编号 Sample ID	$2\theta / (^{\circ})$	d / nm
原始样品 Original sample	7.09	1.246
2#	7.12	1.241
3#	6.97	1.267
4#	7.09	1.245
5#	7.15	1.235
6#	7.06	1.251
7#	7.03	1.257
8#	7.09	1.246
9#	6.97	1.267
10#	7.03	1.256
11#	7.21	1.225

月、10 月和 12 月) 样品中, 蒙脱石 d_{001} 值从原始样品的 1.246 nm 减小到了 0.962 nm; 同辐照累积剂量(5MGy), 同热老化时间(12 月), 不同热老化温度(150 °C、190 °C 和 230 °C) 下, 蒙脱石的 d_{001} 值从原始样品的 1.246 nm 减小到了 0.961 nm, 这表明改性钠基膨润土在 γ 辐照-热顺序老化作用后, 其层间从含有一层水分子到无水分子层变化^[10], 蒙脱石的膨胀能力有所减小。

同时从图 2、图 3 和图 4 中也可以看出, 各种老化条件下样品在吸水后, 其蒙脱石 001 衍射峰的峰位基本都恢复到了原始样品蒙脱石 001 衍射峰的峰位, 从表 2 的数据可以看出, 在吸水后蒙脱石 001 衍射峰的峰位相差的最大值为 0.24°, 而 001 晶面的间距基本上都在 1.250 nm 左右, 这表明, 在同热老化温度同热老化时间不同累积剂量、同累积剂量同热老化温度不同老化时间以及同累积剂量同热老化时间不同热老化温度下引起的蒙脱石膨胀能力的变化在吸水后均能恢复到原始样品的水平, 即均能恢复到层间含有一层水分子层的水平, 这种老化作用对改性钠基膨润土膨胀能力的影响也很微弱。

3 结论

在本试验条件下, 电子辐照-热顺序老化作用对天然钙基膨润土和 γ -射线辐照-热顺序老化作用对改性钠基膨润土膨胀能力的影响很小, 在辐照和热顺序老化作用下, 高庙子膨润土保持了其吸水膨胀能力。

参考文献

- 徐永福, 孙德安, 董平. 膨润土及其砂混合物的膨胀试验 [J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(3): 451-455.
XU Yongfu, SUN De'an, DONG Ping. Swelling tests on bentonite and sand-bentonite mixture [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, 22(3): 451-455.
- Wersin P, Johnson L H, McKinley I G. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100°C: a critical review [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32: 780-788.
- Ewing R C, Weber W J, Clinard F W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste [J]. Progress in Nuclear Energy, 1995, 2(33): 63-127.

- 4 Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, *et al.* Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, **6**(13): 1434-1484.
- 5 Allard T, Calas G. Radiation effects on clay mineral properties [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **43**: 143-149.
- 6 Allard T, Balan E, Calas G, *et al.* Radiation-induced defects in clay minerals: A review [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2012, **277**: 112-120.
- 7 Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, *et al.* Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals [J]. *Applied Clay Science*, 2002, **21**: 117-123.
- 8 梁栋, 刘伟, 杨仲田, 等. 高温及 γ 辐照老化对改性钠基膨润土影响的初步研究 [J]. *辐射研究和辐射工艺学报*, 2012, **30**: 187-192.
- 9 LIANG Dong, LIU Wei, YANG Zhongtian, *et al.* A preliminary study on the influences of thermal and γ -rays irradiation aging on modified sodium bentonite [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2012, **30**: 187-192.
- 9 Plötze M, Kahr G. Alteration of clay minerals- gamma-irradiation effects on physicochemical properties [J]. *Applied Clay Science*, 2003, **23**: 195-202.
- 10 赵帅维, 杨仲田, 刘伟, 等. γ 辐照-热顺序老化对改性钠基膨润土微观结构的影响 [J]. *辐射研究和辐射工艺学报*, 2013, **31**: 040403(5).
- ZHAO Shuaiwei, YANG Zhongtian, LIU Wei, *et al.* Influences of γ -rays irradiation-thermal sequential aging on the microstructure of modified sodium bentonite [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2013, **31**: 040403(5).

Study on influences of irradiation and thermal aging on swelling capacity of Gaomiaozi bentonite

LIU Wei ZHAO Shuaiwei LIANG Dong YANG Zhongtian

(CNNC Key Laboratory on Geological Disposal of High-level Radioactive Waste,
China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT The natural bentonite and modified sodium bentonite of Gaomiaozi (GMZ) were investigated, and the swelling capacity of samples after electron irradiation-thermal sequential aging and γ -ray irradiation-thermal sequential aging were analyzed by XRD. The results show that the influences of two different irradiation-heat aging modes on swelling capacity of GMZ bentonite are weak. The bentonite can maintain its original swelling capacity after the aging process.

KEYWORDS Swelling capacity, Bentonite, Irradiation, Thermal effect, Buffer material, Geological disposal

CLC TL942