

# 水泥固化 Cs、U(VI) 的浸出模型研究

全明, 李玉香\*, 易发成, 肖正学, 陈雅斓

(西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

**摘要:**采用碱矿渣-粘土复合胶凝材料(AASCM)和普通硅酸盐水泥(OPC)固化模拟放射性泥浆,对固化体中 Cs<sup>+</sup>、U(VI)的浸出性能进行了研究。根据 Fick 第二定律建立并优化了预测核素浸出行为的二维衰变浸出模型。通过 MATLAB 软件编程计算,以非恒定表观扩散系数的二维衰变模型对 Cs<sup>+</sup>、U(VI)的浸出行为进行了预测。结果表明:AASCM 固化 Cs<sup>+</sup>、U(VI)的能力大于 OPC,浸出 28 d 后,AASCM 中 Cs<sup>+</sup>、U(VI)的累积浸出分数分别低于 OPC 的 1/5 和 1/2;Cs<sup>+</sup>、U(VI)浸出的表观扩散系数呈衰减趋势,当考虑表观扩散系数衰减时,二维衰变浸出模型对 OPC 固化 Cs<sup>+</sup>、U(VI)及 AASCM 固化 U(VI)的浸出行为预测较好,但对离子交换吸附作用较强的 AASCM 固化体中 Cs<sup>+</sup> 浸出行为预测较差。

**关键词:**水泥固化体;浸出行为;扩散;浸出模型

中图分类号:TL941

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2011)01-0007-07

## Leaching Model of Cs, U(VI) Immobilized in Cement

QUAN Ming, LI Yu-xiang\*, YI Fa-cheng, XIAO Zheng-xue, CHEN Ya-lan

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Alkali-activated slag-clay minerals composite cement (AASCM) and ordinary portland cement (OPC) were used to immobilize the simulated radioactive slurry. The leachabilities of Cs<sup>+</sup>, U(VI) were studied. A two-dimension decay leaching model (T-DLM) applied to predict the leaching behavior of radionuclides was established and optimized, according to Fick's second law. The leaching behaviors of Cs<sup>+</sup>, U(VI) were predicted by the T-DLM with non-constant apparent diffusion coefficient, via programmed calculation with MATLAB software. The results indicate that the capacity of AASCM immobilizing Cs<sup>+</sup>, U(VI) is better than OPC. The cumulative leaching fractions of Cs<sup>+</sup>, from AASCM are less than 1/5 and 1/2 of that from OPC, separately, after leaching for 28 d. The apparent diffusion coefficients of Cs<sup>+</sup>, U(VI) register as the attenuation trend. While considering the attenuation of apparent diffusion coefficient, the leaching behaviors of Cs<sup>+</sup>, U(VI) immobilized in OPC and U(VI) immobilized in AASCM can be predicted well by the T-DLM, but the leaching behavior of Cs<sup>+</sup> immobi-

收稿日期:2009-12-02;修回日期:2010-03-22

基金项目:国防基础科研项目资助(A3120080126);西南科技大学国防重点学科实验室重点培育项目资助(07JGZB01)

作者简介:全明(1985—),男,四川遂宁人,硕士研究生,从事放射性废物处理研究

\* 通信作者:李玉香,教授,E-mail:liyuxiang@swust.edu.cn

lized in AASCM which has stronger ion-exchange and adsorption capacity can not be predicted well.

**Key words:** cement-solidified waste form; leaching behavior; diffusion; leaching model

核电站及核燃料后处理厂运行等过程中主要产生 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $\text{U}$ 等中低放废物。此类废物的水泥固化技术以其工艺简单,无需高温,一次性投资少,二次污染小,水化产物稳定等优点而成为放射性废物固化的重要方法之一<sup>[1]</sup>。然而,水泥固化体具有多孔性。经地下水浸泡后,固化体中的核素易通过孔隙扩散至环境。因此,提高水泥固化体对核素的滞留能力,增强核素浸出的扩散阻力(如增强固化材料对核素的吸附能力,降低固化体的孔隙率等)成为水泥固化中低放废物的发展趋势。

近年来,一类集高强度、低孔隙率、较好的抗侵蚀性、较好的离子吸附性、较低的核素浸出率等优点的碱矿渣水泥体系固化材料成为研究的热点<sup>[2-5]</sup>。李玉香等<sup>[6-8]</sup>在碱矿渣水泥中加入热活化高岭土、沸石和改性凹凸棒石黏土复合了一种新型的固化材料,即碱矿渣-黏土复合胶凝材料(AASCM),其低钙硅比( $\text{Ca}/\text{Si}$ )、富铝、富钠的组成特性对放射性核素 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 具有良好的固化作用,但其对 $\text{U}(\text{VI})$ 的固化性能尚不明确。

由于 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 的安全处置期为300~500 a<sup>[9]</sup>, $\text{U}$ 则更久,因此,有必要建立预测核素长期浸出行为的数学模型。目前,国外学者<sup>[10-14]</sup>基于Fick第二定律建立了恒定扩散系数下的浸出模型。然而,核素的长期浸出过程受固化体的化学组成及其结构变化(如水化产物溶蚀、孔隙率增大等),核素与固化体的相互作用(如吸附-解吸等),以及温度、离子干扰和外力破坏等环境条件影响,致使扩散系数较难恒定,获得的预测结果与真实值的偏差通常较大。因此,对水泥固化体中核素浸出模型的优

化,以及对非恒定扩散系数的探讨具有一定的实际意义。

本文参考课题组前期研究的AASCM配方固化含 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U}(\text{VI})$ 的模拟放射性泥浆,且与普通硅酸盐水泥作比较,对固化体中 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U}(\text{VI})$ 的浸出性能进行研究,并探讨水泥固化体中核素的浸出模型。

## 1 实验

### 1.1 原材料及预处理

粒化高炉矿渣来自安徽马鞍山钢铁厂,质量系数为1.47,碱性系数为1.13,烘干后磨细至比表面积 $580\text{ m}^2/\text{kg}$ ;高岭土来自广东廉江,主要矿物为高岭石,烘干后于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧2 h,磨细至比表面积 $1\ 655\text{ m}^2/\text{kg}$ ;沸石来自新疆某地,主要矿物为斜发沸石和丝光沸石,经烘干后磨细至 $0.080\text{ mm}$ 方孔筛筛余1%;激发剂为市售水玻璃,经 $\text{NaOH}$ 调整至模数2.0;42.5等级普通硅酸盐水泥(OPC)来自重庆腾辉地维水泥厂;模拟放射性泥浆为 $\text{pH}=7\sim 8$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。主要原材料的化学组成列于表1。

### 1.2 实验方法

1) 固化体制备及养护。AASCM的配方为:矿渣、热活化高岭土、沸石质量比70:25:5,水玻璃掺量为7%(以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计),缓凝剂掺量为4%,模拟放射性泥浆掺量为25%(干基),水固比为0.3, $\text{Cs}^+$ (以 $\text{CsCl}$ 溶液加入)、 $\text{U}(\text{VI})$ (以硝酸铀酰溶液加入)分别占胶凝材料的0.4%和0.02%。OPC固化体中模拟泥浆、 $\text{Cs}^+$ 与 $\text{U}(\text{VI})$ 掺量及水固比同于AASCM,其中减水剂掺量为

表1 原材料的化学组成

Table 1 Chemical compositions of raw materials

原材料	烧失量/%	$w/\%$							
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
高炉矿渣	—	24.50	9.29	1.92	55.69	3.07	0.52	0.07	2.37
高岭土	16.10	49.03	31.11	0.91	0.04	0.23	2.25	0.03	0.04
沸石	4.26	72.59	12.17	1.45	1.45	0.61	0.98	4.26	—
OPC	—	20.20	5.28	3.52	60.96	2.78	1.19	0.23	4.79

0.2%。准确称取物料,经水泥净浆搅拌机程控搅拌后,将浆体填入  $\phi 2.3 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$  的 PVC 模具中,刮平,将样品在  $(20 \pm 1)^\circ \text{C}$ 、湿度  $> 90\%$  的密闭环境中养护 28 d。

2) 静态浸出实验。参照 GB 7023—86“放射性废物固化体长期浸出试验”,将样品用尼龙丝悬挂于装有 500 mL 蒸馏水的双层盖聚乙烯瓶中,在  $(25 \pm 5)^\circ \text{C}$  下浸出。用  $\text{HNO}_3$  调浸出液样品的 pH 至  $7.0 \pm 0.5$ ,以美国珀金埃尔默公司的 AA 700 型原子吸收光谱仪和杭州大吉光电仪器有限公司的 WGJ-III 型微量铀分析仪分别测试  $\text{Cs}^+$  和  $\text{U(VI)}$  含量。浸出结果以浸出率  $R_n$  和累积浸出分数  $P_t$  表示:

$$R_n = \frac{a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{1}{t_n} \quad (1)$$

$$P_t = \frac{\sum a_n}{A_0} \cdot \frac{V}{S} \quad (2)$$

式中: $R_n$  为第  $n$  次浸出周期中核素的浸出率,  $\text{cm/d}$ ;  $a_n$  为第  $n$  次浸出周期中浸出核素的量,  $\text{g}$ ;  $A_0$  为浸出试样中核素的初始量,  $\text{g}$ ;  $S$  为样品与浸出剂接触的几何表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$  为样品的体积,  $\text{cm}^3$ ;  $t_n$  为第  $n$  次浸出的持续时间,  $\text{d}$ ;  $P_t$  为时间  $t$  时核素的累积浸出分数,  $\text{cm}$ ;  $\sum a_n$  为前  $n$  次核素的累积浸出量,  $\text{g}$ 。

3) 孔隙率测定。将浸出 102 d 后的样品小心敲碎,于  $105^\circ \text{C}$  下充分干燥后,用美国麦克公司的 AutoPore IV 9500 压汞仪测其孔隙率。

## 2 浸出模型建立及优化

假设水泥固化体中核素的浸出主要受扩散控制,于是根据 Fick 第二定律得到核素的衰变扩散方程<sup>[12]</sup>如下:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \lambda C \quad (3)$$

式中: $C$  为固化体中核素的浓度,  $\text{Bq/cm}^3$  或  $\text{g/cm}^3$ ;  $t$  为浸出时间,  $\text{d}$ ;  $r$  为固化体径向距离,  $\text{cm}$ ;  $D$  为表观扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{d}$ ;  $\lambda$  为衰变常量,  $\text{d}^{-1}$ 。

假设:1) 核素沿固化体径向扩散,即一维浸出(图 1); 2) 固化体是均质体系; 3) 浸出剂为成分均匀的半无限介质; 4) 扩散系数恒定; 5) 核素与固化体间的相互作用可以忽略; 6) 固化体不被浸出剂侵蚀且无外力破坏。则式(3)的初始和边界条件为:

$$C(r, 0) = C_0, \quad |r| \leq R \quad (4)$$

$$C(R, t) = 0 \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (6)$$

式中: $R$  为固化体半径,  $\text{cm}$ ;  $C_0$  为固化体中核素的初始浓度,  $\text{Bq/cm}^3$  或  $\text{g/cm}^3$ 。

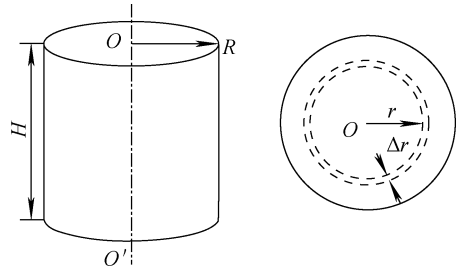


图 1 水泥固化体中核素的一维浸出模型  
Fig. 1 One-dimensional leaching model of radionuclides in cement waste forms

由式(3)和初始、边界条件解得:

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2C_0}{\alpha_n J_1(\alpha_n)} J_0\left(\frac{r}{R} \alpha_n\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{D\alpha_n^2}{R^2} + \lambda\right)t\right] \quad (7)$$

式中: $J_0$  为第 1 类零阶 Bessel 函数;  $J_1$  为第 1 类一阶 Bessel 函数;  $\alpha_n$  为  $J_0$  的正零点。

核素在水泥固化体表面的浸出通量  $F(t)$  为:

$$F(t) = -S_c D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} \quad (8)$$

式中: $S_c$  为水泥固化体的侧表面积,  $\text{cm}^2$ 。

根据  $A(t) = \int_0^t F(t) dt$  解得核素的累积浸出率如下:

$$\frac{A(t)}{A_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2 + \frac{\lambda R^2}{D}} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{D\alpha_n^2}{R^2} + \lambda\right)t\right] \right\} \quad (9)$$

式(9)为一维衰变浸出模型。其中,  $A(t)$  为浸出时间  $t$  时核素的累积浸出量,  $\text{Bq}$  或  $\text{g}$ ;  $A_0 = C_0 V$ , 为固化体中核素的初始量,  $\text{Bq}$  或  $\text{g}$ ;  $V$  为固化体体积,  $\text{cm}^3$ 。

根据前面假设,水泥固化体在径向和轴向具有相同的扩散浸出能力,于是式(9)优化为:

$$\frac{A(t)}{A_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ 4 \left( 1 + \frac{R}{H} \right) / \left( \alpha_n^2 + \frac{\lambda R^2}{D} \right) \right] \cdot$$

$$\left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{D\alpha_n^2}{R^2} + \lambda \right) t \right] \right\} \quad (10)$$

式(10)为二维衰变浸出模型。其中,  $H$  为水泥固化体的高度, cm。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$ 的浸出性能

浸出剂中  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  第 42 d 的浸出率列于表 2, 整个浸出过程的累积浸出分数示于图 2, 固化体在浸出剂中浸出 102 d 后的孔隙率及孔径分布列于表 3, 由此得出以下结果。

表 2  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  第 42 d 的浸出率  
Table 2 Leaching rates of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{U(VI)}$   
on the 42nd day

固化体	$R_a(\text{Cs}^+)/(\text{cm} \cdot \text{d}^{-1})$	$R_a(\text{U(VI)})/(\text{cm} \cdot \text{d}^{-1})$
AASCM	$5.98 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-6}$
OPC	$7.48 \times 10^{-4}$	$4.88 \times 10^{-6}$

1) AASCM 和 OPC 固化体中  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  第 42 d 的浸出率均满足 GB 14569.1—93“低、中水平放射性废物固化体性能要求——水泥固化体”, 其中, AASCM 固化体中  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  的浸出率较 OPC 小。浸出 28 d 后, AASCM 中  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  的累积浸出分数分别低于 OPC 的 1/5 和 1/2。

由表 3 可知, AASCM 固化体的孔隙率低于 OPC。其中, AASCM 固化体小于 10.5 nm 的孔占总孔隙的 80% 以上, 接近 OPC 的 2 倍。此外, AASCM 具有低 Ca/Si 组成, 掺入热活化高岭土后可以使  $\text{Al}^{3+}$  置换  $\text{Si}^{4+}$ , 存在活性吸附中心, C—S—H 凝胶表面形成的富 Si 层 ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) 带有表面负电荷, 掺入的沸石亦具有较好的阳离子吸附性<sup>[8,15-16]</sup>。而 OPC 的水化

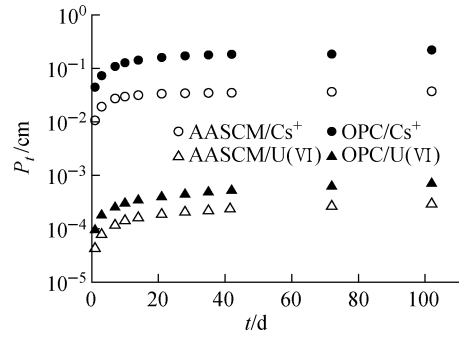


图 2  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  的累积浸出分数  
Fig. 2  $P_i$  of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{U(VI)}$

产物吸附  $\text{Cs}^+$  的能力很差, 甚至可忽略<sup>[17]</sup>。因此, AASCM 较低的孔隙率和较强的阳离子吸附能力是稳定固化  $\text{Cs}^+$  的主要原因。然而, 在高碱度环境下,  $\text{U(VI)}$  以氢氧合铀酰络离子(如  $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  等)存在<sup>[18-20]</sup>, 致使 AASCM 和 OPC 固化体吸附  $\text{U(VI)}$  的能力较弱, 且被吸附的  $\text{U(VI)}$  易脱附。相比之下, 具有高 Ca/Si 组成的 OPC 固化体孔中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较高, C—S—H 凝胶易吸附  $\text{Ca}^{2+}$  而发生硅烷醇基团络合 ( $\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$ )<sup>[16,21-22]</sup>, 使 C—S—H 凝胶带有一定的表面正电荷, 从而吸附氢氧合铀酰络离子的能力较 AASCM 强。但从实验结果看, AASCM 滞留  $\text{U(VI)}$  的能力较 OPC 强。由于  $\text{UO}_2^{2+}$  的离子半径极大 (0.320 nm)<sup>[19]</sup>, 氢氧合铀酰络离子的半径则更大, 因此, 低孔隙率的固化体中  $\text{U(VI)}$  的扩散阻力较大, 使得 AASCM 固化体中  $\text{U(VI)}$  的累积浸出分数低于 OPC。

2) 浸出 1~21 d 时, 两种固化体中  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{U(VI)}$  浸出较快, 之后浸出速率迅速减小且逐渐稳定, 累积浸出分数增长的幅度减小。一些

表 3 固化体在蒸馏水中浸出 102 d 后的孔隙率及孔径分布

Table 3 Porosities and pore size distributions of waste forms leaching in leachant for 102 d

样品编号	孔径分布(体积百分数)/%					总孔隙率/%
	<5.5 nm	5.5~10.5 nm	10.5~20.1 nm	20.1~100 nm	>100 nm	
AASCM-0	61.67	22.19	8.29	0	7.85	18.21
AASCM	46.33	39.99	6.25	0	7.43	22.88
OPC-0	17.05	27.20	22.00	24.68	9.07	27.68
OPC	17.54	28.03	20.97	24.77	8.69	29.47

注: AASCM-0 和 OPC-0 为未浸出样品, 且在 20 °C、相对湿度 >90% 的条件下养护至浸出周期结束

学者认为这归因于表面溶解和扩散机制<sup>[11-23]</sup>。实际上,水泥固化体近表层核素浸出的自由迁移程较小,早期表面溶解较快。随着时间的延长,近表层核素浓度降低,固化体内部的核素通过孔隙以液-液扩散的方式浸出。由于核素浸出的自由迁移程较大,扩散阻力较大,因此后期浸出缓慢。对于U(VI),水泥固化体中铀硅酸盐矿物等的逐渐形成也是导致这一现象发生的原因<sup>[24]</sup>。

### 3.2 表观扩散系数

水泥固化体为可接受的半无限介质,因此,根据Fick第二定律的半无限大模型得到核素的累积浸出分数 $P_t$ <sup>[12,25]</sup>:

$$P_t = 2 \sqrt{Dt/\pi} \quad (11)$$

式中: $t$ 为累积浸出时间,d。

于是,有:

$$D = \pi m^2/4 \quad (12)$$

$m$ 满足:

$$P_t = mt^{1/2} \quad (13)$$

式(11)变形可得等效表观扩散系数 $D_{ef}$ 如下:

$$D_{ef} = \pi P_t^2/4t \quad (14)$$

将 $Cs^+$ 、U(VI)的 $P_t$ 对 $t^{1/2}$ 作图(图3),结果表明,浸出早期,式(13)拟合的相关性较好,初始表观扩散系数 $D_0$ 可近似恒定,从而根据式(12)计算出 $D_0$ 列于表4。整个浸出过程中, $Cs^+$ 、U(VI)的表观扩散系数呈衰减变化,这可

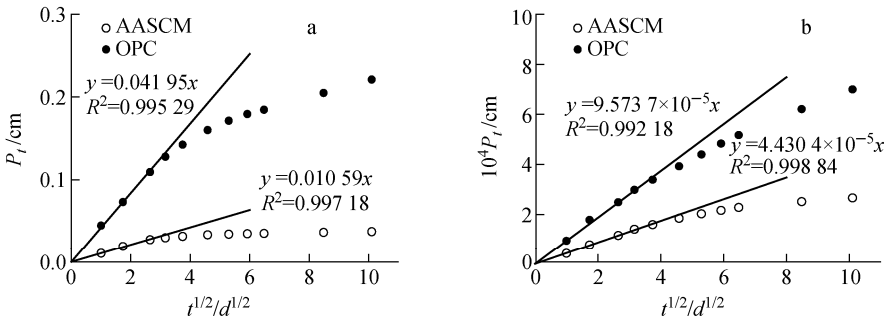


图3  $Cs^+$  (a)、U(VI) (b)的累积浸出分数与 $t^{1/2}$ 的关系

Fig. 3  $P_t$  of  $Cs^+$  (a) and U(VI) (b) vs.  $t^{1/2}$

从 $D_{ef}$ 与 $t$ 的关系(图4)看出。因此,参照Tang等<sup>[26]</sup>提出的混凝土中氯离子浸出衰减经验公式,本文将核素离子表观扩散系数表示为:

$$D(t) = D_0 [t_0 / (t + t_0)]^\eta \quad (15)$$

式中: $t_0$ 为水泥固化体水化程度趋于成熟的养护龄期,此处假定为28 d; $t$ 为水泥固化体的浸出时间,d; $\eta$ 为扩散衰减因子( $0 \leq \eta \leq 1$ ),无量纲。

表4 初始表观扩散系数

Table 4 Initial apparent diffusion coefficient

固化体	$D_0(Cs^+)/(\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$	$D_0(\text{U(VI)})/(\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$
AACSM	$8.81 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-9}$
OPC	$1.38 \times 10^{-32}$	$7.19 \times 10^{-9}$

### 3.3 浸出预测

采用MATLAB软件对式(10)和式(15)编程,结合表4中 $D_0$ 进行计算。 $\eta$ 通过尝试误差

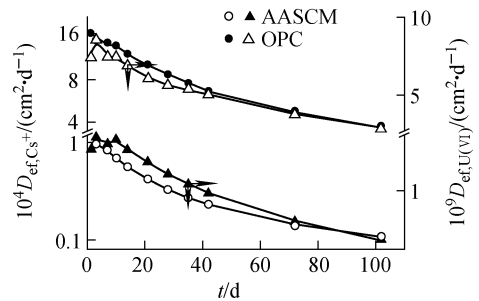


图4 等效表观扩散系数与 $t$ 的关系

Fig. 4  $D_{ef}$  of  $Cs^+$ , U(VI) vs.  $t$

法确定,使得计算值与实验值的标准偏差 $\sigma$ 最小。其中, $\sigma$ 按如下计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x'_1 - x_1)^2 + (x'_3 - x_3)^2 + \dots + (x'_n - x_n)^2}{n}} \quad (16)$$

式中: $x_i$ 和 $x'_i$ 分别为浸出 $t$ 时的实验值和计算值; $n$ 为实验值个数。

固化体中  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  浸出的计算值与实验值对比示于图 5,  $\eta$  列于表 5, 102 d 的累积浸出分数预测结果列于表 6。结果表明, OPC 固化  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  和 AASCM 固化  $U(VI)$  的计算值与实验值符合较好, 浸出 102 d 时累积浸出分数的相对偏差((计算值-实验值)/实验值 $\times 100\%$ )为 1% 左右; AASCM 固化  $Cs^+$  的相对偏差较大, 102 d 的相对偏差为 30.68%, 且有增大的趋势。由于 OPC 固化体吸附  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  及 AASCM 吸附  $U(VI)$  的能力较弱, 扩散过程受脱附的影响不大, 因此, 二维衰变浸出模型对其浸出行为预测较好。然而, AASCM 固化体对  $Cs^+$  有较强的吸附和离子交换能力。即使其孔溶液中  $Cs^+$  浓度很低时, 被吸附的  $Cs^+$  也较难脱附, 扩散过程受脱附过程的影响较大, 因此预测较差。可见, 二维衰变浸出模型适用于实验室条件下吸附和离子交换能力较弱的固化体中核素的短期浸

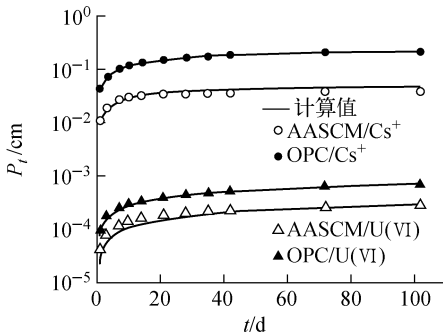


图 5  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  计算值与实验值对比

Fig. 5 Comparison between calculated and experimental values of  $Cs^+$ ,  $U(VI)$

表 5 扩散衰减因子

Table 5 Attenuation factors of diffusion

固化体	$\eta(Cs^+)$	$\eta(U(VI))$
AASCM	1.00	0.46
OPC	0.73	0.38

表 6 102 d 的累积浸出分数预测结果

Table 6 Predicted results of  $P_t$  till 102 d

固化体	计算的 $P_t/cm$		相对偏差/%	
	$Cs^+$	$U(VI)$	$Cs^+$	$U(VI)$
AASCM	$4.87 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^{-4}$	30.68	-0.16
OPC	$2.21 \times 10^{-1}$	$7.12 \times 10^{-4}$	1.13	1.42

出预测。对于真实固化体, 长期浸出行为的预测模型必须考虑核素与固化体之间的相互作用(如固化体对  $Cs^+$  的吸附和离子交换作用,  $U(VI)$  与固化体的表面络合作用等), 以及处置库中水-力-热-化学的耦合作用, 这是今后研究工作的重点和难点。

## 4 结论

1) 实验条件下, AASCM 固化  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  的能力大于 OPC, 浸出 28 d 后 AASCM 中  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  的累积浸出分数分别低于 OPC 的 1/5 和 1/2。

2) 固化体中  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  的表观扩散系数呈衰减趋势, 其中初始表观扩散系数近似恒定。

3) 核素浸出模型与核素的性质、固化基材的性质等因素有关。根据扩散机制建立的二维衰变浸出模型对 OPC 固化  $Cs^+$ 、 $U(VI)$  及 AASCM 固化  $U(VI)$  的浸出行为预测较好, 但对离子交换吸附作用较强的 AASCM 固化体中  $Cs^+$  浸出行为预测较差。

## 参考文献:

- [1] GLASSER F P. Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement[J]. Cem Conc Res, 1992, 22: 201-209.
- [2] WU Xuequan, YAN Sheng, SHEN Xiaodong, et al. Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms[J]. Cem Conc Res, 1991, 12(1): 16-20.
- [3] SHEN Xiaodong, YAN Sheng, WU Xuequan, et al. Immobilization of simulated high level waste into AASC waste form [J]. Cem Conc Res, 1994, 24: 133-138.
- [4] QIAN Guangren, LI Yuxiang, YI Facheng, et al. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 289-300.
- [5] SHI Caijun, FERNANDEZ-JIMENEZ A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 137: 1 656-1 663.
- [6] 李玉香, 钱光人, 易发成, 等. 放射性废物固化材料——富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料的研究

- [J]. 核科学与工程, 1999, 19(4): 379-384.
- LI Yuxiang, QIAN Guangren, YI Facheng, et al. Study on rich alumina alkali-activated slag clay minerals cementitious materials for immobilization of radioactive waste[J]. Chin J Nucl Sci Eng, 1999, 19(4): 379-384(in Chinese).
- [7] 李玉香, 傅依备, 易发成, 等. 碱矿渣-黏土复合水泥固化模拟放射性泥浆的可行性研究[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(4): 311-317.
- LI Yuxiang, FU Yibei, YI Facheng, et al. Feasibility of immobilizing simulated radioactive slurry based on alkali-activated slag-clay minerals composite cement[J]. At Energy Sci Technol, 2005, 39(4): 311-317 (in Chinese).
- [8] 李玉香. 碱矿渣-粘土复合胶凝材料固化 Sr、Cs 的机理与性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.
- [9] 陈式, 马明燮. 中低水平放射性废物的安全处置[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 27.
- [10] EL-KAMASH A M, EL-DAKROURY A M, ALY H F. Leaching kinetics of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  radionuclides fixed in cement and cement-based materials[J]. Cem Conc Res, 2002, 32: 1 797-1 803.
- [11] EL-KAMASH A M, EL-NAGGAR M R, EL-DESSOUKY M I. Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 310-316.
- [12] RAHMAN A R O, ZAKI A A, EL-KAMASH A M. Modeling the long-term leaching behavior of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , and  $^{152,154}\text{Eu}$  radionuclides from cement-clay matrices[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145: 372-380.
- [13] SANCHEZ F, MASSRY I W, EIGHMY T, et al. Multi-regime transport model for leaching behavior of heterogeneous porous materials [J]. Waste Management, 2003, 23: 219-224.
- [14] GODBEE H W, JOY D S. Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment: Part I. Background and theory. ORNL-TM-4333[R]. Oak Ridge: ORNL, 1974.
- [15] KOMARNENI S, ROY D M, ROY R. Al-substituted tobermorite: Shows cation exchange[J]. Cem Conc Res, 1982, 12: 773-780.
- [16] ELAKNESWARAN Y, NAWA T, KURUMISAWA K. Zeta potential study of paste blends with slag[J]. Cem Conc Comp, 2009, 31: 72-76.
- [17] CRAWFORD R W, MCCULLOCH C, ANGUS M, et al. Intrinsic sorption potential of cement components for  $^{134}\text{Cs}$ [J]. Cem Conc Res, 1984, 14: 595-599.
- [18] NGUYEN-TRUNG C, PALMER D A, BEGUN G M, et al. Aqueous uranyl complexes: 1. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl(VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25 °C and 0.1 MPa [J]. Journal of Solution Chemistry, 2000, 29(2): 101-129.
- [19] 史维浚. 铀水文地球化学原理[M]. 北京: 原子能出版社, 1990: 70-74.
- [20] ROBERT F J, RODNEY E C. The corrosion of uraninite under oxidizing conditions[J]. J Nucl Mater, 1992, 190(1): 133-156.
- [21] VIALIS-TERRISSE H, NONAT A, PETIT J C. Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations [J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 244: 58-65.
- [22] POINTEAU I, REILLER P, MACE N, et al. Measurement and modeling of the surface potential evaluation of hydrated cement pastes as a function of degradation[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 300: 33-44.
- [23] PLECAS I B. Effect of curing time on the fraction of  $^{137}\text{Cs}$  from cement matrix[J]. Annals of Nuclear Energy, 2003, 30: 1 587-1 590.
- [24] WELLMAN D M, MATTIGOD S V, AREY B W, et al. Experimental limitations regarding the formation and characterization of uranium-mineral phases in concrete waste forms[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37: 151-160.
- [25] 放射性废物的水泥固化[M]. 王锡琳, 等译. 北京: 原子能出版社, 1982: 319.
- [26] TANG L, NILSSON L O. Chloride diffusivity in high strength concrete at different ages[J]. Nordic Concrete Research, 1992, 11(1): 162-171.