

掺杂活性炭的混凝土试块氡析出率变化 及其机理研究

牛法富¹, 张磊², 张永贵³, 阳金珉¹, 郭秋菊^{1,*}

(1. 北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871;

2. 中国人民解放军防化研究院第二研究所, 北京 102205;

3. 中国建筑材料检测认证中心有限公司, 北京 100024)

摘要:建筑材料是高层建筑室内和某些特殊场所环境中氡气的主要来源,降低建材氡析出率是从源项上降低室内氡浓度的有效途径。针对通过在建材中掺杂活性炭来降低建材氡析出率的方法,本研究对掺杂不同含量(质量分数为0%~2%)活性炭的混凝土试块氡析出率进行了实验测量,结果表明:混凝土试块的氡析出率随活性炭掺杂量的增加而降低,二者有明确的负相关关系;活性炭掺杂量为1.37%时,混凝土氡析出率可降低到未掺杂活性炭时析出率的35%左右。为探讨掺杂活性炭后混凝土氡析出率降低的物理机制,对掺杂不同含量活性炭的混凝土建材进行了孔隙度测量,测量结果排除了活性炭颗粒堵塞混凝土内部空隙的可能性;综合考虑其他影响因素,最终断定活性炭对氡的吸附作用是造成混凝土氡析出率降低的主要原因。在此基础上根据活性炭的吸附特性,通过建立数学模型及计算,结合实验测量结果拟合得到了活性炭降低建材氡析出率的经验公式。

关键词:氡析出率;活性炭;建筑材料;孔隙度

中图分类号:X34

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2014)S0-0737-06

doi:10.7538/yzk.2014.48.S0.0737

Change of Radon Exhalation Rate of Concrete Blocks Mixed With Charcoal and Its Mechanism Explanation

NIU Fa-fu¹, ZHANG Lei², ZHANG Yong-gui³, YANG Jin-min¹, GUO Qiu-ju^{1,*}

(1. Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Solid Dosimetric Detector and Method Laboratory, Beijing 102205, China;

3. China Building Material Test and Certification Group Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Abstract: For indoor environment of high-rise building and some special places, building material is the main radon gas source. Reducing radon exhalation rate of building material is recognized as an effective way to reduce indoor radon levels. In view of mixing a certain amount of charcoal into the concrete can reduce radon exhalation rate, the radon exhalation rates of concrete blocks with different charcoal contents (mass ratios of 0%-

收稿日期:2014-04-22;修回日期:2014-07-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11275015);核物理理科基地资助项目(J1103206)

作者简介:牛法富(1990—),男,山东济南人,硕士研究生,粒子物理与原子核物理专业

* 通信作者:郭秋菊, E-mail: qjguo@pku.edu.cn

2%) were measured. It was found that radon exhalation rate decreases with the increase of charcoal content, and there is a clear negative correlation between them. When 1.37% charcoal was mixed, the radon exhalation rate reduced to 35% of the original exhalation rate. To study the mechanism of the reduction on the radon exhalation by mixing charcoal into concrete, porosities of those concretes were measured, but no significant difference was found. Taking other factors into consideration, it can be concluded that the adsorption of radon by charcoal is the main factor leading to the decline of radon exhalation rate. Based on the analysis and the adsorption characteristics of charcoal, an empirical formula between the relative radon exhalation rate and the content of charcoal was fitted out in combination with experimental measurement results by establishing a mathematical model and calculating.

Key words: radon exhalation rate; charcoal; building material; porosity

联合国原子能辐射效应委员会(UNSCEAR)报告中明确指出,氡是人类天然辐射照射的最主要来源,氡及其子体所致人类辐射剂量约占天然辐射总量的一半^[1]。由于室内氡浓度较室外高,且人们在室内停留的时间长于室外,故室内是人们受到氡及其短寿命子体照射的主要场所^[2]。近年来,随着工业技术的迅速发展,大量工业废渣被掺杂于建筑材料中,这虽利于节能减排,但由于部分工业废渣如粉煤灰、矿渣等镭含量较高,导致室内氡气浓度显著增高,对居民的身体健康造成了严重的威胁^[3]。此外,一些特殊的场所对氡浓度有严格限制,例如清华大学锦屏超本底实验室^[4]要求高纯锗探测器的本底计数(单位质量晶体在单位时间单位能量照射下产生的计数)必须小于 $0.1 \text{ d}^{-1} \cdot \text{keV}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$,然而由建筑材料析出的氡及其衰变子体极大地增加了探测器的本底,如何尽可能地降低室内氡浓度是解决这一问题的关键。

对于高层建筑室内环境以及一些特殊场所,氡气主要来源于建筑材料,降低建筑材料的氡析出率是从源项上降低氡水平的有效途径。Yu等^[5]和 Chauchan等^[6]发现在混凝土建材中掺杂适量的硅灰能堵塞水泥颗粒之间的空隙,使氡在混凝土中的扩散能力减弱,进而降低混凝土建材氡的析出率。文献^[7]提出在建材中掺杂活性炭来降低建材的氡析出率的新方法,但其并未对该方法进行系统、深入研究。本文通过设计对比实验,对掺杂不同含量活性炭的混凝土试块氡析出率进行测量,以证实该方

法的可行性;在此基础上综合考虑影响析出率各因素,分析活性炭降低建材氡析出率的机理;并通过建立数学模型,结合实验数据拟合活性炭降低建材氡析出率的经验公式。

1 材料与方法

1.1 氡析出率测量方法

氡析出率的测量采用密闭腔体法,即将建材置于密闭的累积箱内,通过测量累积箱内氡浓度随时间的变化计算得到建材氡析出率。测量仪器选用 RAD7 测氡仪(DURRIDGE,美国),其探测下限为 3.7 Bq/m^3 ,在 sniff 模式下,灵敏度为 $0.2 \text{ min}^{-1} (37 \text{ Bq/m}^3)$ 。累积箱是体积为 16 L 的不锈钢桶,泄漏率为 0.011 h^{-1} 。该系统对析出率的探测下限可达 $0.078 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。析出率测量装置如图 1 所示,实验中采用 RAD7 对放入建材后累积箱内 10 h 内的氡浓度变化进行测量,并对测量数据进行线性拟合计算得到析出率^[8]。

为使测量得到的结果更能体现建材的表面析出率,在对建材进行氡析出率测量之前,先对

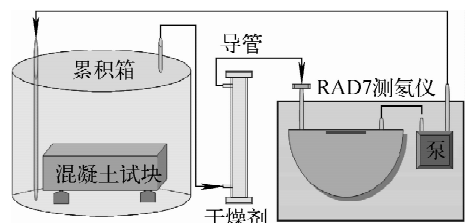


图 1 氡析出率测量装置

Fig. 1 Measuring equipment for radon exhalation rate

建材进行包裹处理^[8]。由于实验中制备的建材试块均为立方体,因此采用了包裹5面、裸露1面的处理方式。包裹后将建材在实验室环境下放置30 d,等待氨在建材内形成稳定的浓度分布后开始进行析出率的测量。

1.2 孔隙度测量方法

建材孔隙度采用吸水法测量^[6,9],首先将建材放入恒温干燥箱内,温度调节至110℃^[10],对建材进行干燥直至其质量不变,记质量为 m_{dry} ;然后将建材放置于水中,浸泡24 h后取出称量,记质量为 m_{wet} 。孔隙度的计算公式为:

$$\text{孔隙度} = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{\rho_w V} \quad (1)$$

式中: V 为建材的体积; ρ_w 为室温下水的密度。

实验中,恒温箱选用国产电热恒温干燥箱,温度在10~250℃之间可调,恒温时温度波动度在 ± 1 ℃以内;质量测量采用高精度电子天

平,量程为0.5~3.0 kg,测量精度为0.1 g。

1.3 抗压强度测量

抗压强度在中国建筑材料检测认证中心有限公司采用新三思压力试验机进行测量。由于本实验中测量的建材为混凝土试块,按标准^[11]的要求,在进行抗压强度测量前需将浇筑成型的混凝土试块在特定的环境下养护28 d。

1.4 混凝土试块的制备

实验中共制作两组成分不同的混凝土试块,第1组试块成分主要包括粉煤灰、水泥、中砂,其外形尺寸为15 cm×15 cm×15 cm;第2组试块成分主要包括石子、水泥、中砂,其外形尺寸为15 cm×15 cm×4.5 cm。制备混凝土试块时,采用控制变量法,每组试块中除掺杂活性炭的量不同之外,其他成分均按照严格的配比进行调配(表1、2),其中,掺杂的活性炭为80目的椰壳炭。

表1 第1组混凝土试块(掺杂粉煤灰)成分配比及实验测量结果

Table 1 Composition of the first concrete cube group and experimental result

砖块 编号	质量/kg					活性炭 质量分数/%	活性炭掺杂 质量分数/%	析出率/ (mBq·m ⁻² ·s ⁻¹)
	基准水泥	粉煤灰	中砂	水	活性炭			
0	3.240	2.160	10.800	3.400	0	0	1.44±0.48	
1	3.240	2.160	10.800	3.400	0.054	0.276	1.23±0.45	
2	3.240	2.160	10.800	3.429	0.108	0.550	0.89±0.48	
3	3.240	2.160	10.800	3.456	0.162	0.824	0.71±0.41	
4	3.240	2.160	10.800	3.483	0.216	1.097	0.57±0.38	
5	3.240	2.160	10.800	3.510	0.270	1.370	0.48±0.33	

表2 第2组混凝土试块(掺杂石子)成分配比及实验测量结果

Table 2 Composition of the second concrete cube group and experimental result

砖块 编号	质量/kg					活性炭掺杂 质量分数/%	析出率/ (mBq·m ⁻² ·s ⁻¹)	孔隙度/ %	28 d 抗压 强度/MPa
	基准水泥	石子	中砂	水	活性炭				
0	3.300	10.710	8.080	2.010	0	0	0.989±0.031	12.50	34.3
1	3.300	10.710	8.080	2.010	0.033	0.137	0.920±0.044	12.70	34.3
2	3.300	10.710	8.080	2.010	0.066	0.274	0.745±0.040	13.29	33.6
3	3.300	10.710	8.080	2.010	0.099	0.411	0.672±0.036	12.71	33.0
4	3.300	10.710	8.080	2.010	0.132	0.548	0.674±0.034	13.39	33.6
5	3.300	10.710	8.080	2.010	0.165	0.685	0.546±0.030	14.43	35.0
6	3.300	10.710	8.080	2.010	0.330	1.369	0.359±0.024	14.21	33.0
7	3.300	10.710	8.080	2.010	0.495	2.054	0.251±0.020	13.99	31.2

2 结果与讨论

2.1 析出率测量结果

掺杂活性炭的两组混凝土试块氡析出率测量结果分别列于表 1、2。对试块进行的镭活度测量的结果显示其比活度范围为 41.9~51.8 Bq/kg, 平均值为 45.2 Bq/kg。第 1 组实验中未对其孔隙度、抗压强度等进行测量的原因是:设计第 1 组的主要目的是观察掺杂活性炭后混凝土试块的析出率是否明显降低,因此未关注孔隙度等参数;设计第 2 组实验的主要目的是在对第 1 组实验结果确认的基础上,尝试通过测量孔隙度等参数分析析出率降低的机理。析出率实验中,测量第 1 组试块时,RAD7 的测量周期为 1 h;而测量第 2 组试块时,RAD7 的测量周期改为 10 min,因而两组析出率测量结果的不确定度有较大的差异。由测量结果可见,两组混凝土试块氡析出率均随活性炭掺杂量的增加而降低。第 1 组混凝土试块活性炭掺杂量从 0% 增加到 1.37%,氡析出率则由 $1.44 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到 $0.48 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,降低幅度为 66.7%;第 2 组混凝土试块活性炭掺杂量从 0% 到 2.05%,析出率由 $0.989 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到了 $0.251 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,降低幅度为 74.6%。

2.2 氡析出率降低的物理机制探究

实验中,每组混凝土试块除掺杂活性炭的含量不同之外,其制作混凝土试块所用的原料、制作过程、测量过程以及其所处的环境均相同,综合考虑影响试块析出率的因素——温度、湿度、镭含量、镭分布、孔隙度,掺杂活性炭使氡析出率下降的可能原因有两个:一是由于活性炭颗粒堵塞了混凝土水泥颗粒之间的空隙,使得氡扩散能力减弱,进而导致析出率下降;二是由于活性炭对氡的吸附作用。

首先讨论掺杂活性炭堵塞混凝土颗粒之间空隙的可能性。在关于掺杂硅灰降低混凝土建材析出率的研究^[6]中分析到硅灰的平均粒径为 150 nm 左右,比水泥颗粒的粒径小 100~150 倍,因此,在混凝土中掺杂硅灰后,硅灰颗粒能充分堵塞水泥颗粒之间的空隙,使氡在混凝土中的扩散能力减弱,从而导致混凝土建材的氡析出率降低。然而本实验中活性炭采用的是 80 目的椰壳炭,其颗粒粒径约为 150 μm ,水泥

颗粒的粒径主要分布在 10~50 μm 之间,活性炭颗粒较水泥颗粒的粒径大很多,因此,活性炭的加入不会堵塞水泥颗粒间的孔隙(反而有可能使孔隙度增加)。在此分析的基础上,实验对第 2 组混凝土试块的孔隙度进行了测量,结果列于表 2。由测量数据可见,掺杂活性炭后,混凝土试块的孔隙度有稍许增加,该测量结果进一步排除了活性炭颗粒堵塞混凝土颗粒之间空隙的可能性;且理论上建材孔隙度的增加在一定程度上有利于氡的析出,会使氡析出率升高^[12],而实验测量结果显示建材的析出率是却是下降的,这表明掺杂活性炭使得混凝土建材氡析出率降低与国外学者提到的掺杂硅灰降低建材氡析出率的物理机制不同^[6]。

活性炭作为一种常见的吸附剂,其比表面积约 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[13],对氡气有很强的吸附能力,在环境氡累积测量、探矿以及氡的防护等方面有广泛的应用^[14-16];相关研究表明活性炭对氡的吸附能力能达几 L/g ^[17]。在本实验中,当混凝土中掺杂一定量的活性炭后,混凝土空隙中部分自由移动的氡被活性炭吸附,使混凝土空隙中的氡浓度降低,氡析出率也随之降低。

为更清晰地描述活性炭的吸附作用对氡析出率的影响,通过简单的数学模型和近似计算来推导两者之间的关系。首先,设混凝土的密度为 ρ ,混凝土的孔隙度为 ϵ ,活性炭掺杂质量分数为 n ,活性炭的吸附能力为 k ,未掺杂活性炭时混凝土空隙中自由移动的氡浓度为 C_0 ,掺杂质量分数为 n 的活性炭后混凝土空隙中的氡浓度为 C_n 。根据活性炭的吸附特性,掺杂少量的活性炭后,混凝土空隙中的氡浓度应满足式(2)。

$$C_n = \frac{\epsilon}{\rho nk + \epsilon} C_0 \quad (2)$$

为简化计算,假设氡析出率与混凝土空隙中氡的浓度成正比,则掺杂活性炭后的析出率 j_n 与未掺杂活性炭时的析出率 j_0 的比值为:

$$\frac{j_n}{j_0} = \frac{C_n}{C_0} = \frac{1}{\rho kn/\epsilon + 1} = \frac{1}{An + 1} \quad (3)$$

对于掺杂少量活性炭的混凝土,其密度 ρ 、孔隙度 ϵ 变化不大,可近似看成常数,对同种活性炭其 k 也是常数,因此上式中的 $\rho k/\epsilon$ 可用常

数 A 来代替。从而得到掺杂活性炭的质量分数与析出率相对值之间的理论关系(式(3))。

由式(3)可看出,对于实验中两组组成成分不同的混凝土试块,其密度和孔隙度虽不同,但差异不大,在掺杂同种类型活性炭(即 k 相同)的情况下,析出率变化的相对值应主要由活性炭掺杂的质量分数决定,为此,实验中将两组试块的析出率测量结果统一转化成与各自未掺杂活性炭时析出率的相对值(即混凝土试块掺杂活性炭后的氡析出率与其未掺杂活性炭时析出率的比值),结果如图 2 所示。从图 2 可看出,两组混凝土试块氡析出率相对值与活性炭掺杂质量分数之间满足相同的变化规律,即两组成分不同的混凝土试块掺杂活性炭后,氡析出率相对值主要与活性炭掺杂的质量分数有关,这与理论上的结论一致。

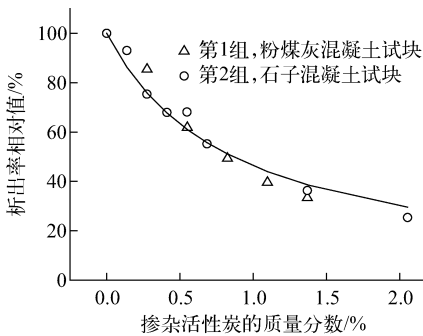


图 2 活性炭掺杂量与析出率相对值的关系
Fig. 2 Relationship between content of charcoal in concrete and relative exhalation rate

采用理论推导的方程对实验测量结果进行曲线拟合,得到析出率相对值与掺杂活性炭的质量分数之间的经验公式:

$$\frac{j_n}{j_0} = \frac{1}{116n + 1} \quad (4)$$

$$R^2 = 0.961$$

拟合曲线如图 2 所示,需说明的是由实验数据拟合得到的系数 A 是与活性炭的吸附能力有关的,在使用不同吸附能力的活性炭时 A 不同。

2.3 抗压强度测量结果

为保证掺杂活性炭的混凝土在工程应用上的可行性,对第 2 组混凝土试块进行了抗压强度的测量,测量结果列于表 2。该结果显示随

活性炭掺杂量的增加,其抗压强度略有降低,但在掺杂质量分数为 2% 的活性炭时,其抗压强度仍在 30 MPa 以上,根据标准^[18],这一强度满足普通房屋建筑对混凝土的强度要求。

3 结论

1) 混凝土试块的氡析出率随活性炭掺杂量的增加而降低,两者之间有明确的负相关关系。在活性炭掺杂量为 1.37% 时,析出率的降低幅度可达到 65%,并可推测在不影响混凝土抗压强度的情况下,掺杂活性炭越多,氡析出率降低幅度越大。

2) 掺杂活性炭后混凝土孔隙度有稍许增加,这一测量结果排除了活性炭堵塞混凝土颗粒空隙导致析出率下降的可能性。综合考虑其他影响建材析出率的因素,断定析出率的降低主要是由活性炭对氡的吸附作用导致的。通过数学模型及计算,结合实验测量结果拟合得到了活性炭降低建材氡析出率的经验公式。

3) 掺杂适量活性炭后,混凝土试块抗压强度虽略有降低,但在掺杂适量的情况下仍能满足工程应用的要求。

参考文献:

- [1] UNSCEAR. Exposures from natural radiation sources[R]. Sweden: UNSCEAR, 2000.
- [2] 林莲卿,马光勋,闻慧芬,等. 北京地区室内氡浓度研究[J]. 环境科学,1992,13(5):10-15. LIN Lianqing, MA Guangxun, WEN Huifen, et al. Indoor radon measurements in the region of Beijing [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1992, 13(5): 10-15 (in Chinese).
- [3] 刘福东. 掺渣建筑材料氡析出率及其限制值的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2008.
- [4] 钟苏宁. 锦屏山地下暗物质实验室中氡本底的模拟研究[D]. 辽宁:辽宁大学,2012.
- [5] YU K N, BALENDRAM R V, KOO S Y, et al. Silica fume as a radon retardant from concrete [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(11): 2 284-2 287.
- [6] CHAUCHAN R P, KUMAR A. Study of radon transport through concrete modified with silica fume[J]. Radiation Measurements, 2013, 59 (12): 59-65.
- [7] 张永贵,郭秋菊,张小乐,等. 降低混凝土中氡析

- 出率方法的研究[J]. 中国建材科技, 2012(1): 34-37.
- ZHANG Yonggui, GUO Qiuju, ZHANG Xiaole, et al. Study on reduction of radon exhalation rates from concrete[J]. Building Materials Science and Technology of China, 2012(1): 34-37 (in Chinese).
- [8] 雷兴, 张磊, 郭秋菊, 等. 密闭腔体法准确测量建材氡析出率比较研究[J]. 辐射防护, 2011, 31(1): 13-16.
- LEI Xing, ZHANG Lei, GUO Qiuju, et al. Comparison of closed chamber methods for accurate measurements of radon exhalation rates from building materials[J]. Radiation Protection, 2011, 31(1): 13-16(in Chinese).
- [9] COZMUTA I, van der GRAAF E R. Methods for measuring diffusion coefficients of radon in building materials[J]. The Science of Total Environment, 2001, 272(1): 323-335.
- [10] LIAN C, ZHUGE Y, BEECHAM S. The relationship between porosity and strength for porous concrete[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(11): 4 294-4 298.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 11837—2009 混凝土管用混凝土抗压强度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [12] 冀东, 刘福东, 周剑良. 孔隙度对建材析出率的影响[J]. 中国辐射卫生, 2011, 20(4): 483-484.
- JI Dong, LIU Fudong, ZHOU Jianliang. The influence of porosity on exhalation rate for building materials[J]. Chin J Radiol Health, 2011, 20(4): 483-484(in Chinese).
- [13] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [14] 吴慧山, 林玉飞, 白云生, 等. 氡测量方法及应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1995.
- [15] STEPHEN F S, JOSEPH T F. Activated carbon radon adsorption for buildings: US, 5174800 [P]. 1991-11-11.
- [16] 郭天亮, 史英霞, 王端云, 等. 用于核电站放射性惰性气体处理的常温活性炭滞留床研究[J]. 辐射防护, 1994, 24(1): 15-24.
- GUO Tianliang, SHI Yingxia, WANG Duan-yun, et al. Study on the charcoal delay bed for radioactive noble gases[J]. Radiation Protection, 1994, 24(1): 15-24(in Chinese).
- [17] 谢德福. 活性炭对氡动态吸附的影响因素研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2011.
- [18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50010—2010 混凝土结构设计规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.