

添加剂对模拟含氟放射性废液水泥 固化性能的影响

钱正华, 刘学阳, 乔延波*, 孙亚平, 马洪军, 王 帅, 陈 堃, 夏晓彬

中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800

摘要: 采用沸石、蛭石、硅灰、石英砂作为添加剂对模拟含氟放射性废液(主要含有 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 F^- 等)水泥固化性能的影响进行了研究。通过添加不同的添加剂, 测定水泥浆的初终凝时间、流动度和温升; 测定固化体养护 28 d 后的抗压强度及浸泡、冻融试验后的抗压强度, 并进行了抗冲击试验和模拟核素浸出试验。通过对比, 得到了满足模拟含氟放射性废液水泥固化的配方, 该配方制成的水泥固化试块性能达到了 GB 14569.1—2011 的要求。

关键词: 添加剂; 水泥固化; 性能测试

中图分类号: TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)05-0308-05

doi: 10.7538/hhx.2016.38.05.0308

Influences of Additives on Performances of Cementation of Simulated Radioactive Fluoride Liquid Wastes

QIAN Zheng-hua, LIU Xue-yang, QIAO Yan-bo*, SUN Ya-ping, MA Hong-jun,
WANG Shuai, CHEN Kun, XIA Xiao-bin

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: The influences of additives with zeolite, vermiculite, silica fume and quartz sand on the performances of the cementation of simulated radioactive fluoride liquid wastes containing Cs^+ , Sr^{2+} , F^- , etc. were studied. Different additives were added into the cement formulation, then the setting time, fluidity and temperature-rising of the cement slurry were investigated. And the 28 d compressive strength of the cemented waste form and strength losses after water/freezing resistance tests was investigated. The shock resistance and leaching tests were also carried out. Through series of comparison, the study obtains the cement formulation which can satisfy cementation of simulated radioactive fluoride liquid wastes. The performances of the cemented waste form can meet the demands of GB 14569.1—2011.

Key words: additive; cementation; performance test

收稿日期: 2015-11-05; **修订日期:** 2016-01-18

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02050000)

作者简介: 钱正华(1987—), 男, 江苏丹阳人, 硕士, 工程师, 核燃料循环与材料专业

* **通信联系人:** 乔延波(1980—), 男, 河南焦作人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为放射性废物管理, E-mail: qiaoyanbo@sinap.ac.cn

随着核科学的发展,核电站及其他核利用在运行中会产生大量的放射性废液,水泥固化是放射性废液处理的一种常用方法。它为放射性废液以安全稳定的固体状态封存提供了一种行之有效的办法^[1-7]。水泥固化具有以下优点:设备简单、工艺成熟、操作方便、安全可靠、耗能少、设备投资和运行费用低、固化体机械强度高。

目前的水泥固化配方大多是针对压水堆的含硼废液^[8-9],熔盐堆不同于压水堆,其采用熔融的氟化物盐作为主冷却剂,甚至在液态熔盐堆中燃料本身溶于氟化物高温熔盐,所以熔盐堆在运行和乏燃料后处理阶段不可避免会产生含氟放射性废液。为保证核设施周边公众安全和减少大量废液对环境污染的威胁,必须对这些含氟放射性废液进行固化处理以满足安全暂存的要求。含氟放射性废液水泥固化的研究目前还未见相关报道,亟需开展相关配方研究,由于氟是有毒物质,且对金属材料具有较强的腐蚀性,所以配方需考虑氟离子的浸出能力。

本工作拟将 CsNO₃、Sr(NO₃)₂、NaF 按一定质量分数配制模拟放射性含氟废液,以沸石、蛭石、硅灰、石英砂为添加剂,对其进行水泥固化,测试不同水泥浆和水泥固化体的性能参数^[10-13]。对比不同添加剂对水泥固化的影响,目的是选择合适的添加剂,使得相应配方制得的水泥固化体性能能满足国标的要求,为含氟放射性废液水泥固化提供技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器设备

CsNO₃、Sr(NO₃)₂,分析纯,成都格雷西亚化学技术有限公司;NaF,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;斜发沸石(74 μm)、蛭石(2~3 mm,未经预处理)、硅灰(0.3 μm)、石英砂(10 μm),市售;325 # 普通硅酸盐水泥、海螺水泥,产地上海。

NJ-160 水泥净浆搅拌机、NRJ-411A 水泥胶砂搅拌机、ISO 水泥标准稠度测定仪、NLD-3 水泥胶沙流动度测定仪,无锡建仪仪器机械有限公司;YAW-300 型电液式抗折抗压试验机,济南中路昌试验机制造有限公司;YH-40B 型标准恒温恒压养护箱,河北鑫鑫路业建材仪器有限公司;S100-ETN 温湿度记录仪,深圳市华图测控系统有限公司;DX219-F 氟离子电极,梅特勒-托利多国际股份有限公司;水泥固化体模具,上虞探矿仪器厂。

1.2 水泥固化体样品制备

模拟含氟放射性废液按以下成分配制。1 L 废液中各组分质量为: $m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)=10.628\text{ g}$, $m(\text{CsNO}_3)=6.746\text{ g}$, $m(\text{NaF})=11.520\text{ g}$ 。在水泥胶砂搅拌机的搅拌锅中加入 0.5 L 的模拟含氟废液,加入水泥和添加剂,搅拌 3 min 后,倒入 $\phi 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的塑料模具制备水泥固化体模块。主要以沸石、蛭石、硅灰、石英砂为添加剂,每个水泥固化体的质量约为 200 g。不同添加剂制作水泥固化体用量列入表 1。

表 1 水泥固化体中添加剂的用量比
Table 1 Ratio of the additives
in the cemented waste form

No.	$m(\text{添加剂})/\text{g}$			
	沸石	蛭石	硅灰	石英砂
1				
2	100			
3		100		
4			100	
5				300
6	100		100	300
7		100	100	300

注:水泥型号为 325 # 普通硅酸盐水泥; $m(\text{水泥})=1\text{ kg}$;水灰比为 0.45

2 结果和讨论

2.1 水泥浆的性能

水灰比为 0.45 时,考虑添加剂对水泥浆流动度、凝结时间的影响。按照 GB/T 2419—2005^[14] 要求测定水泥浆的流动度,满足水泥固化工艺的水泥浆流动度应该大于 130 mm,本工作的考虑范围为 160~220 mm。按照 GB/T 1346—2001^[15] 要求测定水泥浆的初、终凝时间,满足水泥固化工艺的水泥浆初凝时间不小于 1.5 h,终凝时间不大于 24 h。所列配方的测试结果列入表 2。由表 2 可知:硅灰能有效降低水泥浆流动度,添加了硅灰的三组水泥浆流动度能达到指定的目标要求,即为 160~220 mm;硅灰会增加水泥浆的凝结时间,其余添加剂对水泥浆的凝结时间影响较小。

将水泥浆灌注到 $\phi 80\text{ mm}\times 120\text{ mm}$ 的不锈钢模具中,保持密封。用温湿度记录仪记录水泥浆达到终凝之前的温度变化情况,不同添加剂的水泥浆温度变化示于图 1。图 1 中温度是扣除初始温度的相对温度,温湿度记录仪每 10 s 记录 1 次。

表 2 不同添加剂对水泥浆流动度和凝结时间的影响

Table 2 Influences of additives to the setting time and fluidity of the cement slurry

No.	添加剂	流动度/ cm	初凝 时间/h	终凝 时间/h
1	水泥净浆	>30	13.5	22.5
2	沸石	26	9	22
3	蛭石	24.2	7	20
4	硅灰	20.6	15	25.5
5	石英砂	26.6	10	23
6	沸石、硅灰、石英砂	18.5	7.5	24
7	蛭石、硅灰、石英砂	14.4	8	21

水泥净浆在凝结过程中由于水合反应会出现急剧放热现象,温度过高会使得固化体表面水分蒸发而产生龟裂,所以需要控制其温升。沸石对水泥固化体温升影响较小,同样会出现急剧放热现象;蛭石、硅灰或石英砂能降低水泥固化体的温升,图 1 中这 3 组配方的温升曲线平缓,只是 24 h 内未出现最大温升,不利于实际使用。混合添加剂的配方 6 和 7 既能使得温升降低,又能在 24 h 内出现最大温升,相比较而言,沸石、硅灰和石英砂作为混合添加剂使得水泥固化体的温升更平缓,最大温升也更低。

2.2 水泥固化体的机械性能

在观察完表面现象并达到养护期后,按照

表 3 水泥固化体抗压强度测试数据

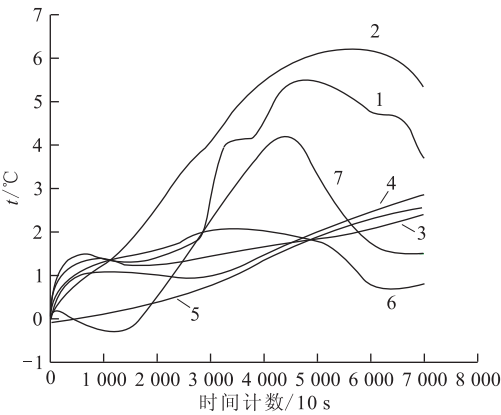
Table 3 Data of the compressive strength of the cemented waste form

No.	添加剂	养护后抗压强度/MPa	冻融后抗压强度/MPa	浸泡后抗压强度/MPa
1	水泥净浆	11.2	12.7	14.6
2	沸石	16.1	15.5	16.2
3	蛭石	13.9	13.9	15.4
4	硅灰	8.1	11.1	7.4
5	石英砂	21.7	19.2	21.6
6	沸石、硅灰、石英砂	23.8	21.0	24.6
7	蛭石、硅灰、石英砂	19.1	19.8	21.7

将水泥固化体试块从 9 m 高处竖直自由下落到混凝土地面上,观察试块是否出现明显破碎(出现棱角小碎块和裂纹不作为破碎看待),测试结果列入表 4。实验结束后添加石英砂的三组试块示于图 2。

实验中发现沸石和蛭石会使水泥固化体表面产生较多气孔,因为沸石和蛭石导致水泥固化体内部产生较多空隙,尤其是未经预处理的蛭石,因其具有较好的吸水性,造成水灰比下降,从而产生更多空隙。硅灰能很好地填充不同粒径颗粒间的

GB 14569.1—2011^[16]相关规定,对一组水泥固化体直接进行抗压强度测试,另外两组水泥固化体先进行浸泡或冻融实验,再进行抗压强度测试,三组抗压强度数据进行对比,同时对水泥固化体进行抗冲击性能测试。将水泥固化体试块放在压力测试机上进行测试,得出固化体被破坏时的压力值,结果列入表 3。由表 3 可知,各配方制得的水泥固化体试块抗压强度均大于 7 MPa,而且冻融和浸泡实验后其抗压强度仍可满足国标要求。



曲线 1—7 对应表 1 中的 1—7 组配方数据

图 1 不同添加剂的水泥浆温升曲线

Fig. 1 Temperature-rising curves of the cement slurry with different additives

表 4 水泥固化体抗冲击性能测试结果

Table 4 Results of the shock resistance test of the cemented waste form

No.	添加剂	破碎程度
1	水泥净浆	破碎
2	沸石	破碎
3	蛭石	破碎
4	硅灰	破碎
5	石英砂	完整
6	沸石、硅灰、石英砂	完整
7	蛭石、硅灰、石英砂	完整

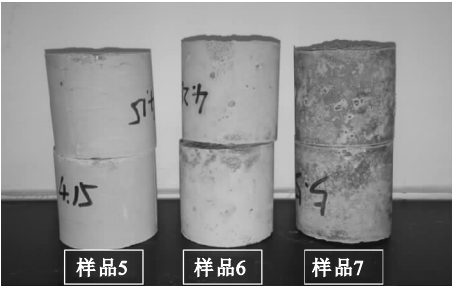
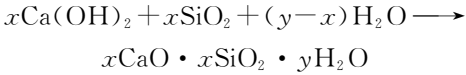


图 2 添加石英砂的三组试块
抗冲击性能测试的图片

Fig. 2 Picture of the specimens with quartz sand
after the shock resistance test

空隙,减少内部空隙率和空隙尺寸,增加了水泥固化体的密实度,对水泥固化体的早期强度有利,由于硅灰替代了水泥的主要成分,对其长期强度不利。表 3 中数据显示,沸石使得水泥固化体的抗压强度略有提高,蛭石影响不大,硅灰则使得水泥固化体的抗压强度有所下降。石英砂粉末主要成分为 SiO_2 ,可以与水泥水化产生的对强度不利的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,生成高钙硅比的 C-S-H 凝胶,反应式如下:



有利于水泥固化体强度增加。表 3 和表 4 中的数据显示,石英砂确实能大幅提高试块的抗压强度和抗冲击性能。

2.3 水泥固化体的浸出性能

将水泥固化体试块浸没于可密封塑料样品罐中,按照 GB/T 7023—2011^[17] 的要求测定水泥固化体中 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的浸出参数,用 F 离子电极测定浸出液中的 F^- 浸出浓度。水泥固化体试块 42 d 各核素浸出率(Y)和累积浸出率(B)示于图 3、4。由图 3、4 可知:沸石、硅灰、石英砂会降低 Sr^{2+} 的浸出,蛭石则会提高 Sr^{2+} 的浸出;硅灰也会降低 Cs^+ 的浸出。不同添加剂制得的水泥固化体中 Cs^+ 的 42 d 浸出率不大于 $2.038 \times 10^{-3} \text{ cm/d}$ 、累积浸出率不大于 0.205 cm , Sr^{2+} 的 42 d 浸出率不大于 $1.167 \times 10^{-4} \text{ cm/d}$ 、累积浸出率不大于 $4.963 \times 10^{-3} \text{ cm}$,满足 GB 14569.1—2011 的指标要求。在实验中发现用 F 离子电极测量所有配方的 F^- 浓度均为 0,说明 F^- 的 42 d 浸出浓度小于 $1 \text{ }\mu\text{g/L}$,近似不浸出。

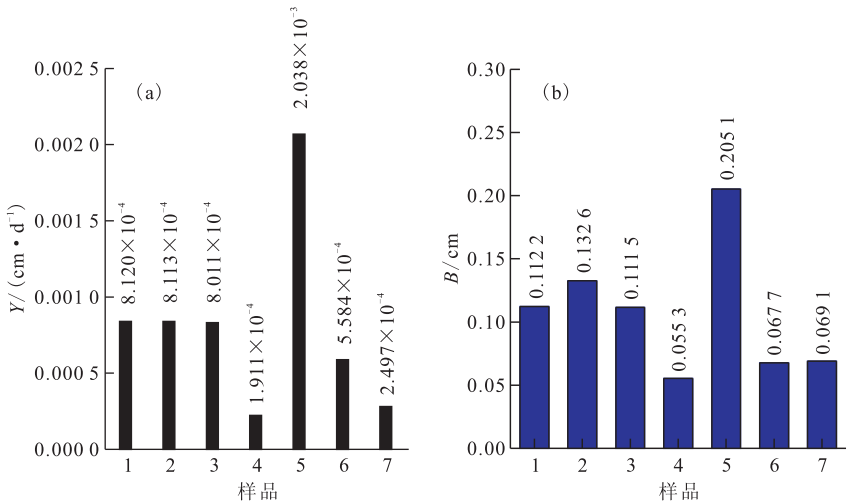


图 3 Cs^+ 的 42 d 浸出率(a)和累积浸出率(b)

Fig. 3 42 d's leaching rate(a) and cumulative leaching rate(b) of Cs^+

3 结 论

(1) 硅灰能降低水泥浆流动度,增加其凝结时间,同时会降低水泥固化体的抗压强度。石英砂能大幅提高水泥固化体的抗压强度和抗冲击性能。

(2) 沸石对水泥固化体温升影响较小,蛭石、硅灰或石英砂能降低水泥固化体的温升。沸石、硅灰和石英砂作为混合添加剂使得水泥固化体的温升更平缓,最大温升也更低。

(3) 沸石、硅灰、石英砂会降低 Sr^{2+} 的浸出,蛭石则会提高 Sr^{2+} 的浸出;硅灰也会降低 Cs^+ 的

浸出。所列配方的 Cs^+ 、 Sr^{2+} 42 d 浸出率： $Y(\text{Cs}^+) \leq 2.038 \times 10^{-3} \text{ cm/d}$ 、 $Y(\text{Sr}^{2+}) \leq 1.167 \times 10^{-4} \text{ cm/d}$ ，42 d 累积浸出率： $B(\text{Cs}^+) \leq 0.2051 \text{ cm}$ 、 $B(\text{Sr}^{2+}) \leq 4.963 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ，满足 GB 14569.1—2011 的指标要求。水泥固化体能有效包容 $w(\text{F}^-) =$

0.5% 的模拟含氟放射性废液，添加剂对 F^- 的浸出没有影响。

(4) 沸石、硅灰和石英砂作为混合添加剂的水泥固化配方各项参数都较好，可以用于 $w(\text{F}^-) = 0.5\%$ 的模拟含氟放射性废液的水泥固化。

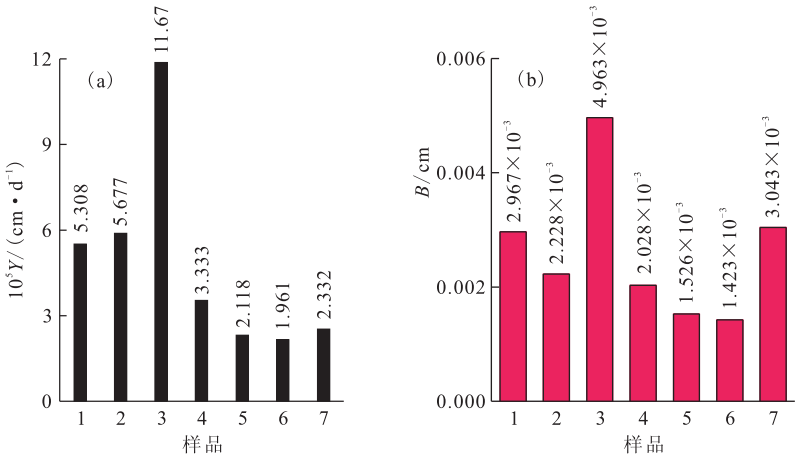


图 4 Sr^{2+} 的 42 d 浸出率(a)和累积浸出率(b)

Fig. 4 42 d's leaching rate(a) and cumulative leaching rate(b) of Sr^{2+}

参考文献：

[1] 车春霞,滕元成,桂强.放射性废物固化处理的研究及应用现状[J].材料导报,2006,20(2):94-97.

[2] 孙奇娜,李俊峰,王建龙.放射性废水水泥固化研究进展[J].原子能科学技术,2010,44(12):1427-1435.

[3] 王韧,杨景田.压水堆核电站放射性废液的水泥固化研究[J].辐射防护,1982,2(5):352-360.

[4] Shi C, Spence R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34(4): 391-417.

[5] Atabek R, Bouniol P, Vitorge P, et al. Cement use for radioactive-waste embedding and disposal purposes[J]. Cem Concr Res, 1992, 22(2-3): 419-429.

[6] Glasser F P. Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement [J]. J Hazard Mater, 1992, 22(2-3): 201-216.

[7] Sinha P K, Shanmugamani A G, Renganathan K, et al. Fixation of radioactive chemical sludge in a matrix containing cement and additives[J]. Ann Nucl Energy, 2009, 36: 620-625.

[8] 孙奇娜,李俊峰,王建龙.模拟放射性含硼废液的水泥固化研究[J].原子能科学技术,2010,44(增刊): 153-158.

[9] 黄卫岚,谢为红,宋永杰,等.含 ^{60}Co 和 ^{152}Eu 放射性废液的水泥固化配方研究[J].原子能科学技术,2001,35(5):451-455.

[10] 冯声涛,龚立,程理.生物灰水泥固化体的性能改进研究[J].辐射防护,1997,17(2):122-129.

[11] 田沿杰,陈建华,李春光.添加剂对水泥固化体机械性能的影响[J].环境科学与技术,2012,35(6):53-56.

[12] 侯小强,郑旭涛,郭从盛,等.外加剂对水泥固化铁矾渣性能的影响[J].上海有色金属,2014,35(3): 123-127.

[13] 李玉香,全明,易发成,等.水泥固化体中 Cs^+ 浸出行为研究[J].原子能科学技术,2011,45(3):282-287.

[14] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 2419—2005 水泥胶砂流动度测定方法[S].北京:中国标准出版社,2005.

[15] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 1346—2001 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S].北京:中国标准出版社,2001.

[16] 中华人民共和国国家技术监督局. GB 14569.1—2011 低、中水平放射性废物固化体性能要求:水泥固化体[S].北京:中国标准出版社,2011.

[17] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 7023—2011 低、中水平放射性废物固化体标准浸出试验方法[S].北京:中国标准出版社,2011.