

回填材料膨润土阻滞性能优化研究

杨通在 彭先觉 刘亦农 马 浚 羊衍秋 邢丕峰

中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 在膨润土中添加不同比例的石英砂和活性炭,研究它对示踪气体 SF_6 的扩散行为和滞留能力的影响。结果表明: SF_6 在膨润土中扩散系数随石英砂含量的增加而变大;随活性炭含量的增加而减小。在膨润土中加入活性炭使吸附性能优化,对示踪气体扩散阻滞能力有明显的提高;添加石英砂改善其物理性能,但引起阻滞能力的下降。活性炭和石英砂的最佳配比各为 5%。

关键词 六氟化硫,膨润土,扩散,优化

中图分类号 TL913

在放射性废物处置库中,仍有大量气态裂变产物释放出来,如 $^3\text{H}_2$ 、 ^{85}Kr 、 $^{131}\text{I}_2$ 等。放射性气体扩散速度快,容易迁移至地表,对人类危害大。回填材料作为重要的工程屏蔽系统之一,它具有滞留放射性核素的作用。因此,回填材料对放射性气体的阻滞能力也成为人们关心的问题。Bauer^[1]利用 ^{14}C 放射性示踪技术和液体闪烁测量装置,研究了 CO_2 在凝灰石、蒙脱石、水泥砂浆中的吸附和释放行为,结果表明水泥砂浆能较好阻滞 CO_2 的释放和迁移。Chen 等^[2]研究了 He 、 Ar 在粘土矿物中的吸附和扩散性能,结果表明惰性气体在粘土矿物中的吸附和扩散能力取决于分子的大小。

膨润土具有良好的物理特性和吸附性能,被选作放射性废物处置中首选回填材料,但其性能有待于进一步优化。为了改进膨润土的物理特性,在膨润土中添加石英砂,增强其机械强度和导热性,以减少蠕变性;为了改善对放射性气体的滞留能力,在膨润土中加入活性炭,以增大其吸附性能。

SF_6 化学稳定性好,大气本底低(10^{-12} mL/mL),在气相色谱 ECD 鉴定器上检测灵敏度高(10^{-13} mL/mL),具有示踪灵敏,分析方便、快速的特点,是一种理想的示踪气体。本文利用 SF_6 示踪技术,研究了示踪气体在回填材料膨润土性能优化前后的吸附和扩散行为。

1 实验方法

1.1 材料和仪器

膨润土,400 目,含水量约 10%,浙江临安膨润土矿生产,使用前在 110°C 下烘 6 h,使用时采用机械方法压实;活性炭,200 目,绵阳市活性

炭厂生产;石英砂,40 目, $\text{SiO}_2 > 99\%$,燕西矿产加工厂生产;气相色谱仪,GC-17A 型,日本岛津公司生产。

1.2 扩散模型

扩散池中压实膨润土长度为 l ($d=4\text{ mm}$),示踪气体体积分数 $C_0 \cdot 10^{-6}$ 加在膨润土一端原相池中,示踪气体经过扩散池从取样池一边采样分析,实验装置见图 1。

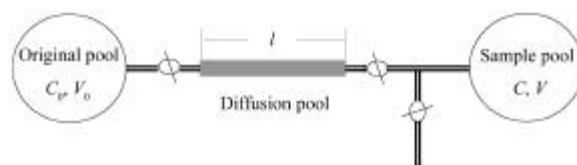


图 1 示踪气体扩散实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of diffusion experiment for tracer gas

示踪气体通过膨润土扩散满足 Fick 第二定律

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

初始条件和边界条件为:

$$C(0 < x \leq l, 0) = 0$$

$$C(0, t) = C_0$$

$$C(l, t) = C_0$$

式中, D 为本征扩散系数 (cm^2/s); C 为示踪气体在取样池中体积分数。 C_0 为示踪气体在原相池中初始体积分数。

中国工程物理研究院科学基金(990554)资助项目

第一作者:杨通在,男,1964 年出生,1987 年毕业于四川大学,放射化学专业,副研究员

收稿日期:2001-09-21,修回日期:2002-02-22

方程的解为

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{x}{l} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (2)$$

示踪气体 SF_6 经过膨润土后在取样池中的扩散总量

$$Q(t) = -DA \int_0^t \frac{\partial C}{\partial x} dt = C(t)V$$

式中, V 为取样池体积 (cm^3); A 为扩散横截面积 (cm^2); l 为扩散距离 (cm)。

可推导出:

$$\frac{Q(t)}{A l C_0} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right] \quad (3)$$

当 t 增加时, 式 (3) 中指数项迅速减小, 可得近似解:

$$C = \frac{D C_0 A}{l V} t - \frac{C_0 A l}{6 V} \quad (4)$$

通过取样测量不同时刻取样池中 SF_6 浓度, 作 $C-t$ 曲线, 根据曲线中直线段斜率, 即可求得扩散系数 D 。

1.3 示踪气体分析

示踪气体 SF_6 采用分子筛柱, 在 GC-17A 气相色谱仪 ECD 检测器上进样直接测定, 外标法定量, 检测下限 7×10^{-13} mL/mL。

2 结果和讨论

2.1 示踪气体在膨润土中的扩散

示踪气体经过膨润土扩散, 压实膨润土密度为 1.01 g/cm^3 , 取样池示踪气体浓度随时间变化关系示于图 2。

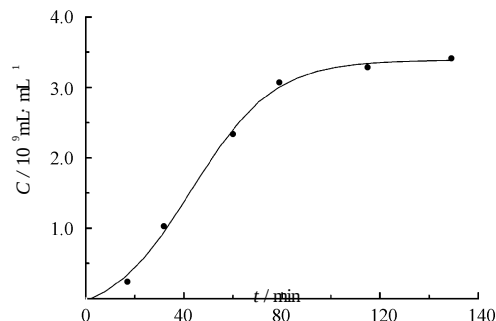


图 2 示踪气体浓度随时间变化

Fig.2 Relationship between concentration of tracer gas and time

由图 2 可见, 取样池示踪气体浓度先缓慢上升, 然后快速上升, 最后趋于稳定。膨润土的颗粒

细, 然后快速上升, 最后趋于稳定。膨润土的颗粒细、比表面积大, 具微孔结构, 决定了它具有良好的吸附性能。 SF_6 在膨润土中迁移, 一部分气体分子被吸附, 吸附在膨润土表面上的分子, 当其热运动的动能足以克服膨润土引力场时, 又逃逸固体表面重新回到气相。解吸的气体分子发生位移, 与前进道路上膨润土颗粒表面碰撞, 从而又可能被膨润土分子吸附。如此循环, SF_6 在气相和固相两相之间连续多次分配, 发生传质和扩散效应。开始时气体分子的吸附速度大于解吸速度, 取样池示踪气体浓度缓慢增加; 随着传质过程的进行, 吸附速度和解吸速度逐渐达到平衡, 取样池示踪气体浓度线性增加; 当原相池和取样池示踪气体浓度达到平衡时, 扩散过程也就停止了, 因此取样池示踪气体浓度也趋于平衡。

2.2 扩散系数与膨润土密度的关系

不同密度下示踪气体 SF_6 的扩散系数随密度变化关系示于图 3。由图 3 可以看出, 随着密度的增大, 扩散系数迅速减小, 当密度大于 2 g/cm^3 时, 扩散系数减小趋势变缓。

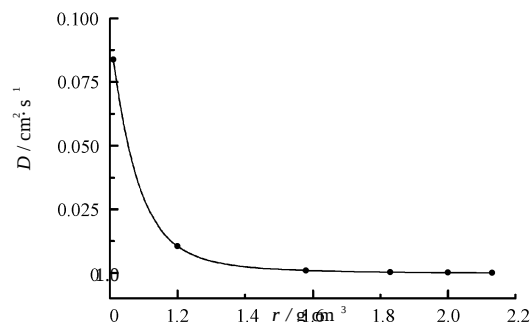


Fig.3 Relationship between diffusion coefficient of tracer gas and bentonitic density of bentonite

膨润土的密度与孔隙率的关系列入表 1, 由表 1 可见, 随着膨润土密度的增大, 其孔隙率迅速减小, 当密度增大到一定程度时, 其孔隙率降低趋势变缓。膨润土密度越大, 其孔隙率越小, 自由通道越少, 气体分子与膨润土碰撞频率也就越大, 吸附速度加快, 实际上它代表了气体分子滞留能力的大小, 具体反映在扩散系数的变化上。

对扩散系数随膨润土密度变化的关系曲线进行乘幂回归, 二者的函数关系式为 $D = 0.0935 r^{-10.734}$, 相关性 $R^2 = 0.9852$ 。

表 1 不同密度膨润土孔隙率

Table 1 Relationship between density and porosity of bentonite

密度 Density /g cm ⁻³	1.01	1.20	1.58	1.83	2.00	2.13
孔隙率 Porosity / %	40.8	34	25.8	22.3	20.4	19.1

2.3 膨润土性能优化

在膨润土中添加石英砂和活性炭, 并保持添加剂体积分数 10% 不变, 依次改变石英砂和活性炭的配比, 以密度为 1.41 g/cm³ 回填材料。根据回归结果, 计算扩散系数为 $D=0.00234 \text{ cm}^2/\text{s}$ 进行性能优化实验, 分别绘制 $C-t$, 根据曲线中直线段斜率计算各自扩散系数, 扩散系数随石英砂及活性炭含量 (体积分数) 的变化示于图 4、图 5。

从图 4、图 5 中可见, 示踪气体在混合回填材料中扩散系数随石英砂含量增加而增大、随活性炭含量增加而减少, 在不影响物理性能的前提下, 石英砂与活性炭之比为 1:1 时具有较好的阻滞能力。

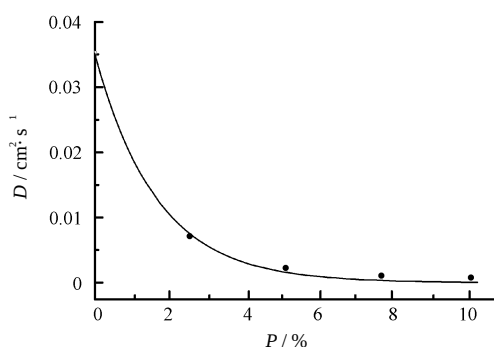


图 4 扩散系数随活性炭体积分数的变化

Fig.4 Relationship between diffusion coefficient and volume fraction of activated carbon

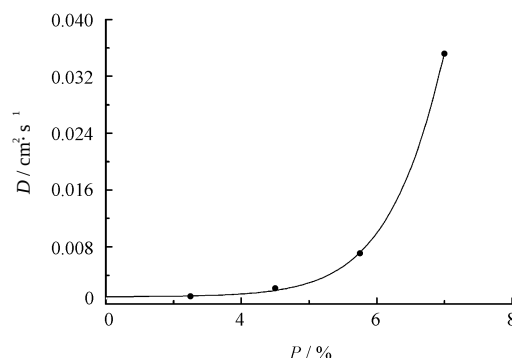


图 5 扩散系数随石英砂体积分数的变化

Fig.5 Relationship between diffusion coefficient and volume fraction of silicon dioxide

3 结论

(1) 示踪气体在膨润土中的扩散系数随膨润土密度增加而减少。

(2) 示踪气体在膨润土中的扩散系数随活性炭含量增加而减小, 在膨润土中加入活性炭, 可明显改善对气体阻滞能力。

(3) 示踪气体在膨润土中的扩散系数随石英砂含量增加而增加, 添加石英砂改善其物理性能, 将引起对气体阻滞能力的下降。

参考文献

- 1 Bauer L R., Gas phase migration of C-14 through barrier materials applicable for use in a high-level nuclear waste repository located in tuff: DOE/OR/00033-T419.DE89 010158
- 2 Chen B Y, Kim H, Mahanti S D, *et al.* J Chem Phys, 1994, 100(5): 3872-3880

Study on retardancy optimization of bentonite backfilling material

YANG Tongzai PENG Xianjue LIU Yinong MA Jun YANG Yanqiu XING Pifeng

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract Effects of volume fractions of activated carbon and silicon dioxide in bentonite on the diffusion coefficient and retardancy (retardant ability) of tracer gas SF₆ were studied. The results showed that the diffusion coefficient increases with increasing silicon dioxide, but decreases with increasing activated carbon. Addition of activated carbon to bentonite can enhance its adsorptivity, thus resulting in a better retardancy. On the other hand, addition of silicon dioxide will lead to a reduction of retardancy though some physical characteristics can be improved. The optimum volume fraction of activated carbon and silicon dioxide was 5% each.

Key words Sulfur hexafluoride, Bentonite, Diffusion, Optimization

CLC TL913