

文章编号: 1000-6931(2001)05-0451-05

## 含<sup>60</sup>Co和<sup>152</sup>Eu放射性废液的水泥固化配方研究

黄卫岚<sup>1</sup>, 谢为红<sup>1</sup>, 宋永杰<sup>1</sup>, 汪书卷<sup>1</sup>, 许嗣坤<sup>1</sup>, 苏跃美<sup>2</sup>, 李淑莲<sup>2</sup>

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;  
2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:**针对含<sup>60</sup>Co  $3.8 \times 10^5$  Bq/L、<sup>152</sup>Eu  $6.67 \times 10^5$  Bq/L、总放射性活度为  $2 \times 10^7$  Bq 的放射性废液进行了水泥固化配方及工艺试验研究。结果表明:水泥浆流动度和初凝时间随水灰比增大而增大,而固化体的抗压强度则随其增大而降低。优选配方的水泥固化体各种性能均满足中低放废液固化体性能要求:水泥浆流动度 130 mm;水泥固化体 28 d 抗压强度 > 7 MPa;42 d 浸出率<sup>60</sup>Co 为  $1.84 \times 10^{-4}$  cm/d、<sup>152</sup>Eu 为  $2.76 \times 10^{-5}$  cm/d(剂灰比 0.15),<sup>60</sup>Co 为  $5.47 \times 10^{-4}$  cm/d、<sup>152</sup>Eu 为  $1.55 \times 10^{-4}$  cm/d(无添加剂);总的累积浸出分数(42 d)分别为  $1.7 \times 10^{-2}$  cm(剂灰比 0.15)和  $3.5 \times 10^{-2}$  cm(无添加剂)。

**关键词:** <sup>60</sup>Co; <sup>152</sup>Eu; 水泥固化

中图分类号: TL941.111 文献标识码: A

随着国内某些放射性实验室的退役,产生的放射性废水亟待处理。目前,中低放废液的常用固化方法有3种:沥青固化、水泥固化和塑料固化。一般来说,水泥固化具有坚固、稳定、简单、经济、对放射性同位素有较好的滞留性等优点<sup>[1]</sup>,广泛应用于三废处理过程中。在80年代,对国内某后处理厂中放废液<sup>[2]</sup>、低放废水蒸残液<sup>[3]</sup>和含氚废水<sup>[4]</sup>均进行了水泥固化研究。

本工作旨在根据含<sup>60</sup>Co、<sup>152</sup>Eu放射性废液的源项分析结果进行水泥固化配方研究,以使生成的水泥固化体性能满足中低放废物固化体性能要求。

### 1 实验

#### 1.1 试剂与仪器

含<sup>60</sup>Co、<sup>152</sup>Eu放射性废液由北京有色金属研究总院提供;425#普通硅酸盐水泥,首都水泥厂生产;添加剂为斜发沸石(浙江缙云产),粒度 177~840 μm;其余试剂均为化学纯或分析纯。

收稿日期:2000-05-17;修回日期:2000-08-17

作者简介:黄卫岚(1963—),女,北京顺义人,高级实验师,核化学化工专业

水泥胶砂搅拌机,上海建材学校制造;NYL-600型压力试验机,无锡建筑材料仪器厂制造;水泥稠凝测定仪,无锡建筑材料仪器厂制造;低本底 / 测量仪,北京核仪器厂制造。

## 1.2 试验方法

1) 模拟废液配制 根据含 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{152}\text{Eu}$ 放射性废液理化分析结果,采用化学纯或分析纯试剂配制模拟废液。理化分析结果及模拟废液配方列于表1。模拟料液含盐量为23.5%, $\text{pH}=9$ ,质量浓度为1.18 g/L。

表1 放射性废液理化分析结果及模拟废液配方

Table 1 Compositions of real and simulated waste

放射性废液		模拟废液		放射性废液		模拟废液	
检测项	/g L <sup>-1</sup>	加入化合物	化/g L <sup>-1</sup>	检测项	/g L <sup>-1</sup>	加入化合物	化/g L <sup>-1</sup>
Ca	0.18	CaCl <sub>2</sub>	0.5	Cr	2.0	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5.59
Mn	0.083	KMnO <sub>4</sub>	0.24	As	0.68	NaAsO <sub>2</sub>	1.17
F <sup>-</sup>	6.5	NaF	14.37	Cl <sup>-</sup>	53	KCl	111.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12	NaNO <sub>3</sub>	16.5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	87	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	127.8
COD	3.2	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26.8				

2) 固化配方样品制备 用NaOH溶液调节模拟料液 $\text{pH}=9\sim 11$ ,按某一水灰比(0.45~0.55)和剂灰比0.15(水灰比即废液中水与水泥的质量之比,剂灰比即沸石与沸石和水泥的质量之比)将水泥和模拟废液在水泥胶砂搅拌机内混合,搅拌5 min,出料,制样。试样于24 h后脱模,在(25±5)℃下养护28 d。

3) 浸出试验 将真实废液用NaOH调节 $\text{pH}=9\sim 11$ ,按0.45水灰比与水泥混合,搅拌均匀,倒入 $\phi 30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的标准聚氯乙烯模具中,室温养护28 d(24 h后脱模、测量、称重),制成浸出试样。浸出试验按参考文献[5]进行。用尼龙网将浸出样品悬挂于750 mL的聚乙烯瓶中,浸出剂为新制备的去离子水,浸出温度(25±5)℃。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水泥浆流动度

不同水灰比的水泥浆流动度的实验结果示于图1。实验结果表明:当模拟废液浓度和剂灰比一定时,水泥浆的流动度随水灰比的增加而增大。当流动度130 mm时才满足水泥固化工艺要求;但当流动度100 mm时可采用桶内固化。

### 2.2 初凝时间

图2所示实验结果表明:模拟废液含盐量 $w=23\%\sim 24\%$ 、剂灰比为0.15时,初凝时间随水灰比的增大而延长。水灰比为0.40~0.55时,初凝时间长于1.5 h,终凝时间<24 h,满足水泥固化工艺要求。此外,添加剂对初凝时间也有一定影响。

### 2.3 泌水性

泌水性包括泌水量和泌水消失时间两个指标。当水灰比0.5时,添加沸石的水泥浆有少量泌水,但泌水在10 h内消失;当水灰比>0.5时,泌水量增加,泌水消失时间延长,并影响固化体质量。因此,水灰比不宜大于0.5。

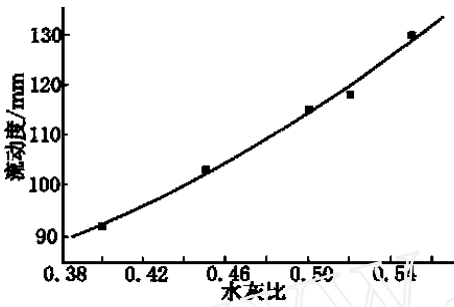


图1 流动性与水灰比关系曲线

Fig.1 A plot of fluidity against water cement ratio  
废液含盐量  $w = 23.5\%$ , 剂灰比为 0.15

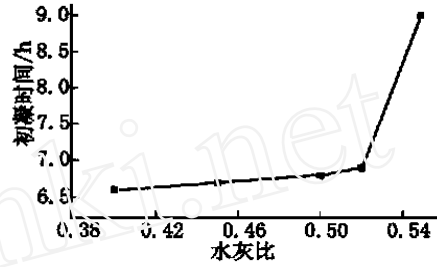


图2 初凝时间与水灰比关系曲线

g.2 The variation of setting time with water cement ratio  
废液含盐量  $w = 23.5\%$ , 剂灰比为 0.15

### 2.4 水泥固化体抗压强度

抗压强度测试方法均按参考文献[6]进行。固化体的抗压强度随水灰比变化的实验结果示于图3。由图3可见:固化体的抗压强度随水灰比增大而呈下降趋势。水灰比 0.55 时,养护 28 d 的水泥固化体抗压强度 18 MPa,满足中低放废物固化体性能要求。

### 2.5 固化体体积减容系数

水泥固化体的减容系数取决于废液的含盐量和水灰比。模拟料液固化配方实验结果示于图4。由图4可见:当废液含盐量一定时,随水灰比增大,固化体包容量增加,体积减容系数增大。对含盐量  $w = 23.5\%$  的放射性废液,水灰比为 0.475 时,固化体体积减容系数约为 0.59。

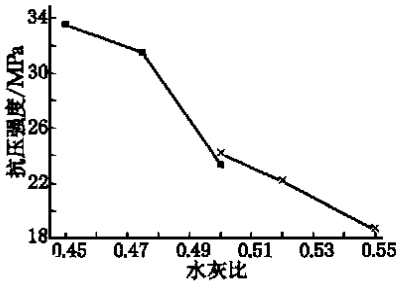


图3 抗压强度与水灰比关系曲线

Fig.3 A plot of compression strength against water cement ratio  
废液含盐量  $w = 23.5\%$   
剂灰比: —0.25; x—0.15

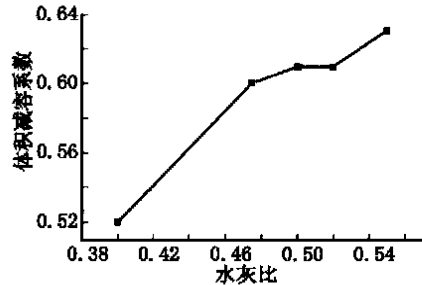


图4 体积减容系数与水灰比关系曲线

Fig.4 A plot of volume reduction factor against water cement ratio  
废液含盐量  $w = 23.5\%$

### 2.6 抗浸出性

抗浸出性是衡量固化体在转移、运输及贮存等过程中遇水侵蚀时固化体对放射性核素滞留能力的大小。用斜发沸石作添加剂和无添加剂的真实放射性废液水泥固化体的浸出实验结果示于图5和列于表2。由表2可见:斜发沸石的比表面积大、吸附能力较强,添加沸石的水泥固化体 42 d 后<sup>60</sup>Co 的浸出率约为未添加沸石的固化体浸出率的 1/3,<sup>152</sup>Eu 的浸出率约为 1/5。由图5可知:总的累积浸出分数随时间增长趋于常数,约 42 d 后,累积浸出分数已无

明显增加。沸石的添加对累积浸出分数有较大影响,添加沸石时,42 d 后总的累积浸出分数为  $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}$ , 小于无添加沸石时的  $3.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 。

2.7 配方选择与水泥固化体性能

根据上述配方实验可知:提高水灰比能够改善水泥浆的性能,减小固化体体积,但造成抗压强度降低、泌水增加、浸出率增大等不良后果。从综合性能与成本比考虑,推荐 2 个优选配方。优选配方及其固化体性能列于表 3。由表 3 可见:优选配方水泥固化体性能能够满足中低放废物固化体的技术指标。

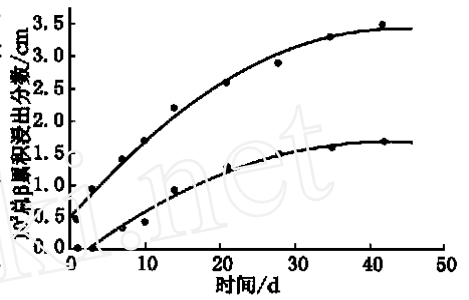


图 5 总的累积浸出分数曲线  
Fig. 5 Variation of accumulative leaching fraction with time  
——无添加剂; ——剂灰比为 0.15

表 2 浸出试验结果

Table 2 The result of leaching test

序号	样品组成	废液含盐量/ g L <sup>-1</sup>	水灰比	浸出时间/ d	10 <sup>4</sup> 浸出率/cm d <sup>-1</sup>		
					总	<sup>60</sup> Co	<sup>152</sup> Eu
1	水泥 + 真实废液	250	0.45	42	3.5	5.47	1.55
2	水泥 + 真实废液 + 沸石	250	0.45	42	1.7	1.84	0.276

表 3 推荐配方及其技术性能

Table 3 The recommended formulation

分类	项目	配方一	配方二	
工艺条件	废液含盐量 (g L <sup>-1</sup> )	240 ~ 250	240 ~ 250	
	水泥	425 型普通硅酸盐水泥	425 型普通硅酸盐水泥	
	水灰比	0.45 ~ 0.50	0.45 ~ 0.50	
	盐灰比	0.10 ~ 0.15	0.10 ~ 0.15	
	剂灰比	0	0.15	
技术指标	流动度 (mm)	100	130 (> 100)	
	初凝时间 (h)	7 ~ 8	7 ~ 10 (1.5)	
	泌水消失时间 (h)	0	< 10 (< 48)	
	比重	1.990	1.956	
	体积减容系数	0.59 ~ 0.62	0.59 ~ 0.62	
	抗压强度 (MPa)	15 ~ 20	20 ~ 30 (7 <sup>[7]</sup> )	
	第 42 天浸出率 (cm d <sup>-1</sup> )	总	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$
		<sup>60</sup> Co	$5.47 \times 10^{-4}$	$1.84 \times 10^{-4}$ ( $2 \times 10^{-3}$ [7] )
		<sup>152</sup> Eu	$1.55 \times 10^{-4}$	$2.76 \times 10^{-5}$ ( $< 4 \times 10^{-3}$ [7] )

注:括号内为固化指标

3 结论

对含 <sup>60</sup>Co  $3.8 \times 10^5 \text{ Bq/L}$ 、<sup>152</sup>Eu  $6.67 \times 10^5 \text{ Bq/L}$  的放射性废液(总放射性活度为  $2 \times 10^7 \text{ Bq}$ ) 进行配方优化实验。在研究了水灰比及添加剂对流动度、初凝时间、抗压强度和浸出性能影响的实验基础上,采用推荐配方的水泥固化体的各种性能,诸如水泥浆流动度、固化体抗压

强度、42 d 的 $^{60}\text{Co}$ 和 $^{152}\text{Eu}$ 浸出率及总 累积浸出分数等均满足中低放废物固化体性能要求。

#### 参考文献:

- [1] 欧洲原子能共同体. 核设施退役手册(1995) [M]. 北京:核科学技术情报研究所,1998. 310.
- [2] 于承泽,陈柏松,陈竹英,等. 大体积浇注水泥固化配方研究[R]. 北京:中国原子能科学研究院,1984.
- [3] 陈竹英,黄卫岚,张英杰,等. 低放废水蒸残液的水泥固化[J]. 辐射防护,1995,15(3):229~234.
- [4] 徐素珍,汪书卷,周青. 含氚废水水泥固化研究[R]. 北京:中国原子能科学研究院,1988.
- [5] GB7023-86,放射性废物固化体长期浸出试验[S].
- [6] GB177-76,水泥胶砂强度检验方法[S].
- [7] GB14569.1-93,低、中水平放射性废物固化体性能要求[S].

## Cementation of Radioactive Liquid Waste Containing $^{60}\text{Co}$ and $^{152}\text{Eu}$

HUANG Wei-lan<sup>1</sup>, XIE Wei-hong<sup>1</sup>, SONG Yong-jie<sup>1</sup>, WANG Shu-juan<sup>1</sup>,  
XU Si-kun<sup>1</sup>, SU Yue-mei<sup>2</sup>, LI Shu-lian<sup>2</sup>

- (1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-93, Beijing 102413, China;
2. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The cementation formulation and technology for radioactive liquid waste containing  $3.8 \times 10^5$  Bq/L  $^{60}\text{Co}$ ,  $6.67 \times 10^5$  Bq/L  $^{152}\text{Eu}$  and total radioactivity  $2 \times 10^7$  Bq are studied. The results show that both fluidity and setting time increase and the compression strength decreases with increasing water-cement ratio. The properties of cement waste forms of recommended formulations meet the characteristic requirements for solidified waste of low and intermediate-level liquid waste. The major properties of the cement mortar are as follows: fluidity is greater than 130 mm, compression strength in 28 d is greater than 7 MPa, and leaching rate in 42 d is  $1.84 \times 10^{-4}$  cm/d for  $^{60}\text{Co}$  and  $2.76 \times 10^{-5}$  cm/d for  $^{152}\text{Eu}$  (additive cement ratio 0.15),  $5.47 \times 10^{-4}$  cm/d for  $^{60}\text{Co}$  and  $1.55 \times 10^{-4}$  cm/d for  $^{152}\text{Eu}$  (no additive), the accumulative leaching fraction of gross in 42 d is  $1.7 \times 10^{-2}$  cm (additive cement ratio 0.15) and  $3.5 \times 10^{-2}$  cm (no additive).

**Key words:**  $^{60}\text{Co}$ ;  $^{152}\text{Eu}$ ; cementation