

两种辐射作用对改性钠基膨润土性能影响的研究

刘 伟 杨仲田* 梁 栋 李洪辉

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

摘 要 为了研究辐射作用对膨润土性能的影响,以改性钠基膨润土为研究对象。采用电子加速器和钴源在室温下进行辐照,并对老化样品进行了测试。结果表明,在累积受照剂量为 5MGy,电子辐照、 γ 辐照作用条件下,改性钠基膨润土的阳离子交换容量分别为 77.36meq/100g、77.89meq/100g,分别比未辐照的改性钠基膨润土下降了 3.7% 和 3.0%;自由膨胀体积分别为 20.4mL、20.8mL,分别比未辐照的改性钠基膨润土下降了 11.3% 和 9.6%。电子辐照和 γ 辐照作用后,导致改性钠基膨润土的阳离子交换能力下降,吸水能力减弱,自由膨胀能力下降。

关键词 膨润土,电子辐照, γ 辐照,阳离子交换容量,膨胀能力,微观结构

Study on influence of two irradiation on performance of modified Na-bentonite

Liu Wei Yang Zhongtian Liang Dong Li Honghui

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

Abstract In order to investigate the influence of irradiation on performance of bentonite,taking the modified Na-bentonite as object.The samples were irradiated by electron and gamma irradiation at room temperature,and then the ageing samples were tested.The results showed that:when the cumulative dose was up to 5MGy for electron and γ irradiation,the cation exchange capacities were 77.36meq/100g and 77.89meq/100g,which decreased by 3.7% and 3.0% from unirradiated modified Na-bentonite respectively.The free expansion volumes were 20.4mL and 20.8mL,which decreased by 11.3% and 9.6% from unirradiated modified Na-bentonite.After electron and gamma irradiation,the cationic exchange ability of samples was reduced,the water absorption ability was weakened,and the free expansion ability was reduced.

Key words bentonite,electron irradiation, γ irradiation,cation exchange capacity,swelling capacity,microstructure

深地质处置是国际上公认的安全处置高放废物可行的处置方式,而缓冲材料是高放废物地质处置库中的最后一道人工屏障,一般采用膨润土作为缓冲材料。在处置库的近场,由于废物体具有放射性的特点,缓冲材料将长期受到射线的辐射作用^[1-3]。根据演化景象的不同,缓冲材料将受到不同的辐射作用。在正常的演化景象下,即废物包装罐要求在 1000 年内完好,由于包装罐的屏蔽作用,缓冲材料将主要受到 γ 射线作用;在非正常景象下,如地震等因素导致废物罐提前破裂而失效,核素从废物体中释出,此时缓冲材料将受到 β 射线的作用^[4-5]。国内外关于 γ 射线和 β 射线对缓冲材料性能影响的相关研究较少,因此,需要开展辐射作用对膨润土性能

影响的研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

膨润土,内蒙古兴和县涂料厂;碳酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;三亚乙基四胺,天津市光复精细化工研究所。

粉碎机(SCF1200 $\times$ 1400 型),巩义市孝义华北重型机械厂;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;地链小车系统(DG100 型),张家港市全球输送机械有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Lambda750 型),美国 PE 仪器公司;X 射线衍射仪(XRD,DX2700 型),丹东浩元仪器厂;傅

作者简介:刘伟(1986-),男,硕士,主要从事高放废物地质处置工程屏障材料方面研究。

联系人:杨仲田(1967-),男,学士,主要从事高放废物地质处置安全评价方面研究。

里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IS50 型),尼高力科学仪器有限公司。

1.2 样品的制备

称取经过精选的膨润土(内蒙古兴和县涂料厂),采用粉碎机(SCF1200×1400 型,巩义市孝义华北重型机械厂)制成粒度小于 200 目的粉末,然后与碳酸钠溶液反应后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)进行干燥,即制得粒度小于 200 目的白色粉末状的改性钠基膨润土,其表观密度为 0.46g/cm³。

1.3 样品的辐照

1.3.1 电子辐照

称取 3 组定质量的改性钠基膨润土,分别装入托盘,用铝箔封好,采用地链小车系统(DG100 型,张家港市全球输送机械有限公司)进行辐照。辐照参数为:电子束能量 2.3MeV,电子束流 30mA,小车传动速度 3m/min,辐照剂量率 2.57×10^6 kGy/h,3 组样品累积受照剂量分别为 1MGy、3MGy 和 5MGy。

1.3.2 γ 辐照

称取改性钠基膨润土,放入特制的不锈钢辐照筒内,然后在剂量率 1.7kGy/h 的钴源房内室温条件下进行 γ 辐照,累积受照剂量分别为 1MGy、3MGy 和 5MGy 的 3 个样品。

1.4 样品的测试

采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda 750 型,美国 PE 仪器公司)对样品进行阳离子交换容量(CEC)测试^[6]。采用 X 射线衍射仪(XRD, DX2700 型,丹东浩元仪器厂)对充分自由吸水后的老化样品进行测试。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IS50 型,尼高力科学仪器有限公司)对辐照后的样品进行测试。

自由膨胀测试。称取 2.000g[采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)105℃烘干后]膨润土样品,将该样品分多次加入已有 90mL 蒸馏水的 100mL 刻度量筒内,并用蒸馏水冲洗筒壁上粘附的样品,最后定容至 100mL 处,密封后静置,定期观察记录固液分界面的高度,直至固液分界面的高度不变为止。

2 结果与讨论

2.1 阳离子交换容量分析

辐照后改性钠基膨润土的阳离子交换容量见表 1。从表 1 可知,2 种辐射作用后,改性钠基膨润土

的阳离子交换容量均减小,并且都随着累积受照剂量的增加而减小,这表明 2 种辐射作用对改性钠基膨润土的阳离子交换容量均有影响,使其交换能力减弱;在电子辐照作用下,累积受照剂量 5MGy 改性钠基膨润土的阳离子交换容量为 77.36meq/100g,比参考样品(0MGy)的阳离子交换容量 80.33meq/100g 下降了 3.7%, γ 辐照作用下累积受照剂量为 5MGy 条件下样品阳离子交换容量为 77.89meq/100g,比参考样品(0MGy)的阳离子交换容量 80.33meq/100g 下降了 3.0%;同时发现,电子辐照后改性钠基膨润土的阳离子交换容量均比 γ 辐照相同累积受照剂量条件下,改性钠基膨润土的阳离子交换容量略小,这表明电子辐射作用对改性钠基膨润土阳离子交换能力的影响比 γ 辐射作用强。

表 1 辐照后改性钠基膨润土的阳离子交换容量

项目	阳离子交换容量/(meq·100g ⁻¹)			
受照剂量	0MGy	1MGy	3MGy	5MGy
电子辐照	80.33	78.80	78.01	77.36
γ 辐照	80.33	79.18	78.53	77.89

2.2 XRD 分析

在电子辐射和 γ 辐射作用下,改性钠基膨润土充分自由吸水后的 XRD 图见图 1。从图 1(a)和图 1(b)可以看出,在电子辐照和 γ 辐照前后改性钠基膨润土的各衍射峰没有显著差异,这表明 2 种辐射作用对改性钠基膨润土的矿物成分没有显著影响,但从图中可以发现,在 2 种辐射作用后,改性钠基膨润土的 001 衍射峰(衍射角 7°左右的衍射峰)有所减小,且均随着累积受照剂量的增加而呈下降态势,这表明 2 种辐射作用对改性钠基膨润土的衍射峰产生了影响;对比图 1(a)和图 1(b)可以发现,在电子辐照作用下,累积受照剂量 5MGy 的改性钠基膨润土的 001 衍射峰面积比参考样品(0MGy 样品)下降了 25.4%, γ 辐照作用下累积受照剂量为 5MGy 条件下,改性钠基膨润土的 001 衍射峰面积比参考样品下降了 15.1%,并且相同累积受照剂量条件下,电子辐照后改性钠基膨润土的 001 衍射峰面积均比 γ 辐照改性钠基膨润土的 001 衍射峰面积小,这表明电子辐射作用对改性钠基膨润土的 001 衍射峰的影响更大。上述结果表明,2 种辐射作用均引起了改性钠基膨润土吸水能力的改变,且随着累积受照剂量的增加,其吸水能力呈下降的趋势,同时电子辐射作用对改性钠基膨润土吸水能力的影响比 γ 辐照

作用大^[7]。

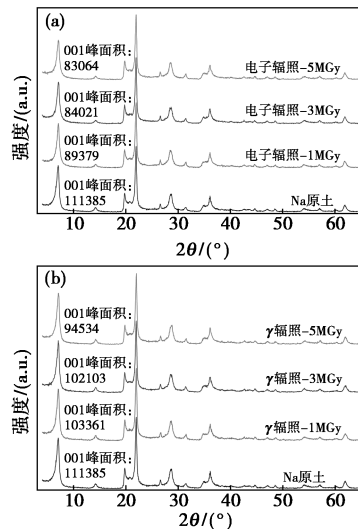


图 1 辐照后改性钠基膨润土的 XRD 谱图
[(a)电子辐照;(b) γ 辐照]

2.3 FT-IR 分析

辐照后改性钠基膨润土的 FT-IR 谱图见图 2。从图 2(a)和图 2(b)可以看出, 1034cm^{-1} 和 1084cm^{-1} 的吸收峰为 Si—O 伸缩振动峰, 521cm^{-1} 和 467cm^{-1} 的吸收峰为 Si—O 的弯曲振动峰, 改性钠基膨润土在电子辐射和 γ 辐照射作用后, Si—O 的振动峰强度均有所下降, 且随着累积受照剂量的增加呈下降的趋势, 这表明电子辐照和 γ 辐照对改性钠基膨润土的分子结构尤其是对 Si—O 键的结构产生了较大的影响。

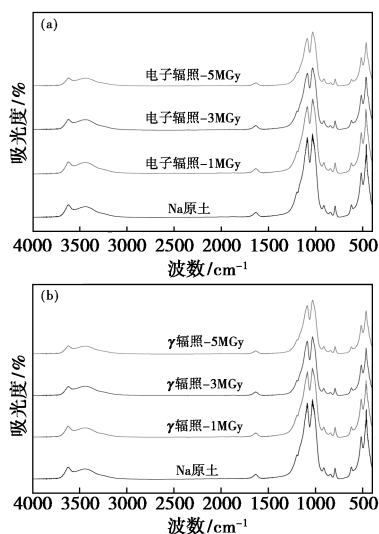


图 2 辐照后改性钠基膨润土的 FT-IR 谱图
[(a)电子辐照;(b) γ 辐照]

2.4 自由膨胀体积分析

辐照后改性钠基膨润土的自由膨胀体积见表

2。从表 2 可知, 2 种辐射作用后, 改性钠基膨润土的自由膨胀体积随着累积受照剂量的增加, 自由膨胀体积呈下降趋势, 这表明 2 种辐射作用对改性钠基膨润土的自由膨胀能力产生了影响, 使其膨胀能力减弱; 累积受照剂量为 5MGy 条件下, 电子辐照和 γ 辐照作用后改性钠基膨润土的自由膨胀体积分别为 20.4mL、20.8mL, 比参考样品(0MGy)自由膨胀体积(分别为 23.0mL、23.0mL), 分别下降了 11.3% 和 9.6%, 从整体的变化趋势来看, 在相同累积受照剂量条件下, 电子辐照作用后改性钠基膨润土的自由膨胀体积, 比 γ 辐照作用后改性钠基膨润土的自由膨胀体积小, 这表明电子辐照作用对改性钠基膨润土自由膨胀能力的影响比 γ 辐照作用大。

表 2 辐照后改性钠基膨润土的自由膨胀体积

项目	自由膨胀的体积/mL			
受照剂量	0MGy	1MGy	3MGy	5MGy
电子辐照	23.0	21.7	20.5	20.4
γ 辐照	23.0	21.1	20.9	20.8

3 结论

采用电子加速器和钴源对改性钠基膨润土进行了电子辐照和 γ 辐照, 并对辐照后的样品进行阳离子交换容量、X 射线衍射、红外光谱和自由膨胀能力的研究。在累积受照剂量为 5MGy, 电子辐照、 γ 辐照作用条件下, 改性钠基膨润土的阳离子交换容量分别为 77.36meq/100g、77.89meq/100g, 分别比未辐照的改性钠基膨润土下降了 3.7% 和 3.0%; 自由膨胀体积分别为 20.4mL、20.8mL, 分别比未辐照的改性钠基膨润土下降了 11.3% 和 9.6%。电子辐照和 γ 辐照作用对改性钠基膨润土的微观结构和宏观性能均产生了影响, 导致改性钠基膨润土阳离子交换能力下降, 吸水能力减弱, 自由膨胀能力下降, 电子辐照作用对改性钠基膨润土性能的影响比 γ 辐照作用大。在高放废物深地质处置中, 应该考虑电子辐照和 γ 辐照作用对缓冲材料性能的影响。

参考文献

- [1] Wang L M, Chen J, Ewing R C. Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8: 405-418.
- [2] Sorieul Stéphanie, Allard Thierry, Wang L M, et al. Radiation stability of smectite[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42: 8407-8411.

(下转第 193 页)