

文章编号: 0258-0926(2015)06-0,171-04; doi: 10.13832/j.jnpe.2015.06.0171

放射性蒸残液水泥固化配方研究

姜毅^{1,2}, 余刃¹

1. 海军工程大学, 武汉, 430034; 2. 中国人民解放军 92375 部队, 山东青岛, 266000

摘要: 以某设施内放射性废液蒸发处理后产生的蒸残液为源项, 对其水泥固化配方进行试验研究。首先检验分析其源项 pH 值、电导率、含盐量、化学成份、放射性核素和总 β 的活度浓度等特性, 并分别利用冷、热试剂, 按照不同配比制作固化样品。在此基础上, 对样品的抗压强度、抗冲击性、抗浸泡、抗冻融性及游离液、核素浸出率等 7 项性能参数进行试验检验。根据试验数据分析结果, 筛选确定水泥和蒸残液的最佳配比为 0.5。按照确定的配方开展蒸残液水泥固化工程验证结果表明, 固化体各项性能参数满足国家标准要求。

关键词: 放射性废物; 蒸残液; 配方实验

中图分类号: TL941 文献标志码: A

Research on Proportion for Radioactive Concentrate Liquid Waste Cementation

Jiang Yi^{1,2}, Yu Ren¹

1. Navy University of Engineering, Wuhan, 430034, China; 2. Chinese People Liberation Army, Unit 92375, Qingdao, Shandong, 266000, China

Abstract: The cement solidification formula is researched for the concentrated liquid, which comes from the evaporation process of some low radioactive liquid waste. In the first, the characteristics of the source terms, such as pH, conductivity, chemistry composition, salt contamination, nuclear species and generational β activity concentration, are inspected and analyzed. And then, the solidified samples are made using the conventional and radioactive reagent separately. Secondly, seven technical parameters such as resist pressure strength, shock strength, resist infusion strength, resist frozen and melt strength, dissociated liquid volume and nuclear species infusion ratio are tested one by one. The experimental data is analyzed and the optimum ratio of the cement and the concentrated liquid is determined as 0.5. At last, the concentrated liquid cement solidified engineering survey is developed according to the formula mentioned above. The study results indicate that the performances of the solidification body satisfy the national criteria. The cement solidification formula could regard as the reference for the concentrated liquid cement solidified.

Key words: Radioactive waste, Concentrate liquid, Experimentation of cement solidification proportion

0 概述

水泥固化是较成熟的低、中放水平放射性废物处理技术。具有工艺简单、一次性投资少、性价比高等优点。其基本原理是将水泥、蒸残液和添加剂按一定比例添加混合, 在常温下发生一系列的水化反应形成“溶胶”的胶状分散物质, 溶

胶又聚结成凝胶, 生成结晶而逐步沉淀, 经过约 28 d 后最终硬化成废物固化体; 废物中的放射性核素随之被包容在硬化的水泥块中。GB 14569.1-2011《低、中水平放射性废物固化体性能要求》明确规定了低、中放水平放射性废物水泥固化体的性能要求和检验方法。为保证放射性

收稿日期: 2015-02-01; 修回日期: 2015-08-15

作者简介: 姜毅(1970—), 男, 工程师, 现主要从事放射性放射性废物管理

蒸残液固化整备后产生的固化体满足国标的性能要求,对某设施内放射性废液蒸发处理后形成的蒸残液开展配方研究,得出最佳的配比关系,为放射性废物处理设施内蒸残液进行水泥固化提供了基本遵循原则。

1 配方研究

整个配方研究过程分为源项分析、冷配方实验、热配方实验和工程验证4个阶段:源项分析内容为取样分析pH值、电导率、含盐量、总固体、主要化学成份、主要放射性核素和总 β 的活度浓度;冷配方实验是采用非放射性的模拟蒸残液按照不同的水灰比进行固化体样品制备、养护,并进行机械性能、抗冻融、 γ 辐照等试验;

热配方实验是从冷配方实验结果中优选几组水灰比,采用真实放射性蒸残液进行固化样品制备、养护,然后分别进行机械性能、抗冻融、 γ 辐照、抗水性等试验,优选出最佳的水灰比;工程验证内容包括固化线桶内取样分析、固化体解剖等,达到进一步确定产品性能的目的。

2 源项分析

蒸残液的放射性活度浓度、总固体含量、pH值等对水泥固化体的性能均有影响。为准确把握蒸残液性质,为后续实验提供依据,有必要对源项全面分析。蒸残液分析项目包括:pH值、电导率、含盐量、总固体、主要化学成份、主要放射性核素和总 β 的活度浓度;取样分析数据如表1。按照GB 9133-1995《放射性废物分类》关于放射性废物的分类标准划分,表1中的放射性核素 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 活度浓度 4×10^6 Bq/L,属于低放射性废物, ^{60}Co 是 ^{59}Co 受中子辐照后的活化产物; ^{137}Cs 是管道等结构材料中的微量铀辐照后裂变产生的。

表1 蒸残液的放化分析数据表
Table 1 Radiochemical Analysis Data for Decontamination Concentrate

参数名称	数值	
pH	7.69	
β 放射性/Bq·L ⁻¹	2.46×10^5	
主要核素活度浓度/Bq·L ⁻¹	^{137}Cs	4.32×10^4
	^{60}Co	2.25×10^5
含盐量/mg·L ⁻¹	1.27×10^5	
总固含量/mg·L ⁻¹	1.47×10^5	

3 配方实验

3.1 样品制备

采用42.5号普通硅酸盐水泥,根据GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》的规定,按照配方要求进行水泥砂浆配制,在搅拌机中搅拌均匀,分别用水泥胶砂流动度仪和维卡仪测定其流动度、凝结时间后装入 $\phi 50$ mm \times 50 mm的样品盒,标明编号,放入水泥混凝土标准养护箱中养护。样品编号原则为蒸残液配方试验样品编为Z,每组配比样品依次编为ZA(模拟液/水泥为0.45)、ZB(模拟液/水泥为0.47)、ZC(模拟液/水泥为0.5)。每种配比关系共4个平行样品,依次编为1、2、3、4。

3.2 性能试验

(1) 抗压强度试验:根据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》标准规定,试验样品在密闭条件下、温度为 25 ± 5 、不受阳光直接照射的室内环境中养护28 d后进行测试,抗压强度不小于7 MPa为达标。

(2) 抗冲击性试验:试验样品养护28 d后,将样品从9 m高处竖直自由下落到混凝土地面上不应有明显的破碎为达标。

(3) 抗浸泡性试验:试验样品养护28 d后,将试验样品放入从水井中直接抽取的井水中,水面没过样品约5 cm高,在 25 ± 5 条件下浸泡90 d。要求试验后的样品不发生破碎,抗压强度测试其强度损失不超过25%。

(4) 抗冻融性试验:试验样品养护28 d后,将样品装入密闭的塑料袋中,在 $-20\sim -15$ 温度下保持3 h后放入 $15\sim 20$ 的水槽中融解4 h要求抗压强度损失不超过25%。

(5) 抗 γ 辐照性能试验:试验样品养护28 d后,封装在玻璃管中,放入专门的 ^{60}Co 辐射源辐照孔道内照射(辐照剂量率应低于 2×10^3 Gy/h),直至试样累积吸收剂量达到相应比活度水泥固化体所可能受到的累积吸收剂量时取出样品,要求抗压强度损失不超过25%。GB14569.1-2011规定,当水泥固化体在300 a内累计吸收剂量小于 1×10^4 Gy时,可不进行本项试验。

(6) 游离液体试验:试验的水泥固化体样品尺寸为 $\phi 800$ mm \times 750 mm,每个配方做4组平行样。样品养护7 d后,直观检查水泥固化体样品,

表面应无游离液体；在盛装水泥固化体的容器底部钻取 6.5 cm² 的小孔，观察小孔处应无游离液体流出或滴落，2 个条件均满足时为达标。

(7) 核素浸出试验：采用真实蒸残液按照配方进行样品制备，样品制备好后，测量固化块的直径、高度，计算表面积、体积，并根据配比关系和相关源项数据计算固化体中所包容的放射性活度。采用去离子水作为浸出剂，加入的浸出剂体积应当满足：浸出剂体积/样品几何面积约为 10 ~ 15 cm。

在开始浸出试验的第 1、3、7、10、14、21、28、35、42 d 后更换浸出剂。按照 GB 7023-1986 《放射性废物固化体长期浸出试验》规定，测定浸出液的 pH 值和电导率；对浸出液样品取样分析、测试其中所含的放射性核素及活度浓度；计算水泥固化试块中各放射性核素的长期浸出率。

水泥固化块试样放射性浸出率计算公式为：

$$R_n^i = \frac{a_n^i / A_0^i}{F / (V \cdot t_n)} \quad (1)$$

式中， R_n^i 表示在第 n 周期中第 i 组分的浸出率，cm/d； a_n^i 表示在第 n 周期中浸出的第 i 组分的活度，Bq； A_0^i 表示在浸出试验样品中第 i 组分的初始活度，Bq； F 表示样品与去离子水接触的几何表面积，cm²； V 表示样品的体积，cm³； t_n 表示在第 n 浸出周期的持续天数，d； t 表示累计的浸出天数 $t = \sum t_n$ ，d。

水泥固化体试样在 25 的去离子水中浸出，第 42 d 核素的浸出率应分别低于下列限值：⁶⁰Co 的浸出率 2×10^{-3} cm/d；¹³⁷Cs 的浸出率 4×10^{-3} cm/d；对其他 β 、 γ 放射性核素（不包括 ³H），其浸出率应低于 4×10^{-3} cm/d。

4 性能试验数据分析

采用 3.2 小节中试验方法对模拟蒸残液进行样品性能试验，得到各配比关系样品的试验数据，并对其各项性能指标进行验证，最终筛选出符合要求的 2 组样品性能优良的固化配比关系，并按照该 2 种配比关系进行热配方实验。

4.1 流动度及凝结时间试验

试验样品进行流动度及凝结时间测量数据见表 2。

表 2 流动度及凝结时间试验数据
Table 2 Fluidity and Coagulating Time of Cement Test Data

配比组号	流动度/mm	凝结时间/min	
		初凝	终凝
ZA	> 220	465	640
ZB	> 220	530	725
ZC	> 220	545	750

4.2 抗压强度试验数据分析

固化样品抗压强度均约 40 MPa，远大于 7 MPa，3 组样品均符合标准验证要求。

4.3 抗冲击性试验数据分析

对 3 组试验样品进行抗冲击性试验，其中 ZA 试验样品经跌落后有 2 个样品破碎，不符合标准要求；配方为 ZB、ZC 样品符合验证要求。

4.4 抗浸泡性试验数据分析

浸泡到期后均完好，外观无明显的裂缝或龟裂，其抗压强度经测试无明显损失，均为 40 MPa 左右，符合标准要求。

4.5 抗冻融性试验数据分析

试验样品经冻融试验后均完好，外观无明显的裂缝或龟裂，其抗压强度经测试无明显损失，均为 40 MPa 左右，符合标准要求。

4.6 γ 辐照性能试验数据分析

使用国际上通用的屏蔽计算程序 QAD-CG 对水泥固化体 300 a 累计吸收剂量进行计算。该蒸残液水泥固化体 300 a 累计吸收剂量远低于 1.0×10^4 Gy 限值，不需要对水泥固化体进行耐 γ 辐照试验。

4.7 游离液体试验数据分析

经过以上验证试验筛选合格的配方为 ZB、ZC，用这 2 种配方进行游离液体试验。试验样品养护 7 d 后，表面无游离液体，在盛装水泥固化体的容器底部钻取不小于 6.5 cm² 的小孔，小孔处也无游离液体流出或滴落，全部符合标准要求。

4.8 核素浸出试验数据分析

按照冷配方筛选的 ZB、ZC 两种配比关系，采用真实蒸残液制备试验样品，经过抗压强度、抗冲击性能等 7 项性能试验，均满足标准 GB14569.1-2011 要求。

上述性能试验完成后，进行核素浸出试验。采用真实蒸残液按照配方比进行浸出试验第 10 d，按照式 (1) 计算结果为：ZB、ZC 两种配比

的 4 个平行样品的 ^{60}Co 浸出率为 4.51×10^{-4} cm/d~ 8.26×10^{-4} cm/d, ^{137}Cs 浸出率为 2.03×10^{-3} cm/d~ 5.17×10^{-3} cm/d。试验结果表明配方 ZB、ZC 满足 GB 14569.1-2011 规定的要求。

综合以上固化体性能实验数据及各项性能验证结果,按照蒸残液的 2 组配比关系 ZB (蒸残液/水泥=0.47)、ZC (蒸残液/水泥=0.5) 制成的水泥固化体各项性能指标均满足 GB 14569.1-2011 标准规定的要求。根据 GB 14500-2002《放射性废物管理规定》要求,“废物固化应采用固化产品安全性能好,废物包容量大、减容效果好、操作与维修简单和安全的固化配方、固化工艺与设备”,因此确定固化包容量相对较大的 ZC 作为对蒸残液水泥固化配方进行应用。

5 工程验证

为确保固化产品质量,在废物水泥固化线生产第一桶蒸残液固化体时,蒸残液严格按照实验筛选出的最佳蒸残液与水泥的配比关系(蒸残液/水泥=0.5),经过 4~5 次下料搅拌均匀后,在固化桶内取样再分别制备 $\Phi 50$ mm \times 50 mm、 $\Phi 80$ mm \times 750 mm 的固化体样品,养护完成后重复上

述性能试验。经验证,固化样品均符合标准要求。另外,在第一桶(200 L)固化完成后封盖,经养护并养护 7 d 后吊出,用钢锯锯开固化桶观察整个固化体表面,检查上部和底端是否存在游离液体,侧壁是否存在搅拌不均匀,固化体是否出现裂缝或龟裂等现象。经验证,采用该配方(蒸残液/水泥=0.5)生产的固化体均匀密实,未发现游离液体,未出现裂缝或龟裂现象。

6 结束语

通过源项分析、冷配方实验、热配方实验和工程验证 4 个环节的反复试验验证,筛选出了蒸残液最佳水泥和蒸残液配比关系(蒸残液/水泥:0.5),按照该比例固化整备形成的固化体各项性能指标满足国家标准要求,成功确定了该批次蒸残液固化配方,目前按照该固化配方已实施蒸残液固化体的批量生产,实践证明该项研究的试验程序和实验方法合理可行,研究结果准确可信,具有一定的借鉴意义。

(责任编辑:刘君)