

放射性固体废物水泥砂浆固定配方研究

张 怡, 郑佐西, 朱欣研, 马梅花

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 本工作主要研究中、低放固体废物超级压缩饼在 2 m^3 废物包装箱内的固定配方。该配方能够保证最终废物体的整体性和整体强度满足安全运输、储存和处置的要求, 并且能够进行工程应用。通过实验研究水灰比、灰砂比、砂子级配以及添加剂加入量等因素对流动度、凝结时间、固化过程中的温升、固化体性能等的影响规律, 根据规律筛选出既满足核行业标准(EJ1186-2005)又适用于现有工程装置的放射性固体废物水泥砂浆固定配方, 即在室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 常压下, 配方为 $0.450:1$ 水灰比、 $1:1.6$ 灰砂比、 $1:2:1$ 粗中细砂比、 1% (质量分数)B 型缓凝剂。

关键词: 中、低放固体废物; 水泥砂浆; 固定化

中图分类号: TL944 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)01-0063-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.01.0063

Formulation for Immobilization of Radioactive Solid Waste With Cement Mortar

ZHANG Yi, ZHENG Zuo-xi, ZHU Xin-yan, MA Mei-hua

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The immobilization formulation of cement mortar for the super-compressed pies in the boxes was studied, which are the retrieval intermediate and low level radioactive solid waste after super compressed. The immobilization formulation can meet the requirements of safe transportation, storage and disposal, and ensure to be used in engineering. By investigating the factors, including water cement ratio, cement sand ratio, sand size distribution and the additives amount, on the characterization of cement mortar, such as the fluidity, the setting time, the temperature rise and the performances of the solidified bodies, the immobilization formulation meet the nuclear industry standard (EJ1186-2005), and is suitable for the existing engineering device. The formulation includes $0.450:1$ water cement ratio, $1:1.6$ cement sand ratio, $1:2:1$ sand size distribution and 1% (mass fraction) the retarder.

Key words: intermediate and low level radioactive solid wastes; cement mortar; immobilization

在核工业的生产和研究以及核设施退役过程中, 会产生大量不可压缩的散件固体废物(如切割

解体的废混凝土块、金属部件)、超级压缩产生的压饼等放射性固体废物。这些放射性废物具有良

好的化学稳定性和辐照稳定性,不含易燃、易爆及腐蚀性物质。在这些放射性固体废物中,中、低放射性固体废物是主体,约占总体积的90%。因此对这些中、低放固体废物进行最小化管理,具有明显的经济效益、环境效益以及社会效益。废物最小化管理的内容之一就是对中、低放固体废物超压后产生的压饼进行固定,以保证废物体的整体性和整体强度满足安全运输、储存和处置的要求^[1]。

为保证最终废物体的整体性和整体强度满足安全运输、储存和处置的要求,放射性固体废物水泥砂浆固定配方的28 d抗压强度需超过60 MPa,并且需要具有较好的抗渗性;为了能适用于现有的工程装置,保证搅拌后的水泥砂浆很好地在装置中输送,需要配方具有良好的流动性、较长的凝结时间即流动度大于310 mm、初凝时间大于4 h;因为废物包装箱需要浇筑的次数多、体积大,为防止最终的固化体产生温度裂缝影响力学性能,所以要求配方固化过程有较低的温升即温升小于96℃。本工作拟选择高强水泥和石英砂作为固定基材以及不同类型的添加剂,研究水灰比、灰砂比、砂子级配以及添加剂加入量等因素对水泥砂浆性能的影响。根据各个因素对水泥砂浆流动度、凝结时间、温升以及固化体性能的影响规律,以最终筛选出满足标准要求的水泥砂浆固定配方^[1-11]。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

82.5级水泥,唐山北极熊建材有限公司生产;细骨料,市售人工石英砂,其中:①细砂,粒径为0.5~1.0 mm;②中砂,粒径为1.0~2.0 mm;③粗砂,粒径为2.0~3.0 mm;B型缓凝剂,市售。

SW-6D混凝土电通量测定仪,北京盛世伟业有限公司;UWA-K-006电子秤,厦门联贸电子有限公司;水泥稠度凝结测定仪,上虞市嘉杰仪器有限公司;NLB-3水泥胶砂流动度测定仪,天津建科实验仪器厂;ZS-15型水泥胶砂振实台,北京中科路达实验仪器有限公司;JJ-5水泥胶砂搅拌机、NJ-160A水泥净浆搅拌机、HBY-40A型水泥混凝土恒温恒湿标准养护箱、MYL-300A型压力实验机、40 mm×40 mm水泥抗压夹具,无锡建仪仪器机械有限公司。

1.2 实验方法

根据前期实验结果,利用水、水泥作为配方成

分,抗压强度达不到,根据调研加入细骨料;加入细骨料后,配方的流动度达不到要求,然后进行了外加剂的筛选,最后确定水、水泥、砂子以及B型缓凝剂作为固定用水泥砂浆配方的主要成分^[12],使用水泥胶砂搅拌机搅拌,按核行业标准EJ 1186-2005^[1]进行配方的流动度、初终凝时间、抗压性能和抗渗性能的研究实验。

水泥砂浆固化过程中的温升实验:进行量为10 L的模拟实验(10 L模拟实验的标号均以“M”开头);称量各种材料,按外加剂→水→水泥→砂子顺序加料,加料完成后搅拌,将搅拌好的水泥浆浇注到容器中,容器用塑料薄膜封好后,将传感器加套管固定于容器的中心位置,设定温度巡检仪15 min测温一次,记录整个水泥砂浆固化过程的温度变化数据。

2 结果与讨论

2.1 水泥砂浆固定配方组分对流动度的影响

流动度对固定工艺有重要的影响,流动度大,则水泥砂浆易于成型,成型后的固化体,密实无空洞或桥穴,但流动度太大,则影响固化体的抗压强度,而且容易使固化体产生泌水。流动度太小,则搅拌困难,容易进空气,会使固化体产生很多的孔洞,而且固体废物本身就形状不规整,导致水泥砂浆分布不均匀,从而使固化体不密实,结构松散,对固化体的抗压强度的影响也是很大,并且不利于工程装置的输送,所以需要进行流动度的相关研究。

2.1.1 水灰比对水泥净浆流动度的影响 水泥砂浆的流动度很大程度是由水灰比所决定的。一般情况下,水灰比越小,水泥砂浆越稠,流动度也就越小。当水灰比过小时,水泥砂浆干稠,将使拌合物无法浇筑,同时,不能保证水泥砂浆硬化后的密实性。增加用水量使水灰比增大,能增加水泥砂浆的流动度,但会产生泌水现象并会影响水泥砂浆固化体的强度。通过对水泥净浆流动度的研究,可以确定水泥砂浆水灰比的大概范围。水灰比对水泥净浆流动度的影响结果列于表1。由表1数据可知,水灰比越大水泥净浆流动度越大,水灰比为0.450:1及其以上的水泥净浆的流动度符合要求。

2.1.2 灰砂比和砂子的级配对水泥砂浆流动度的影响 为了提高水泥浆的抗压强度需要在水泥净浆中加入人工石英砂子(后简称砂子),砂子可以起到骨架作用,除此之外它们还起到填充作用

和减小砂浆在凝结硬化过程的收缩作用。砂子的级配是指不同粒径砂粒搭配比例状况。砂子的级配影响砂子自身的孔隙率。大小颗粒搭配合理,会实现细颗粒填充中颗粒空隙、细中颗粒填充粗颗粒空隙的紧密充填,降低孔隙率。这将有利于改善拌合物的流动性和硬化后固化体的强度和稳定性。在水灰比不变的情况下,灰砂比的大小就成了影响水泥砂浆流动度的重要因素。灰砂比越大,单位体积水泥砂浆拌合物内水泥浆越多,则拌合物的流动性越大。但水泥浆过多,超过填充骨料颗粒间空隙及包裹骨料颗粒表面所需的浆料时,将会出现流浆现象,反而增大骨料间内的摩擦力,使拌合物粘聚性变差。同时水泥用量的增多还会对硬化后固化体的耐久性产生一些不利影响。当然,灰砂比过小及单位体积水泥砂浆拌合物内水泥浆过少,将致使不能很好填充或包裹骨料表面,就很难保证水泥砂浆的流动性。当水灰比为 0.450 : 1,灰砂比为 1 : 1、1 : 2、1 : 3 时,不同砂子级配对水泥砂浆流动度的影响结果列于表 2。由表 2 数据可以得出,水灰比为 0.450 : 1 的水泥砂浆,随着灰砂比降低,其流动度减小。灰

砂比为 1 : 1 时可以通过调节砂子级配来满足流动度的要求,灰砂比为 1 : 2 和 1 : 3 时通过调节砂子级配不能满足流动度要求,但可以通过掺加外加剂来满足流动度。所以灰砂比为 1 : 3 以内均有方法满足流动度的要求。砂子级配对流动度有影响,考虑流动度较好以及使用方便,确定粗砂 : 中砂 : 细砂添加比例为 1 : 2 : 1。

表 1 水泥净浆的流动度
Table 1 Fluidity of the cement

序号	水灰比	流动度/mm
1	0.200 : 1	≤250
2	0.250 : 1	≤250
3	0.300 : 1	≤250
4	0.325 : 1	≤250
5	0.350 : 1	≤250
6	0.375 : 1	271
7	0.400 : 1	284
8	0.425 : 1	298
9	0.450 : 1	341
10	0.475 : 1	≥360

表 2 砂子级配对水泥砂浆流动度的影响
Table 2 Influence of sand gradation on fluidity of the cement mortar

灰砂比为 1 : 1			灰砂比为 1 : 2			灰砂比为 1 : 3		
序号	粗砂 : 中砂 : 细砂	流动度/mm	序号	粗砂 : 中砂 : 细砂	流动度/mm	序号	粗砂 : 中砂 : 细砂	流动度/mm
1.1	1 : 0 : 0	291	2.1	0 : 2 : 0	≤250	3.1	0 : 3 : 0	≤250
1.2	0 : 1 : 0	320	2.2	1 : 1 : 0	266	3.2	0 : 0 : 3	≤250
1.3	0 : 0 : 1	306	2.3	0 : 1 : 1	≤250	3.3	1 : 1 : 1	≤250
1.4	0.5 : 0.5 : 0	286	2.4	1 : 0 : 1	285	3.4	1 : 2 : 0	≤250
1.5	0 : 0.5 : 0.5	325	2.5	0.5 : 1 : 0.5	251	3.5	2 : 1 : 0	≤250
1.6	0.5 : 0 : 0.5	318	2.6	0.6 : 1 : 0.4	267	3.6	0 : 1 : 2	≤250
1.7	0.2 : 0.5 : 0.3	296	2.7	0.7 : 1 : 0.3	253	3.7	0 : 2 : 1	≤250
1.8	0.25 : 0.5 : 0.25	316	2.8	0.8 : 1 : 0.2	226	3.8	1 : 0 : 2	≤250
1.9	0.3 : 0.5 : 0.2	317	2.9	0.9 : 1 : 0.1	≤250	3.9	2 : 0 : 1	≤250

注:水灰比为 0.450 : 1

2.1.3 水灰比对水泥砂浆流动度的影响 根据 2.1.1 节的实验结果,水泥净浆水灰比为 0.450 : 1 及以上,满足流动度要求。当确定灰砂比为 1 : 2、粗中细砂的级配为 1 : 2 : 1 时,进行水灰比在 0.450 : 1 周边范围的流动度实验,结果列于表 3。由表 3 数据可以得出,水灰比增大,水泥砂浆的流动度也增大。

2.2 水泥砂浆固定配方组分对凝结时间的影响
凝结时间分为初凝时间和终凝时间。初凝时间为水泥加水拌合至标准稠度的水泥砂浆开始失去可塑性所需的时间;终凝时间为水泥加水拌合至标准稠度的水泥砂浆完全失去可塑性并开始产生强度所需的时间。其中初凝时间对水泥砂浆固化体性能的影响较大,是保证固化体均匀性以及

强度的一个重要指标。本工作需浇筑大体积的水泥砂浆,要有较长的初凝时间才能保证水泥砂浆有充分的时间进行搅拌、浇筑,保证在连续多次水泥砂浆的浇筑,保证固化体的整体强度,故要求初凝时间大于 4 h。但凝结时间过长会产生泌水,故要求终凝时间小于 48 h。

表 3 不同水灰比时的水泥砂浆流动度
Table 3 Fluidity of cement mortar
for the different water cement ratio

序号	水灰比	流动度/mm
1	0.400 : 1	155
2	0.425 : 1	224
3	0.450 : 1	251
4	0.475 : 1	261

注:灰砂化 1 : 2,粗中细砂的级配为 1 : 2 : 1

2.2.1 缓凝剂对凝结时间的影响 进行多种缓凝剂对凝结时间的影响研究后,选择性能较好的 B 型缓凝剂,确定水灰比 0.450 : 1,粗中细砂比为 1 : 2 : 1,在灰砂比为 1 : 1.2、缓凝剂的添加量为 2‰和 0.5‰(质量分数,下同)时,初凝时间分别为 17.08 h 和 12.2 h,终凝时间 33.7 h 和

23.42 h;在灰砂比为 1 : 1.4、缓凝剂的添加量为 2.5‰和 0.8‰时,初凝时间分别为 22.37 h 和 14.38 h,终凝时间 43.38 h 和 27.60 h;在灰砂比为 1 : 1.6、缓凝剂的添加量为 1.1‰和 0.9‰时,初凝时间分别为 11.50 h 和 10.57 h,终凝时间 22.17 h 和 22.01 h。根据上述同条件数据,可以推算出每增加水泥量 0.1‰缓凝剂可以推迟初凝时间大约 0.5 h,推迟终凝时间大约 1 h。

2.2.2 水灰比对凝结时间的影响 灰砂比为 1 : 1和 1 : 0.5,粗中细砂比为 1 : 2 : 1,不同水灰比时的初凝时间和终凝时间示于图 1。由图 1 看出,水灰比越大,凝结时间越长。

2.2.3 灰砂比对凝结时间的影响 水灰比为 0.450 : 1 和 0.400 : 1,粗中细砂比为 1 : 2 : 1,不同灰砂比时的初凝时间和终凝时间示于图 2。由图 2 看出,灰砂比越大,凝结时间越长。

通过上述实验,确定水灰比范围为 0.450 : 1~0.500 : 1,灰砂比范围为 1 : 0.5~1 : 2.5,粗中细砂的比例为 1 : 2 : 1,B 型缓凝剂的添加量为 0.5‰~3.0‰。

2.3 水泥砂浆固定配方温升影响实验

通过测量 10 L 水泥砂浆的几何中心温度,作为温升高点。

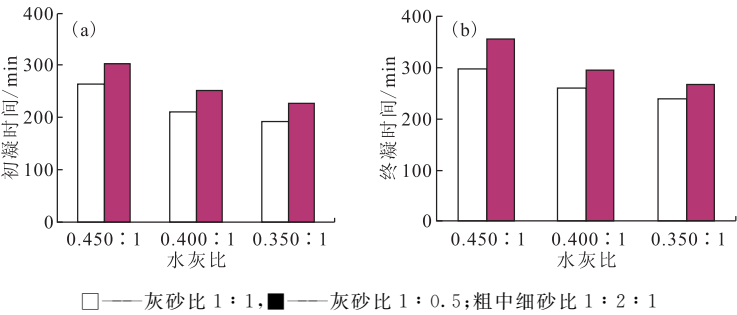


图 1 不同水灰比时的初凝(a)和终凝时间(b)

Fig. 1 Initial setting(a) and final setting time(b) for the different water cement ratio

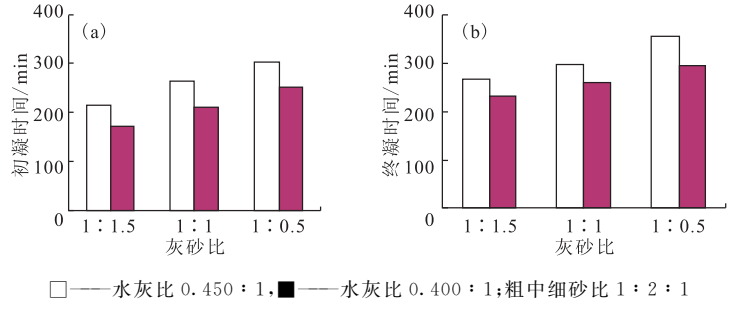


图 2 不同灰砂比时的初凝(a)和终凝时间(b)

Fig. 2 Initial setting(a) and final setting time(b) for the different cement sand ratio

分析水泥砂浆配方中各组分,发现温升过高的主要原因是水泥在固化过程中放热造成,要降低温升,根本的解决方法是降低单位体积水泥砂浆中的水泥量。在调整水泥砂浆配方的同时,为保证流动性,使用缓凝剂。

2.3.1 灰砂比对温升的影响 确定水灰比为0.500:1,粗中细砂比为1:2:1,B型缓凝剂含量为2‰,不同灰砂比对温升的影响结果列于表4。由表4结果看出,温升随着灰砂比的降低有明显的降低。

2.3.2 水灰比对温升的影响 不同水灰比对温升的影响列于表5。由表5看出,在灰砂比1:1.2和1:1.4时,水灰比由0.450:1提高到0.500:1,温升有一定的降低,在6~7℃左右。

2.3.3 缓凝剂对温升的影响 缓凝剂对温升的影响列于表6。由表6结果看出,缓凝剂对温升的影响并不明显,但缓凝剂掺加过多会使水泥砂浆出现分层泌水现象。

表4 不同灰砂比时的温升

Table 4 Temperature rise for the different cement sand ratio

编号	灰砂比	温升/℃
M-1	1:1.2	68.6
M-2	1:1.5	51.8
M-3	1:1.6	48.7
M-4	1:1.7	46.9
M-5	1:1.8	44.2
M-6	1:2.0	41.8
M-7	1:2.5	38.6

注:水灰比0.500:1,粗中细砂比1:2:1,B型缓凝剂含量2‰

2.4 水泥砂浆固定配方的固化体性能

确定水灰比和砂子配比不变,分别为0.450:1和1:2:1,不同灰砂比,根据流动度选出最优缓凝剂的添加量,其温升和水泥砂浆及固化体性能列于表7。

表5 不同水灰比时的温升

Table 5 Temperature rise for the different water cement ratio

编号	水灰比	灰砂比	缓凝剂添加量/‰	温升最高点时间/h	温升/℃	流动度/mm
M-8	0.450:1	1:1.2	2	30.70	67.2	318
M-9	0.480:1			32.85	63.1	330
M-10	0.500:1			30.95	68.6	340
M-11	0.450:1	1:1.4	2.5	40.38	53.9	315
M-12	0.480:1			49.53	48.4	330
M-13	0.500:1			52.63	46.3	345

表6 不同缓凝剂时的温升

Table 6 Temperature rise for the different retarder

编号	水灰比	灰砂比	缓凝剂添加量/‰	温升最高点时间/h	温升/℃	流动度/mm
M-14	0.450:1	1:1.2	2	30.70	67.2	318
M-15			0.5	20.42	60.2	310
M-16		1:1.4	2.5	40.38	53.9	315
M-17			0.8	24.60	50.8	315

表7 水泥砂浆固定配方的固化体性能

Table 7 Solidified body performance of the cement mortar immobilization formulation

编号	灰砂比	缓凝剂添加量/‰	温升/℃	流动度/mm	抗压强度/MPa	抗渗性 ¹⁾ /C
M-18	1:0.7	0.35	72.3	331	65.3	1256
M-19	1:0.8	0.35	73.7	325	66.6	1060
M-20	1:0.9	0.35	65.4	323	64	722
M-21	1:1	0.35	62.9	310	76.2	728
M-22	1:1.1	0.4	63.8	340	72	704
M-23	1:1.2	0.5	60.2	310	76	703
M-24	1:1.4	0.8	50.8	315	72	394
M-25	1:1.6	1.0	47.8	315	91	589

注:1) 根据国家核行业标准 EJ 1186-2005,抗渗性主要是测量氯离子迁移量,单位为库伦(C)

2) 水灰比为0.450:1,砂子配比为1:2:1

总结上述实验结果,M-25 配方可以很好地满足国家核行业标准 EJ 1186-2005 所规定的性能要求以及设施的工艺要求,作为推荐配方 G-1 配方(专利号 201310566957.8),具体配方如下:水灰比 0.450 : 1,灰砂比 1 : 1.6,粗、中、细砂比 1 : 2 : 1,缓凝剂添加量 1‰。搅拌完成后的水泥砂浆及固化体性能测试结果列于表 8。

表 8 推荐使用的水泥砂浆配方的性能测试结果
Table 8 Actual performance of cement mortar immobilization formulation

水泥砂浆实际性能测试结果		水泥砂浆固定介质性能要求	
28 d 抗压强度	91 MPa	28 d 抗压强度	≥60 MPa
流动度	310 mm	流动度	≥310 mm
28 d 抗渗性	589 C	28 d 抗渗性	≤2 500 C

3 结 论

(1) 通过采用不同粒径的砂子,筛选了较好的砂子级配,即粗中细砂比例为 1 : 2 : 1,使该配方不但具有较好的流动性还具有较高的抗压强度。并且在后期验证实验中,为了减少工程应用的步骤,根据推荐配方,砂子采用单一粗砂、中砂、细砂,或者采用其中任意两种的组合,结果表明都无法达到现有的流动度和抗压强度。

(2) 通过前期实验筛选出与水泥较匹配的 B 型缓凝剂,本实验确定了最佳添加量,为水泥量的 1‰,使该配方具有较好的流动性。

(3) 通过调节灰砂比和外加剂的添加量成功解决了高强度水泥砂浆在固化过程中温升过高的

问题。

参考文献:

[1] EJ 1186-2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 北京:国防科学技术工业委员会,2005.

[2] Draper D G. Decommissioning of nuclear facilities Decommissioning planning, the basics of decommissioning[C]. Proceeding, October, Manila, Philippines. 2006.

[3] 罗上庚,张振涛,张华. 核设施与辐射设施的退役[M]. 北京:中国环境科学出版社,2010:117-145.

[4] International Atomic Energy Agency. Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications, technical reports series No. 402[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2001.

[5] 郭志敏. 放射性固体废物处理技术[M]. 北京:原子能出版社,2007:265-354.

[6] 罗上庚. 放射性废物处理与处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006:103-124.

[7] 陈竹英,黄卫岚,张国清,等. 30% TBP-煤油有机废液水泥固化配方研究[J]. 原子能科学技术,1991,25(4):13-18.

[8] 陈百松,陈竹英,曾继述,等. 中放废液大体积浇注水泥固化配方研究[J]. 辐射防护,1989,9(2):110-114.

[9] 薛大海,周黎军,游志均. 秦山第三核电站放射性固体废物处理实践[J]. 辐射防护通讯,2008,28(4):59-62.

[10] 罗林. 水泥固定系统水泥灰浆配方研究及现场验证[J]. 核环保工程,2009,1(1):1-5.

[11] 顾忠茂. 核废物处理技术[M]. 北京:原子能出版社,2009:325-350.

[12] 冯乃谦,刑锋. 高性能混凝土技术[M]. 北京:原子能出版社,2000:1-78.