

高庙子膨润土在电子辐照和高温老化后热稳定性研究

刘伟 梁栋 赵帅维 杨仲田 刘建琴 李洪辉 万蕾

(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 为研究膨润土的长期稳定性,以高庙子天然钙基膨润土及其改性钠基膨润土为研究对象,利用热重-差示扫描量热(TG-DSC)方法对不同累积剂量的电子辐照和不同温度、不同热作用时间下的老化样品进行了分析。结果表明:高温作用引起的膨润土吸热峰峰值温度和起始温度的变化比电子辐照的大;钠基土比钙基土有更好的耐电子辐照和高温老化能力。在电子辐照/高温老化条件下,改性高庙子钠基膨润土的结构热稳定性比其钙基膨润土好。

关键词 膨润土, 热稳定性, 电子辐照, 高温老化, TG-DSC 分析

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.050701

高放射性废物(高放废物)因其活度浓度大、半衰期长、极毒而对人类及环境有严重的潜在危害,因此在各国地质处置中要求安全隔离时间至少达到处置库关闭后1万年^[1-3]。在如此长的时间内,作为最后一道人工屏障的膨润土,其在处置库近场强辐射和强释热条件下的结构长期稳定性评价,是一项重要的研究内容。

辐照和热老化作用将引起膨润土结构的变化。矿物中除了天然形成的点缺陷外, γ -射线辐照、电子辐照和离子辐照都将使粘土矿物形成新的缺陷中心^[4-6]。Dies等^[7]发现辐照引起的缺陷与颗粒的大小相关,粗颗粒的点缺陷浓度比细颗粒点缺陷浓度大一个数量级,且点缺陷随着累积剂量的增加而增多。高密度缺陷的累积将使矿物无定型化^[8],膨润土无定型化后结构中 Si^{4+} 溶解性将增加、会改变其对核素的吸附能力、膨胀能力以及水阻滞能力^[9-11]。由于蒙脱石是硅酸盐在较低温度环境中所形成的,当温度较高时,在周围环境条件的影响下,蒙脱石结构将不稳定并转化为更稳定的硅酸盐,如伊利石和蒙脱石混合层、伊利石、绿泥石、云母和沸石等,即可能会发生固结、伊利石化、绿泥石化以及其它与铁离子相关的转变^[12-13]。同时,辐照也将引起膨润土物理化学性质的变化。辐照后膨润土的膨胀能力随着累积剂量的增加而减小^[14]。由于在真实的处

置环境中,膨润土中含有一定的水分,而水的辐解将产生还原性物质,这将引起膨润土结构中的铁离子价态发生改变,使得一部分 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ^[15-16],从而引起蒙脱石主层电荷的改变^[17]。辐照也将引起膨润土阳离子交换能力的减小^[14,17]、 Si^{4+} 溶解性的增加^[4]、影响其对核素的吸附能力^[14,16]。但是,关于辐照和热作用对不同属性膨润土(钙质土和钠质土)长期稳定性影响的研究很少。本文以内蒙古高庙子天然钙基土及其经过改性的钠基土为研究对象,利用加速(辐照加速和热加速)老化试验方法,开展了电子辐照和高温老化作用对膨润土结构稳定性影响研究。

1 材料与方法

1.1 材料

内蒙古兴和县高庙子钙基膨润土(以下简称钙基土)和其改性钠基膨润土(以下简称钠基土),由内蒙古兴和县涂料厂生产。钙基土是在近地表矿床采取,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,表观密度为 $0.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;钠基土是由上述钙基土与碳酸钠溶液反应后经干燥、粉碎制得的、粒度小于200目的白色粉末状土样,表观密度为 $0.46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

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生

通讯作者:杨仲田,研究员, E-mail: ztyang@263.net

收稿日期:初稿 2014-04-22; 修回 2014-05-27

1.2 样品制备

1.2.1 电子辐照样品

称取钙基土和钠基土各 15 kg, 平均分为 3 组, 分别装入电子加速器(ELV-8, 俄罗斯)上的托盘。将托盘上样品表面用铝箔封好, 采用地链小车系统进行辐照。辐照参数为: 电子束能量 2.3 MeV; 电子束流 30 mA; 小车传动速度 $3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, 辐照剂量率 $2.57 \times 10^6 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 。两种土各 3 组样品累积吸收剂量分别为 1000、3000 和 5000 kGy (小车每从靶下通过一次, 吸收剂量为 100 kGy)。

1.2.2 高温老化样品

分别称取钙基土和钠基土各 2.7 kg, 平均分为 9 份, 分别装入特制耐温聚四氟乙烯瓶中并密封好, 将密封好的 9 个样品分为 3 组, 每组 3 个样品放入同一台烘箱(共 3 台烘箱, 烘箱的温度分别为 120、150 和 180 $^{\circ}\text{C}$)中, 分别热老化至 3000、6000 和 9000 h 后各取出 1 个样品备用。

1.2.3 参考样品

未经电子辐照和高温老化的钙基土和钠基土。

1.3 加速老化方法

加速老化的方法参考文献[18]。

1.4 分析测试

采用丹东浩元 DX2700 型衍射仪, 进行 X-射线衍射分析。

热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析采用德国耐驰 STA449F3 型热分析仪, 测试时参数为: 带盖铂坩埚, 氮气($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量为 $(16 \pm 1) \text{ mg}$ 。

2 结果与分析

2.1 X-射线衍射分析

对老化后高庙子膨润土样品进行了 X-射线衍射分析。测试的结果表明, 膨润土的热作用温度效应不明显, 而热老化时间效应较为明显; 钠基土的高温热稳定性比钙基土好; 大剂量率电子辐照对膨润土的结构有一定的影响。详细的分析见文献[19]。

2.2 TG-DSC 分析

2.2.1 电子辐照样品

两种膨润土的实测电子辐照后 TG-DSC 曲线如

图 1 和图 2 所示。从图 1 和图 2 可以看出, 两种土在老化前后均有 3 个明显的吸热峰, 第一个吸热峰峰值温度在 60–150 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 主要是失去吸附水; 第二吸热峰峰值温度在 660–690 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 主要是失去结构水, 第二吸热峰出现的早晚可用于评价膨润土耐热性能的优劣^[20]; 第三吸热峰峰值温度在 870–900 $^{\circ}\text{C}$, 主要是晶格结构破坏, 这与文献^[20-21]报道基本相同。图 1 中, 在 140 $^{\circ}\text{C}$ 附近还有 1 个小的吸热峰, 主要是失去层间水, 这也表明该膨润土为钙基膨润土。钙基膨润土的 3 个吸热峰峰形宽而浅, 钠基膨润土的 3 个吸热峰峰形窄而深, 这与两种土的结构和含水的多少有关。两种土在电子辐照以后, 与参考样相比, 第一吸热峰峰形明显减小, 而且峰形随着辐照累积剂量的增加而减小, 这主要是因为辐照引起了吸附水的损失所致; 其第二、第三吸热峰峰形没有明显的变化。

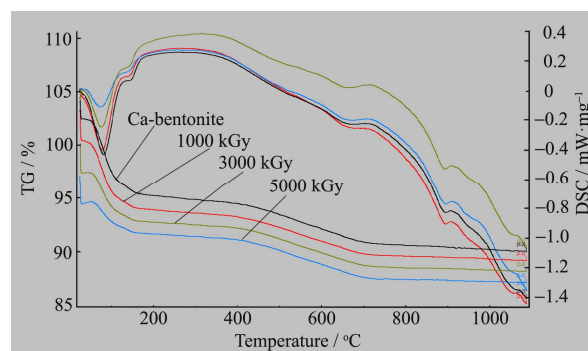


图 1 钙基土电子辐照样品 TG-DSC 曲线
Fig.1 The TG-DSC curves of Ca-bentonite after electron-irradiation

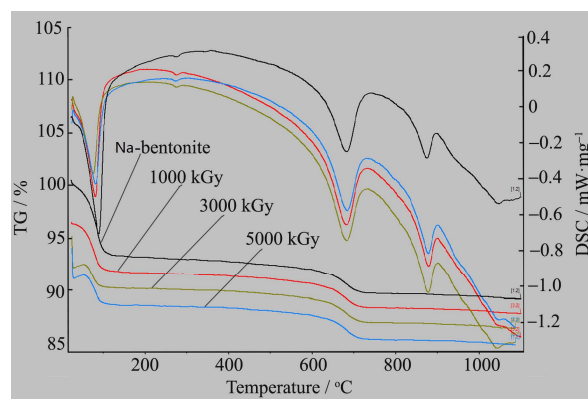


图 2 钠基土电子辐照样品 TG-DSC 曲线
Fig.2 The TG-DSC curves of Na-bentonite after electron-irradiation

从 TG 曲线来看, 钙基土第二吸热峰对应的 TG 曲线比相应钠基土的 TG 曲线温度变化的范围大, 变化的趋势比钠基土的平缓, 结合相应的失重数据

来看，钙基土比钠基土失去了更多的质量，这表明对于钙基土第二吸热峰阶段可能存在一个过渡态。这个过渡态形成的原因可能是由于交换性阳离子的不同，在膨润土中形成的作用力大小有所差异，这使得与水作用强弱程度有一定的差异而表现出一个缓慢的失重过程^[22]。

从表 1 和表 2 的数据可以看出，电子辐照以后，两种土的第二吸热峰峰值温度有所增加，这说明结构水与基体间的作用力在辐照后都增大了，但是与辐照累积剂量间没有明显的对应关系，从 TG 数据来看，两种土在辐照后第二吸热峰的起始温度、失水量都所有减小，这表明辐照对两种土结构有一定

程度的影响，引起了一部分结构水的损失，这种变化与辐照累积剂量间没有对应关系；钙基土的第三吸热峰的峰值温度在辐照前后基本没有变化，而钠基膨润土的第三吸热峰峰值温度在辐照后有所增加。同时从表 1 和表 2 的数据还可以看出，钠基土比钙基土有更高的第二吸热峰起始温度，这也表明钠基土的热稳定性比钙基土的好；两种土辐照后，钙基土和钠基土第二吸热峰峰值温度变化的极值分别为 5.4 和 2.0 °C，起始温度变化的极值为 16.6 和 5.6 °C，失重量变化的极值为 0.3%和 0.06%，这表明电子辐照对钠基土的结构影响比钙基土的小，也就是说钠基土有更好的耐电子辐照能力。

表 1 钙基土电子辐照测试结果
Table 1 The test results of Ca-bentonite after electron-irradiation

样品 Samples	DSC 数据 DSC data		第二吸热谷 TG 数据 TG data for 2 nd endothermic valley	
	第二吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 2 nd endothermic valley	第三吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 3 rd endothermic valley	起始温度 / °C Original temperature	失重 / % Mass loss
空白土 Reference	660.5	894.7	435.9	4.12
1000 kGy	661.0	894.9	432.1	3.94
3000 kGy	665.9	894.2	433.5	3.82
5000 kGy	664.7	894.7	419.3	3.99

表 2 钠基土电子辐照测试结果
Table 2 The test results of Na-bentonite after electron-irradiation

样品 Samples	DSC 数据 DSC data		第二吸热谷 TG 数据 TG data for 2 nd endothermic valley	
	第二吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 2 nd endothermic valley	第三吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 3 rd endothermic valley	起始温度 / °C Original temperature	失重 / % Mass loss
空白土 Reference	680.4	874.8	627.5	3.07
1000 kGy	682.2	878.8	626.7	3.00
3000 kGy	682.1	877.7	624.6	3.04
5000 kGy	682.4	879.2	621.9	3.04

2.2.2 高温老化样品

两种膨润土的实测高温老化后 TG-DSC 曲线见图 3 至图 6。从图 3 到图 6 中可以看出，两种土在不同老化温度、不同的老化时间后其 DSC 曲线与未老化样品相比，第一吸热峰峰形均有所变化，均随着热老化时间的增加而减小，这表明高温作用引起了膨润土中吸附水的损失。对于钙基土，当热老化

温度为 180 °C、老化 9000 h 以后，其第一吸热峰 2 个吸热谷已接近消失，这表明在高温长时间作用下，膨润土基本上失去了吸附水和层间水；热老化作用没有引起其它两个吸热峰峰形的明显变化。

从表 3 和表 4 的数据可知，不同温度、不同时间的热老化作用后，两种土的 TG-DSC 数据与辐照后样品的 TG-DSC 数据有相似性，表现为引起了钙、

钠基土第二吸热峰峰值温度的增加、起始温度的降低及相应失重量的减小, 高温老化对钙基土第三吸热峰的峰值温度基本没有影响而使得钠基土的第三吸热峰峰值温度有所增加, 但这些变化与相同老化时间, 不同老化温度间没有对应关系, 也与相同老化温度, 不同老化时间之间没有对应关系。

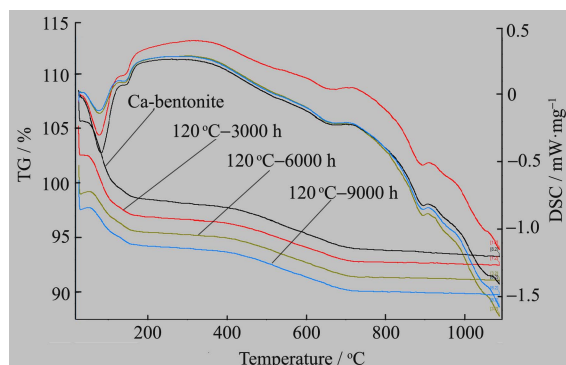


图3 钙基土热老化 120 °C 样品 TG-DSC 曲线
Fig.3 The TG-DSC curves of Ca-bentonite after 120 °C thermal aging

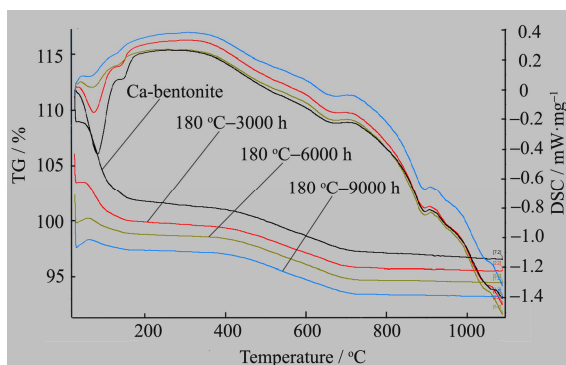


图4 钙基土热老化 180 °C 样品 TG-DSC 曲线
Fig.4 The TG-DSC curves of Ca-bentonite after 180 °C thermal aging

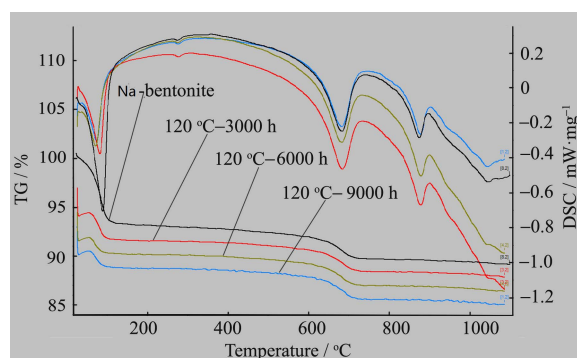


图5 钠基土 120 °C 热老化样品 TG-DSC 曲线
Fig.5 The TG-DSC curves of Na-bentonite after 120 °C thermal aging

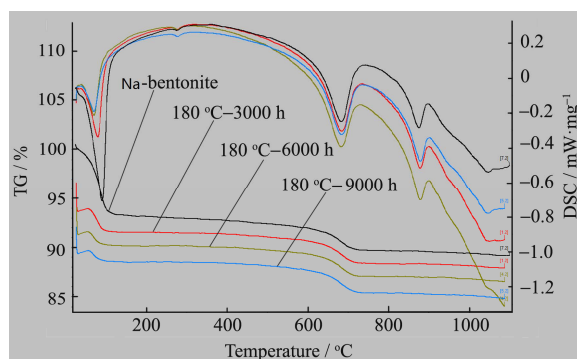


图6 钠基土热老化 180 °C 样品 TG-DSC 曲线
Fig.6 The TG-DSC curves of Na-bentonite after 180 °C thermal aging

在相同老化时间不同老化温度作用后, 钙基土和钠基土第二吸热峰峰值温度变化的极值分别为 8.5 和 5.4 °C, 起始温度变化的极值为 20.6 和 7.4 °C, 失重量变化的极值为 0.5% 和 0.18%, 这表明高温老化对钠基土的结构稳定性影响比钙基土的小, 也就是说钠基土有更好的耐热能力。

表3 钙基土高温老化测试结果
Table 3 The test results of Ca-bentonite after high temperature aging

样品 Samples	DSC 数据 DSC data		第二吸热谷 TG 数据 TG data for 2 nd endothermic valley	
	第二吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 2 nd endothermic valley	第三吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 3 rd endothermic valley	起始温度 / °C Original Temperature	失重 / % Mass loss
空白土 Reference	660.5	894.7	435.9	4.12
3000 h	120 °C 661.0	894.5	427.1	3.75
	150 °C 661.4	893.8	427.8	3.66
	180 °C 663.3	894.3	417.6	3.77
6000 h	120 °C 667.1	893.5	415.3	3.72
	150 °C 664.0	894.1	418.5	3.89
	180 °C 665.0	895.2	425.9	3.83
9000 h	120 °C 666.5	894.2	435.4	3.82
	150 °C 665.0	895.2	425.9	3.83
	180 °C 661.8	894.7	425.8	3.73

表 4 钠基土高温老化测试结果
Table 4 The test results of Na-bentonite after high temperature aging

样品 Samples	DSC 数据 DSC data		第二吸热谷 TG 数据 TG data for 2 nd endothermic valley	
	第二吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 2 nd endothermic valley	第三吸热峰峰值温度 / °C Peak T. for 3 rd endothermic valley	起始温度 / °C Original Temperature	失重 / % Mass loss
空白土 Reference	680.4	874.8	627.5	3.07
3000 h	120°C 683.8	879.0	620.5	2.97
	150°C 683.3	879.0	626.2	2.89
	180°C 683.3	879.2	626.9	2.92
6000 h	120°C 685.8	879.7	623.8	3.02
	150°C 684.1	879.1	621.5	2.97
	180°C 684.4	879.8	620.1	3.06
9000 h	120°C 683.4	879.2	620.5	2.99
	150°C 683.4	879.5	621.8	2.92
	180°C 683.8	879.5	623.0	3.02

2.2.3 讨论

电子辐照和高温老化作用后，钙基土的第二吸热峰峰值温度变化的极值分别为 5.4 和 6.6 °C，第二吸热峰起始温度变化的极值分别为 16.6 和 20.6 °C、失重极值分别为 0.3%和 0.5%，这表明热作用对钙基土的影响程度比电子辐照作用大；钠基土第二吸热峰峰值温度变化的极值分别为 2.0 和 5.4 °C，第二吸热峰起始温度变化的极值分别为 5.6 和 7.4 °C，失重极值分别为 0.05%和 0.18%，第三吸热峰峰值温度变化的极值分别为 4.4 和 5.0 °C，这表明热作用对钠基土的影响程度比电子辐照作用大。上述分析结果与文献[19]分析结果是一致的。

3 结论

电子辐照和高温老化作用对高庙子天然钙基土和其改性钠基土的热稳定性有一定的影响，且高温作用对膨润土热稳定性的影响程度比电子辐照作用的影响程度大；高庙子钠基土结构的长期热稳定性比其钙基土好。从高放废物深地质处置长期安全性来讲，宜选择钠基土作为缓冲材料。

参考文献

- 放射性废物安全管理条例，中华人民共和国国务院令 第 612 号。
Radioactive waste safety management regulations. No.612 by the State Council of the People's Republic of China.
- The Swedish Radiation Safety Authority's Regulations concerning Safety in connection with the Disposal of Nuclear Material and Nuclear Waste[R]. SSMFS 2008: 21. SSM, 2008.
- The Swedish Radiation Safety Authority's Regulations on the Protection of Human Health and the Environment in connection with the Final Management of Spent Nuclear Fuel and Nuclear Waste [R]. SSMFS 2008: 37. Stockholm: SSM, 2008.
- 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.
- Sorieul S, Allard T, Morin G, *et al.* Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite: An EPR study [J]. Physics and Chemistry Minerals, 2005, **32**: 1-7.
- Fourdrin C, Balan E, Allard T, *et al.* Induced modifications of kaolinite under ionizing radiation:an infraredspectroscopic study [J]. Physics and Chemistry Minerals, 2009, **36**: 291-299.
- Dies J, de las Cuevas C, Tarrasa F, *et al.* Thermoluminescence response of heavily irradiated calcic bentonite [J]. Radiation Protection Dosimetry, 1999, **85**(1-4): 481-486.
- 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, **13**(6): 1434-1484.
- Fourdrin C, Allard T, Monnet I, *et al.* Effect of radiation-induced amorphization on smectite dissolution [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**: 2509-2514.
- Stephanie Sorieul, Thierry Allard, Lumin M. *et al.* Radiation-Stability of Smectite [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**: 8407-8411.

- 11 Gu B X, Wang L M. The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, **278**: 64-72.
- 12 Inoue A. Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In: Velde B. Origin and Mineralogy of Clays Springer, 1992: 268-329
- 13 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
- 14 Pente A S, Gireesan P, Bajpai R K, *et al.* Heat and radiation induced alterations in sorption and swelling characteristics of bentonite clays from north-west India [C]. Nantes, France: 2010: 493-494.
- 15 Gournis D, Mantaka-marketon A E, Karakassides M A, *et al.* Effect of γ -irradiation on clays and organoclays:a Mossbauer and XRD study [J]. Physics and Chemistry Minerals, 2000, **27**: 514-521.
- 16 Michael Holmboe, Knapp Karin Norrfors, Mats Jonsson, *et al.* Effect of γ -radiation on radionuclide retention in compacted bentonite [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, **80**: 1371-1377.
- 17 Plötze M, Kahr G, Hermanns Stengele R. Alteration of clay minerals—gamma-irradiation effects on physicochemical properties [J]. Applied Clay Science, 2003, **23**(1-4): 195-202.
- 18 杨仲田. 处置库工程屏障研究开发中试验方法学问题的探讨 [C]. 第四届废物地下处置学术研讨会论文集. 江西南昌, 2012: 132-136.
- 19 YANG Zhongtian. The discussion on experimental methodology problems of engineering barrier research & development for disposal repository [C]. The fourth waste disposal academic symposium on underground. Nanchang, Jiangxi, 2012: 132-136.
- 20 杨仲田, 梁栋, 刘伟. 高庙子天然钙基膨润土和改性钠基膨润土的热和辐射稳定性 [J]. 化工新型材料, 2013, **41**(4): 112-113.
- 21 YANG Zhongtian, LIANG Dong, LIU Wei. Stability of GMZ natural Ca-bentonite and modified Na-bentonite under thermal and electron irradiation aging [J]. New Chemical Materials, 2013, **41**(4): 112-113
- 22 章庆和. 膨润土差热曲线与物理化学特性的关系 [J]. 矿物学报. 1989, 9(2): 177-180.
- ZHANG Qinghe. A study on the relationship between DTA curves and physico-chemical properties of bentonite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1989, **9**(2): 177-180.
- 21 罗太安, 刘晓东. 广丰膨润土矿物组成及其特征研究 [J]. IM&P 化工矿物与加工, 2004(10): 16-18.
- LUO Taian, LIU Xiaodong. Analysis on mineral composition and character of bentonite from the Guangfeng deposit in Jiangxi [J]. IM & P Industrial Minerals and Processing, 2004(10): 16-18.
- 22 王鸿禧. 膨润土 [M]. 北京: 地质出版社, 1980: 85
- WANG Hongxi. Bentonite [M]. Beijing: Geologic Press, 1980: 85

Investigation on thermal stability of Gaomiaozi bentonite using electron bean irradiation and high temperature aging technique

LIU Wei LIANG Dong ZHAO Shuaiwei YANG Zhongtian LIU Jianqin LI Honghui WAN Lei

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

ABSTRACT In order to study the long-term stability, natural Gaomiaozi(GMZ) Ca-bentonite and its modified Na-bentonite samples, which suffered different doses of electron beam irradiation or different temperatures and thermal aging time, were analyzed using thermogravimetry-differential scanning calorimetry(TG-DSC). The results show that variations of the peak temperature and initial temperature induced by high temperature aging are larger than those induced by electron bean irradiation. GMZ Na-bentonite performs better in withstanding the electron bean irradiation and high temperature aging than that of the natural Ca-bentonite. The long-term thermal stability of Na-bentonite is better than that of Ca-bentonite under electron irradiation/high temperature aging.

KEYWORDS Bentonite, Thermal stability, Electron bean irradiation, High temperature aging, TG-DSC analysis

CLC TL99