

# 含氟废水水泥固化实验研究

徐素珍 汪书卷 周青 黄永锐

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

研究用水泥固化处理氟废水, 并选择了最佳配方: 水与灰的重量比=0.45~0.5, 水泥与石膏重量比=5:1。用IAEA推荐的方法做浸出实验。为了减少水泥固化体中氟的浸出量, 实验了几种涂层材料。沥青涂层可将固化体氟的浸出率降低1~2个量级。

关键词 含氟废液, 水泥, 沥青, 配方, 涂层。

## 一、前言

含氟废水是核工业产生的放射性废水之一, 由于它的物理化学性质与普通水基本相同, 而其中的氟以 $^1\text{H}^3\text{HO}$ 状态存在, 显然 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $^1\text{H}^3\text{HO}$ 分离是很困难的。迄今所用的放射性废水处理办法, 象凝集沉淀法、蒸发法等都是不适用的。近年来随着核动力堆的发展和核燃料后处理厂的长期运行, 含氟废水日益增多, 氟的污染已经成为一个环境问题, 所以含氟废水的处理研究也广泛地开展起来了。对较高浓度的氟废水, 进行了各种方法的探索性研究<sup>[1]</sup>, 其中一种方法是使氟废水变成一种稳定的固化物, 用不透水的物质涂复其固化物表面, 将氟永久隔离起来, 以防止在生物圈中累积<sup>[2]</sup>。利用水泥的水化反应, 把含氟废水与水泥混合制成水泥固化体, 将是一种可行、简单、有效的办法。

本实验中, 把含氟废水渗合到普通硅酸盐水泥中予以固定, 以石膏作添加剂, 用沥青、苯乙烯单体作涂层材料, 以确定水泥固化含氟废水实用性。

## 二、料液配制和实验材料

1. 氟水 非放模拟实验用自来水模拟含氟废水。固化体浸泡实验用中国原子能研究院重水反应堆产生的含氟废水, 比活度为 $4.4 \times 10^6 \sim 5.9 \times 10^6 \text{ Bq/l}$ ,
2. 水泥 普通矿渣硅酸盐水泥(425), 首都水泥厂产,
3. 添加剂 石膏, 门头沟区石膏粉厂产,
4. 涂层材料 沥青, 软化点:  $60^\circ\text{C}$ , 针入度: 78 (1/10 mm), 闪点:  $286^\circ\text{C}$ , 相对密度: 0.97。苯乙烯单体, 聚氨脂。

### 三、实验与结果讨论

#### 1. 含氚废水与水泥的固化配方实验

实验的主要目的是了解在有无添加剂条件下,含氚废水和水泥相互渗合后的基本特性。实验结果分别列于表1和表2。实验结果表明:(1)随水灰比的增大,含氚废水水泥固化体抗压强度明显减小,但水灰比在0.3~0.7范围内固化体抗压强度均大于100 kg/cm<sup>2</sup>,可以满足浅地层埋藏要求;(2)石膏作添加剂,水泥与石膏的重量比为5:1,可克服水泥浆表面泌水,但抗压强度下降;(3)含氚废水和水泥混合,一般是通过3CaO·2SiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O和Ca(OH)<sub>2</sub>进行反应,消耗掉占水泥重量25%的水,将氚作为反应生成物的组份稳定固定在水泥固化体中。除此以外,水泥中还存在相当于水泥重量的15%的凝胶水,在水合反应中,使含氚废水的一部份以胶体水的形式被固定在水泥固化体中。所以这种固定氚的办法是可行的。实验证明氚废水和水泥是相容的。

表1 含氚废水水泥浆及固化体的性能

Table 1 Characteristics of tritium-bearing liquid waste cement and products

序号	加料量 /ml	水泥量 /kg	水/灰	混合时间 /min	泌水量** /g·ml <sup>-1</sup>	流动度 /mm	相对 密度	体积增 大比	凝固时间/h		抗压强度*** /kg·cm <sup>-2</sup>
									初凝	终凝	
1	600	2.0	0.3	4	无	/	1.914	2.065	3.0	6.0	449.3
2	875	2.5	0.35	4	无	/	1.933	1.945	4.62	6.62	428.0
3	1000	2.5	0.4	4	少许	/	1.922	1.821	443	7.15	365.3
4	1125	2.5	0.45	4	0.05	126.5	1.780	1.80	450	6.50	286.0
5	1250	2.5	0.5	4	0.06	180	1.720	1.74	/	10	271.0
6	1500	2.5	0.6	4	0.06	185	1.675	1.59	/	11.5	170.0
7	1400	2.0	0.7	4	0.148	/	1.614	1.45	2.5	14.2	167.3

\*采用自来水为模拟氚废水。 \*\*每毫升泥浆的泌水量, g·ml<sup>-1</sup>。 \*\*\*固化体养护28d的抗压强度。

表2 有添加剂的水泥固化体抗压强度

Table 2 Compressive strength of tritium-bearing waste-cement form with additive

序号	加料量/g			水/(水泥+石膏) 重量比	水泥/石膏 重量比	搅拌时间 /min	抗压强度 /kg·cm <sup>-2</sup>
	水泥	石膏	水				
1	2080	416.7	1500	0.6	5	4	80
2	1785	357	1500	0.7	5	4	51
3	2100	400	2000	0.8	5	4	48.2

#### 2. 含氚废水水泥固化体浸泡实验

(1)制备水泥固化块 采用真实的含氚废水,按水灰比是0.8,水泥石膏比为5的配方,搅拌成均匀的水泥浆,分别浇铸到内表面预先涂有沥青或聚氨脂的铁制容器(Φ60×115)

中, 密闭养护, 制成浸泡的水泥固化块。

(2) 浇筑复盖层 样品经 12 d 养护, 用熔化的沥青, 苯乙烯单体注入到含氟废水水泥固化块表面, 再密闭养护。

(3) 浸泡实验 100 ml 的自来水注入到装有复盖层的固化体的铁制容器中, 浸泡其固化体上表面, 然后按标准取样时间 1, 3, 7, 10, 14, 28 (d) ……相隔取样, 取出多少水样, 再重新注入等量的水, 使容器中始终保持 100ml 的浸泡水量。浸泡水的放射性活度用闪烁计数器测量, 结果列于表 3。实验结果表明: 水灰比对固化体浸出性能影响较大, 累积浸出份数随水灰比的增大而增加(图 1)。样品浸泡 42 d, 水/灰比等于 0.4 及 0.8 的固化体累积浸出分数分别是  $1.92 \times 10^{-1}$  和  $5.51 \times 10^{-1}$ 。因为水/灰比小, 固化体内交联孔隙少, 固化体密实。当水/灰比小到只是水泥水合作用消耗水量时, 固化体抗浸出性能会更好; 复盖材料影响水泥固化体抗浸出性能, 实验结果示于图 2。沥青复盖效果最好, 苯乙烯单体次之。浸泡 42 d, 它们的累积浸出分数分别是  $4.97 \times 10^{-5}$  和  $1.73 \times 10^{-3}$ 。简言之, 含氟废水的水泥固化体表面复盖不透水材料后, 它的累积浸出分数比裸体水泥固化体低 1—2 个量级。经长期观察, 沥青复盖层无裂纹, 不脱落。

表 3 含氟废水水泥固化体浸出实验数据\*

Table 3 Leaching fraction of titanium bearing liquid-waste cement form

样品号	涂 层 材 料	加氟水量 /g	水/灰 重量比	水泥/石膏 重量比	累 计 浸 出 分 数		
					浸 7d	浸 42d	浸 72d
1	沥青	83.2	0.8	5	$2.95 \times 10^{-5}$	$4.87 \times 10^{-6}$	$9.82 \times 10^{-6}$
2	聚氨脂	104.2	0.8	5	$1.73 \times 10^{-3}$	$8.35 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-2}$
3	裸露体	55.7	0.4	5	$9.27 \times 10^{-2}$	$1.92 \times 10^{-1}$	
4	裸露体	56.9	0.4	5	—	$3.87 \times 10^{-2}$	$3.91 \times 10^{-2}$
5	苯乙烯	91.6	0.8	5	—	—	$5.06 \times 10^{-2}$
6	苯乙烯	85.1	0.8	5	$3.67 \times 10^{-4}$	$1.73 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$
7	裸露体	67.1	0.8	5	$4.04 \times 10^{-1}$	$5.51 \times 10^{-1}$	
8	裸露体	76.1	0.8	5	$4.67 \times 10^{-1}$	$5.31 \times 10^{-1}$	
9	造粒	40.3	0.8	5	$1.48 \times 10^{-2}$	$4.75 \times 10^{-2}$	

\* 425 矿渣硅酸盐水泥

### 3. 实验数据与经验公式比较

浸泡实验用 IAEA 推荐方法进行。将近似于一种半无限介质反应过程, 按扩散过程处理, 对氟基本符合。根据半无限大物体第一边界值问题, 其质量传递方程应是:

$$\frac{\sum a_n}{A_0} \left( \frac{V}{S} \right) = 2 \left( \frac{D_e}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

其中  $\frac{\sum a_n}{A_0}$  ——累积浸出分数;

$D_e$  ——修正过的有效扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{d}$ );

$t$ ——时间 (d);  
 $V$ ——样品体积 ( $\text{cm}^3$ );  
 $S$ ——浸设在浸泡剂中的样品表面积 ( $\text{cm}^2$ );  
 $\pi$ ——圆周率。

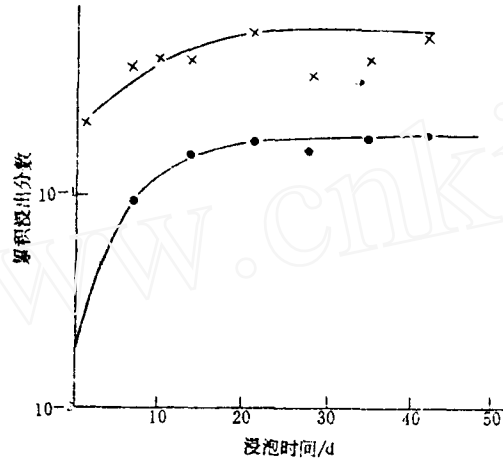


图1 浸出分数与水灰比之间关系

Fig. 1 Relation between leaching fraction and water-cement ratio (1--42 d)

·——3号样品; ×——7号样品。

式(1)可以转化成  $\frac{\sum a_n}{A_0} = f = \frac{2S}{V} \left( \frac{D_0}{\pi} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$

扩散系数  $D_0$  能够从  $f$  和  $\sqrt{t}$  之间的线性关系的斜率  $m$  获得, 即

$$f = m \sqrt{t}$$

$$D_0 = \pi m^2 V^2 / 4S^2$$

典型的浸出曲线示于图3。由实验数据, 用平均法求出  $m$  的平均值, 进而求出  $D_0$  值, 结果列于表4。

表4 用实验经验式计算的  $D_0$  值

Table 4  $D_0$  values calculated with empiric formula for immersing specimen in water

序号	累积浸出分数 $\sum a_n / A_0$					
	浸泡天数/d				$m$	$D_0$
	3	14	28	42		
1	$3.22 \times 10^{-5}$	$2.97 \times 10^{-4}$	$2.95 \times 10^{-3}$	$4.87 \times 10^{-2}$	$0.93 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^{-9}$
3	$2.45 \times 10^{-2}$	$1.14 \times 10^{-1}$	$1.34 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$2.93 \times 10^{-2}$	$7.01 \times 10^{-3}$
6	$2.82 \times 10^{-4}$	$5.69 \times 10^{-4}$	$6.68 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$1.61 \times 10^{-4}$	$3.92 \times 10^{-7}$
9	$9.76 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-2}$	$2.11 \times 10^{-2}$	$4.75 \times 10^{-2}$	$5.65 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-6}$

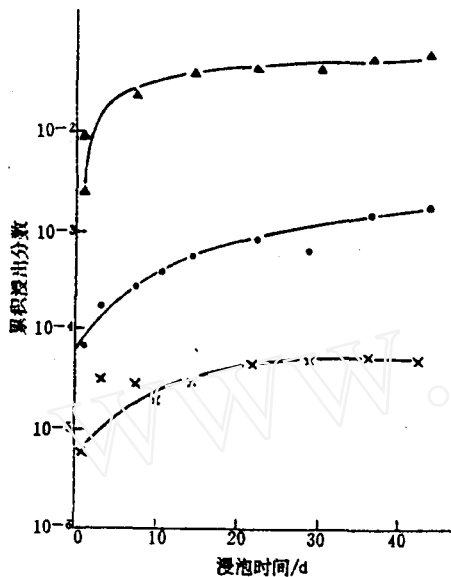


图2 固化体表面涂层为沥青、苯乙烯单体的浸出分数

Fig. 2 Leaching fraction of tritium from the specimen  
 coated with bitumen, styrene and cement  
 product respectively

×——沥青； ·——苯乙烯单体； ▲——裸体水泥固化体。

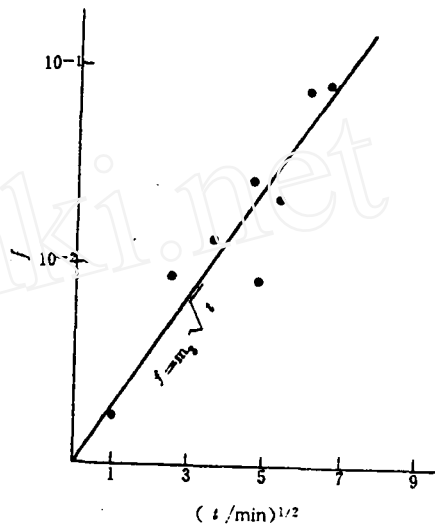


图3 典型浸出曲线

Fig. 3 Typical leaching curve (specimen No. 3)

#### 四、结 论

1. 含氟废水和水泥可以形成固化体，但氟很容易和空气、水进行同位素交换，从固化体中释放出来。如果将其固化物表面涂一层不透水的膜，对氟的释出会起到有效的阻隔作用。
2. 水泥中添加石膏可以克服表面泌水，使固化体对氟废水包容量有所增加，可使固化处理经济性提高，但固化体抗压强度降低。
3. 用沥青、苯乙烯单体复盖水泥固化体后，浸出分数比裸体固化物均有降低，一般降低1~2个量级。沥青复盖固化体表面抗氟浸出效果最好，而且沥青便宜，易得，应优先选用。苯乙烯单体粘度低，辐照稳定性好，易常温聚合，但价格较贵。
4. 综合考虑固化体的表面泌水、抗压强度和抗浸出等性能，固化体的最佳配方推荐为水/灰比=0.45~0.5，水泥/石膏比=5:1。

#### 参 考 文 献

- (1) 原子能参考资料编写组，氟的来源与防护，原子能参考资料，1976。
- (2) 徐志成等译，含氟废水的处理和处置，北京，原子能出版社出版，1986。

(编辑部收到日期：1989年7月11日)

# STUDY ON SOLIDIFICATION OF TRITIUM-BEARING LIQUID WASTE WITH CEMENT

XU SUZHEN WANG SHUJIAN ZHOU QING HUANG YONGRAO

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

## ABSTRACT

The paper describes the solidification of tritium-bearing liquid waste with cement. The optimum formulation of cement form is found to be water-cement ratio = 0.45~0.50 and cement-gypsum ratio = 5. Leaching tests are made with the methods recommended by IAEA. In order to reduce the amount of tritium released from cement form, several packaging methods have been developed. The coating of the specimen surface with bitumen can reduce the leachability of tritium by 1—2 order of magnitude as compared with that of the specimen without coating.

key words Tritium-bearing liquid waste, Cement, Bitumen, Formulation, Coating.