

复合胶凝材料 固化锶铯的作用机理

易发成 李玉香 王玉平 著



科学出版社

复合胶凝材料固化镅铯的作用机理

易发成 李玉香 王玉平 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是有关碱矿渣-黏土复合胶凝材料对放射性核素铯钡的固化作用及其机理的系统研究成果专著。系统介绍了作者近十年来对基于碱矿渣-黏土复合胶凝材料基材吸附核素的性能、碱矿渣-黏土复合胶凝材料配方设计及其固化铯钡的机理等的研究成果。全书共七章,主要包括:放射性核素铯钡固化的研究现状与研究背景;固化基材——黏土等矿物材料对铯钡的吸附性能;矿物材料的谱学及稳定性研究;碱矿渣-黏土复合胶凝材料的组成设计;碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化铯钡的机理研究;碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化模拟放射性泥浆的可行性及固化体的性能研究;热力学分析。重点介绍了黏土等矿物材料对铯钡的吸附性能、吸附机理及在不同条件下的稳定性,碱矿渣-黏土复合胶凝材料的设计、固化性能评价与固化模型。

本书是一部研究成果专著,也是一部系统介绍碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化铯钡的研究理论、方法和思路及其有关研究动态的专著,可供从事放射性废物处理与处置的广大科技和管理工作人员参考,也可作为有关高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

复合胶凝材料固化铯钡的作用机理/易发成,李玉香,王玉平著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-032620-1

I. ①复… II. ①易… ②李… ③王… III. ①复合材料:胶凝材料-应用-铯-固体废物-放射性废物处理-固化处理②复合材料:胶凝材料-应用-钡-固体废物-放射性废物处理-固化处理 IV. ①TL941

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 217564 号

责任编辑:杨 震 刘 冉/ 责任校对:林青梅
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张: 14 3/4

字数: 295 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着核科学的发展,核技术不仅在国防工业得到了广泛的应用,而且已深入到工业、农业、医学等与人们生活息息相关的各个领域,极大地促进了世界各国的经济建设。核技术和核能在造福人类的同时也产生了许多放射性废物。其中,高放废物含有放射性强、发热量大、毒性大、半衰期长的核素,必须与人类生存环境长期、可靠地隔离。这些放射性废物若不加以安全处置,将会对人类社会、自然环境产生巨大的破坏作用,其影响可长达数百年至数万年,甚至更长的时间。如何安全永久地处置放射性废物,使其不泄漏到生物圈中去,已不再是一个单纯的科学技术难题,而是国际性的政治和社会问题。因此,对放射性废物的水泥基固化材料及固化机理的研究具有十分重要的意义。

我们在大量查阅国内外关于固化放射性核素的方法和材料的基础上,针对目前使用最广泛的水泥固化材料存在的不足,在国家自然科学基金(项目编号:10376028)、四川省科技厅、四川省教育厅相关科研基金及西南科技大学科研基金等资助下,采用国际上胶凝材料的研究热点——碱激发胶凝材料体系,通过对该体系主要水化产物 C-S-H 凝胶进行富铝改性设计,并与优化改性后的黏土等矿物材料复合,研制出用于吸附含铯锶的放射性废物的高吸附性碱矿渣-黏土复合胶凝材料。同时,利用热力学和结构化学理论,采用计算机数值模拟手段,分析和评价了影响核素吸附迁移的条件和参数,优化集成了具有强滞留性的新型固化材料,并系统研究了放射性核素与固化材料的作用机理。

本书对于人们进一步认识和研究放射性核素与固化材料的作用机理具有重大的理论意义,所建立的热力学模型及应用程序在这类研究中也有一定的作用,但有关固化材料的工程应用还有待进一步的研究。

本书共七章,第 1~3 章由易发成教授编写,第 4~6 章由李玉香教授编写,第 7 章由王玉平教授编写,最后由易发成教授负责统稿。

中国工程物理研究院傅依备院士、张东研究员、石正坤研究员等对研究项目的实施和本书的编写给予了悉心的指导,中国工程物理研究院核物理与化学研究所在测试和实验中给予了大力支持,西南科技大学杨剑教授、李虎杰教授、唐蓉老师、陈雅兰老师、王哲老师及金承黎、王金明、侯丽、周佳荣等学生在研究与测试分析中做了大量工作,西南科技大学测试中心在测试分析工作中亦给予了大力帮助。在此,作者表示衷心的感谢!

作 者

2011 年 7 月 20 日

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 放射性核素锶铯固化的研究现状	1
1.2.1 天然矿物用作核废弃物处置回填材料的研究	2
1.2.2 放射性废物的固化方法及固化材料的研究	3
1.3 非平衡态热力学及其应用	8
1.3.1 非平衡态热力学的发展	8
1.3.2 非平衡态热力学的应用	9
1.4 非平衡态热力学在核素迁移问题中的应用前景	10
1.5 综合与评述	11
第 2 章 固化基材——黏土等矿物材料对锶铯的吸附性能	13
2.1 引言	13
2.2 原材料及其加工与处理	13
2.2.1 原材料	13
2.2.2 原材料的处理	14
2.3 多种矿物吸附锶铯的实验研究	18
2.3.1 实验方法	18
2.3.2 实验结果	19
2.4 部分原材料比表面积的测定	21
2.5 矿物材料吸附实验研究方法	22
2.5.1 实验材料和设备	22
2.5.2 静态吸附理论及方法	22
2.5.3 竞争吸附理论及方法	24
2.5.4 动态吸附理论及方法	24
2.6 矿物材料的静态吸附实验研究	26
2.6.1 不同浓度条件下对锶铯的吸附研究	26
2.6.2 不同温度条件下对锶铯的吸附研究	30
2.6.3 不同介质条件下对锶铯的吸附研究	32
2.6.4 不同 pH 条件下对锶铯的吸附研究	35
2.7 矿物材料对锶铯的竞争吸附研究	36

2.7.1 单个矿物材料对铈铉的吸附分析	37
2.7.2 三种矿物材料对铈铉的吸附分析	39
2.8 矿物材料动态吸附性能研究	41
2.8.1 矿物材料的动态吸附曲线	41
2.8.2 矿物材料的动态吸附参数分析	45
2.9 黏土等矿物材料对模拟铈铉元素吸附机理的探讨	47
2.9.1 矿物材料吸附铈铉遵循的主要原理	48
2.9.2 矿物材料吸附铈铉的三个效应	50
2.9.3 矿物材料对铈铉的吸附方式	51
2.10 小结	53
第3章 矿物材料的谱学及稳定性研究	54
3.1 XRD 分析	54
3.1.1 未吸附铈铉的矿物材料物相分析	54
3.1.2 吸附铈铉后的矿物材料物相分析	56
3.1.3 矿物材料的结构化学及晶胞参数分析	63
3.2 红外光谱分析	71
3.2.1 矿物材料红外光谱的基本理论	71
3.2.2 矿物材料的红外谱图及谱带变化分析	72
3.3 矿物稳定性研究	75
3.3.1 酸碱条件	75
3.3.2 温度变化	76
3.3.3 压力变化	78
3.3.4 抗辐射性	80
3.4 小结	82
第4章 碱矿渣-黏土复合胶凝材料的组成设计	84
4.1 引言	84
4.1.1 碱矿渣水泥胶凝性能的获得	84
4.1.2 热活化高岭土在碱作用下的反应	85
4.1.3 碱矿渣-黏土复合胶凝材料的组成设计思想及组成材料选择	86
4.2 实验	86
4.2.1 原材料	86
4.2.2 原材料的预处理	88
4.2.3 实验方法	89
4.3 结果与讨论	92
4.3.1 热活化高岭土与矿渣之比(HAK/GBS)对碱矿渣-黏土复合胶凝材料 水化物粉体吸附铈铉性能的影响	92

4.3.2	含铯铷碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化体粉体的浸出性能	95
4.3.3	碱矿渣-黏土复合胶凝材料与其他几种水泥水化物粉体对铯铷吸附-浸出性能的比较	98
4.3.4	碱矿渣-黏土复合胶凝材料的强度	100
4.4	小结	101
第5章	碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化铯铷的机理研究	103
5.1	引言	103
5.2	实验	103
5.2.1	原材料	103
5.2.2	实验方法	104
5.3	结果与讨论	107
5.3.1	碱矿渣-黏土复合胶凝材料的水化产物	107
5.3.2	$\text{SrO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的水热反应	114
5.3.3	铯铷在碱矿渣-黏土复合胶凝材料 JK-H15-Z5-M10 水化物粉体中的吸附行为	119
5.3.4	$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系水热合成粉体吸附铯铷的性能	127
5.3.5	碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化铯铷的机理探讨	144
5.4	小结	148
第6章	碱矿渣-黏土复合胶凝材料固化模拟放射性泥浆的可行性及固化体的性能研究	150
6.1	引言	150
6.2	原材料和实验方法	150
6.2.1	原材料	150
6.2.2	实验方法	151
6.3	结果与讨论	154
6.3.1	水胶比	154
6.3.2	凝结时间	154
6.3.3	固化体的抗压强度	155
6.3.4	固化体的抗冲击性	157
6.3.5	固化体的干缩性	157
6.3.6	固化体的抗硫酸盐性能	158
6.3.7	固化体的耐酸性	160
6.3.8	固化体的抗辐照性能	162
6.3.9	模拟放射性核素铯铷的浸出率	163
6.3.10	固化体铯铷的浸出率	165
6.4	小结	167

第 7 章 热力学分析	169
7.1 引言	169
7.2 相关核素浸出实验	169
7.2.1 实验药品和设备	169
7.2.2 实验方法	171
7.3 结果与讨论	176
7.3.1 核素迁移过程中唯象方程的建立	176
7.3.2 唯象方程中系数的求解	182
7.3.3 铯铯在水泥固化体中迁移数值模型的建立及求解	190
7.4 小结	211
参考文献	213
附录 源程序	222

第 1 章 概 述

1.1 引 言

核能的和平利用被认为是“20 世纪人类伟大成就”(李金铎,2003)。经过半个世纪的发展,人们认为“核能是一种可以大规模地代替化石燃料,经济上有竞争力的清洁能源”(朱永贍,1998),是实现 21 世纪能源结构调整和可持续发展的途径之一(宋家树,1999;谭衢霖等,2000)。目前,世界上已有 440 个以上的核站在运行,其发电量占总发电量的 17%,且还在不断增长。根据国际原子能机构所掌握的数据,到 2010 年将达到 378GW。我国核电起步较晚,现有 11 座核电机组在运行或即将运行,装机容量为 8.7GW (朱永贍,1998)。据有关方面预测,到 2020 年,核电装机容量可达到 40~50GW,核电在全国电力总装机容量中的比重将由 2000 年的 0.7%,提高到 2020 年的 4.0%左右。从优化能源结构,减少煤电造成环境污染的角度看,若中国核电达到目前世界核电占总发电量 17%的份额,那么中国核电的发展规模将会更加宏大(赵仁恺,1999)。

核技术的开发利用给人类带来巨大经济效益和社会效益的同时,也像人类的其他生产、生活活动一样,产生了废物,这就是核废物,也称放射性废物。 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 是在核电站和其他核反应堆及核燃料后处理厂运行等过程中产生的数十种裂变核素中最重要的两种,它们的半衰期较长(^{90}Sr 的半衰期为 27.7 年, ^{137}Cs 的半衰期为 30.5 年),且其放射性占混合裂变产物总放射性的比重大。放射性核素具有特定的放射生物学毒性,其中锶、铯属于中、高毒性的(例如, ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等需经几百年甚至更长的时间才能衰变至无害水平),因它们通常以离子形式存在,在水中具有很强的迁移能力。这些废物在最终处置前需要固化处理。固化的方法有水泥固化、沥青固化、塑料固化、玻璃固化、陶瓷固化(人造岩石固化)等。目前应用最多的是水泥固化(罗上庚,2001)。如何妥善和严格管理这些核废物,使其不泄漏到生物圈中去,已不再是一个单纯的科学技术难题,而是国际性的政治问题和社会问题。因此,对放射性废物的水泥基固化材料及固化机理的研究具有十分重要的意义。

1.2 放射性核素锶铯固化的研究现状

对放射性废物进行固化处理,目的是将放射性核素固定在稳定的固体介质中,

经地下埋藏、多重隔离屏障等处置手段后,使固化体中的核素不能泄漏到生物圈中,以防止严重的放射性污染。

1.2.1 天然矿物用作核废弃物处置回填材料的研究

回填材料是核废物处理工程屏障中介于废物包装容器和基岩之间的材料,它不仅应具备优良的隔水性和对放射性核素的滞留能力,而且应考虑到高放废物的释热和深层地层所赋有的膨胀性,长期的热、机械和化学稳定性及经济性(徐国庆,1996)。

瑞典、加拿大及美国等国家在核废弃物处置回填材料方面进行了大量的工作,所用的材料主要有蒙脱石、伊利石、蛭石等矿物。Puch 和 Jacobsson 将不同的膨润土、石英砂配比的混合物在 100MPa 下成型,经测试表明,这种高压成型的材料具有极低的渗透性(10^{-14} m/s),可以有效地阻滞水的运移和核素的迁移。Christiansen 等(1988)研究了铯、锶和钡等在膨润土中的吸附行为。Whang 等(2001)的研究表明,相对其他国家而言,韩国产的钙型膨润土具有更优良的吸附特性,并认为膨润土中的钙离子有利于材料在水热条件下的长期稳定性。他们研究了添加铁等磁性矿物粉末和水泥后膨润土膨胀特性的变化,并比较了多种离子在膨润土中的吸附行为。Shahwan 等(2000)研究绿泥石-伊利石黏土对铯和钡的吸附性时认为,铯、钡主要呈离子交换形式被吸附。Hench 等(1986)认为,密实膨润土是核废物处置回填材料的最佳选择。Westsic 等(1994)认为钠基膨润土比钙基膨润土更适合用作缓冲/回填材料。因此,瑞典核燃料与废物管理公司、瑞士放射性废物处理合作总署、加拿大原子能有限公司、美国能源部、日本原子能研究院、日本中央电力研究院等大多数研究机构都以钠基膨润土为基材开展缓冲/回填材料的研究工作(Westsic et al,1994),并积累了大量的数据。相比之下,我国在这方面的研究起步较晚。张英杰和于承泽(1990)对铯铊被花岗岩的吸附与阻滞进行了研究,研究表明花岗岩对铯的吸附为线性吸附,对铊的吸附为非线性吸附。范智文等(1992)以西北黏土为基材,添加膨润土和石墨分别用作吸附改性和导热改性,在初始水分为 9%,于 70MPa 下成型后,材料显示出优良的压实行为、热传导性、膨胀特性、吸附性和抗渗透性。苏锡光等(1995,1998)对放射性的铯铊在缓冲材料——膨润土中的扩散系数($<2.45 \times 10^{-11}$ m²/s)进行了探讨,认为膨润土黏度高、膨胀性好、阻水能力强,可以延迟核素的迁移,可作为回填材料。李利华等(1999)的研究亦表明,膨润土对铯、铊的吸附能力强,是一种好的回填材料。宋金如(1998)对凹凸棒石黏土吸附铊的性能进行了研究,研究表明其吸铊率可达 99.95%。刘月妙等(2001)对黏土回填材料的压实膨胀特性的研究结果表明,膨润土样品的压实密度与压制压力、蒙脱石含量有关,膨胀力与样品压实密度、蒙脱石含量有关,样品在荷载作用下膨胀变形明显减小。易发成等(2002)对埃洛石、沸石、累托石、凹凸

棒石、硅藻土、膨润土、海泡石黏土等黏土对锶、铯的吸附性能进行了研究,表明不同的矿物由于其结构不同,其吸附性有所差异,并认为经钠化改性的膨润土、凹凸棒黏土较之原土样有更好的吸附性能,尤其是对 ^{137}Cs 更佳。这些研究为放射性废物处置过程中缓冲/回填材料的选择积累了较多的数据。

1.2.2 放射性废物的固化方法及固化材料的研究

目前,放射性废物固化方法主要有沥青法、玻璃法、陶瓷法(亦有人称为“人工岩石固化法”)、水泥法等。国内外对玻璃固化、陶瓷固化及水泥固化的研究较为活跃,也取得了较多的研究成果。

1. 玻璃固化的研究现状

玻璃固化方法是在 20 世纪七八十年代产生的一种固化核废弃物的方法(IAEA,1991;Anon,1985;Marple,1988)。玻璃按化学组成分类主要有硼硅酸玻璃、磷酸盐玻璃等。目前大多研究者认为硼硅酸玻璃是固化高放废液的最佳选择。Hench 等(1986)和 Ewing(1994)在这方面做了大量工作和总结。硼硅酸玻璃固化技术的优点是可同时固化高放废液的全部组分,荷载量可达 10%~30%,并已是成熟技术(Weber,1997a;何涌,2001)。但玻璃固化体的耐温性及在地下水作用下的稳定性还不理想,目前有许多学者在其性能方面做了大量工作。吴兆广等(1994,1996)对玻璃体在处置条件下的浸出行为进行了研究,盛嘉伟等(1997,1995)对我国玻璃固化研究的现状、磷酸盐玻璃固化体的配方及浸出机理进行了总结。玻璃固化体浸出行为是这一领域的研究重点,其国内外主要发展方向有:①建立浸泡数据库;②探讨并建立新的实验方法;③分析高放玻璃体表面结构及浸出的化学行为;④研究玻璃固化体在自然环境下的特性及稳定性等。玻璃固化法的优点是:可同时固化废物的所有组分;可最大限度地实现废物的减容;浸出率较低(罗上庚,2001)。其缺点是:玻璃的熔制过程需要在高温下进行,因此固化工艺相对复杂;且一些易挥发性放射性核素(如 ^{137}Cs)高温时可能挥发,造成二次污染;玻璃是介稳态的,在地下埋藏处置的水热条件下存在稳定性隐患。

2. 陶瓷(人造岩石)固化的研究现状

人造岩石作为第二代固化体已被公众所接受,它是以氧化钛为基础的多相陶瓷固化体。该固化体有优于硼硅酸玻璃固化体的热稳定性、抗浸出性及其他物化性质。自 Rinwood 等(1988)发明人造岩石以来,众多学者开展了这方面的研究,其中澳大利亚科学家已对固化机制、制备工艺、配方组成、微结构、物理性质、浸出性能和辐照性能等方面做了较为广泛深入的研究和评价,并开发了多种人造岩石固化体,主要包括 Synroc-C, Synroc-D, Synroc-E, Synroc-F 等,可分别用于商用动

力堆高放废液、军工生产堆高放废液处理,并使其稳定固化在 Synroc 中(Buykx et al,1988)。Vance 等(1991)在对人造岩石固化体研究中认为要包容钠是一个难题。Vance 等(1994)和李利宇等(1997)研究表明,含 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 型黑钛铁钠矿的人造岩石固化体可以用来包容高钠高放废液,所制备的含废物氧化物质量分数为 11.5%, Na_2O 为 5% 的人造岩石具有很好的物理稳定性、化学稳定性和对不同废物包容量的适应能力。张传智等(1997)用 $\text{Na}_{0.5}\text{REE}_{0.5}\text{TiO}_2$ 型钙钛矿和 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 型黑钛铁钠矿作为包容钠的主要矿物,研制了国内生产堆高放废液的合成岩石的基料配方,可使氧化钠的包容量达 5.7%(质量分数)。人工岩石可牢固地把放射性核素固定包容起来,特别适用于包容高毒性、长寿命锕系核素,美国和俄罗斯正在研究用它来固化钚废物(罗上庚,1998;罗上庚等,2000)。人工岩石固化的优点是:大部分废物元素直接进入矿相晶格位置,因此,其固化体的地质稳定性、化学稳定性、热稳定性及抗辐射性优于玻璃固化体。其缺点是固化工艺复杂;可能造成二次污染;与含高浓度钠盐废物的相容性较差。

3. 水泥固化的研究现状

硅酸盐水泥作为土木建筑材料已应用了约 180 年,而应用于核废物处理仅 50 年左右。硅酸盐水泥是由硅酸盐水泥熟料和部分石膏一起粉磨至一定细度的粉体。硅酸盐水泥熟料是由石灰质原料、黏土质原料及少量校正原料(铁质、铝质或硅质校正原料)经合适组成设计、约 1450°C 煅烧而成的,其矿物组成主要为硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 可简写为 C_3S)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 可简写为 C_2S)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 可简写为 C_3A)及铁相固溶体(组成接近 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 可简写为 C_4AF)。当用硅酸盐水泥固化废物中的离子时,废物离子就可能在上述熟料矿物、石膏共同水化的过程中与反应产物发生作用。Cocke 等(1993)认为废物离子可化学吸附或沉淀于任何水化水泥组分表面而形成表面化合物,也可能混杂在水化水泥中或化学结合于水泥水化产物的结构中,也可几种作用形式同时发生。

水泥固化体的性能取决于固化体的化学组成、物理结构以及所处的外部环境。水泥加水后由具有可塑性和流动性的浆体变为具有一定强度的固体。硬化的水泥浆体是一非均质的多相体系,由各种水化产物和残余熟料所构成的固相以及存在于孔隙中的液体和空气所组成。在水化 90 天的硅酸盐水泥浆体中,当水胶比为 0.5($\text{W/C}=0.5$)时,各相组成比例约为:水化硅酸钙(C-S-H)凝胶 40%,氢氧化钙 12%(1% 碳酸钙),单硫型水化硫铝酸钙 16%,孔隙 24%,残留熟料 8%(沈威等,1991)。水泥成型水灰比和成型条件决定了固化体的孔结构和孔分布。按固化体中孔与外界、孔与孔的接触情况,可分为连通孔和封闭孔;按孔径尺寸,可分为大孔或粗孔($>1000\text{\AA}$)、毛细孔($100\sim1000\text{\AA}$)和微孔($<100\text{\AA}$)(沈威等,1991),其中大

于 500Å 的连通孔最为有害(以下称为有害孔)(梅泰,1991),主要体现为核素离子在其中扩散速率大,抗渗性差。若这种多孔材料的固化体一旦与水(尤其是流动的水)接触,固化体中的核素离子马上就会通过有害孔液-液扩散至环境水中,由于非黏性液-液扩散系数在 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级,孔液很快与环境水建立平衡而进入环境。100~500Å 的孔由于具有孔壁效应,离子扩散阻力增大。小于 100Å 的微孔扩散的阻力最大。而孔结构又决定固化体的几乎所有物理化学性质,如密度、力学强度、热性能、耐久性等。核素离子可以通过固化体中的孔扩散到外部介质中,即所谓浸出。因此,多孔性是水泥固化材料的致命弱点。

一般认为,水泥与放射性核素的作用机制有物理包封、物理吸附(主要为水泥水化产物巨大的比表面积所致)和化学吸附、固溶(离子的沉淀与取代)(Bonon, 1994)。近年来,大量工作(Broderson et al, 1992; Locoge et al, 1992; Sarott et al, 1992; Teng and Lee, 1992; Ollivier and Massat, 1992)研究了水泥固化体的离子扩散、渗透和微观结构的关系。努力降低水泥固化体的孔隙率并改善孔结构是实现机械密封作用的有效途径。通常采用减小水灰比和加压成型的方法来降低孔隙率(Roy et al, 1982),也可采用表面涂层和聚合物浸渍堵塞核素离子扩散通道(Ghatastas et al, 1992)的方法。

在放射性废物水泥固化材料的研究方面,国际上已经从使用传统的硅酸盐水泥、铝酸盐水泥或在硅酸盐水泥中掺加硅灰、矿渣、粉煤灰等混合材制得的混合材水泥向硅酸盐水泥-黏土矿物复合体系、碱激发胶凝材料体系、碱矿渣-黏土复合胶凝材料以及水热合成材料方向发展。

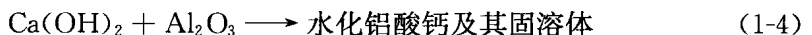
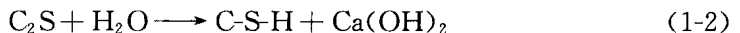
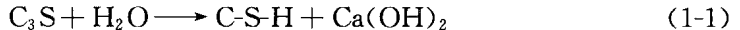
在硅酸盐水泥中掺加硅灰、矿渣、粉煤灰等混合材能提高水泥固化体的机械性能、基体吸附和固溶能力,既增加对核素离子的滞留作用,同时又能改善固化体的耐久性。Glasser 和 Marr(1985)认为,在替代量均为 15% 时,硅灰比矿渣、粉煤灰和天然火山灰更易从孔溶液中除去碱金属离子和 OH^- 。Silsbee 等(1986)认为,矿渣在高碱水泥(碱含量 1.02%)中替代量为 65% 时,水化 28 天后孔溶液碱含量降低了约 2/3(从 0.78mol/L 降至 0.25mol/L)。碱-集料反应的大量研究工作也报道了混合材滞留碱金属离子和 OH^- 的能力。因此,目前国际上大都采用掺加混合材的水泥来代替纯硅酸盐水泥作为固化放射性废物的水泥基材。

铯在碱溶液中是不会沉淀的,Sakr 等(1997)已有的研究也表明,铯在硅酸盐水泥固化体的浸出率较高,因此用硅酸盐水泥固化铯是较困难的。近年来,国内外学者均重视多元体系对核废弃物固化的重要意义,特别是在黏土矿物与其他胶凝材料的复合方面做了大量工作。近二十年来,国内外通常将硅酸盐水泥及黏土矿物材料(如膨润土、高岭土、凹凸棒石黏土等)或沸石进行复合(Plecas et al, 1992; Plecas et al, 2004; Olson et al, 1997),以期增强复合材料对核素的吸附能力,从而达到滞留核素离子的目的。Nishi 和 Matsuda(1992)在放射性废液中加入活性二

氧化硅、活性黏土对铯进行吸附,然后用胶凝材料进行固化处理。Sakr 等(1997)在硅酸盐水泥中加入高岭石土来固化低放废物,尽管水泥的强度因此有所下降,孔隙率提高,但由于材料的吸附性能提高,核素的浸出率下降。美国专利 US781860、US4775494 及 US5098612 均在固化有害物质及放射性液体介质中加入了沸石、蒙脱石、海泡石、坡缕石等矿物。美国橡树岭国家实验室用页岩断裂法来固化中放废液(Weeren et al, 1984),其做法是使用高水压使页岩层产生裂纹,然后注入水泥灰浆,灰浆凝结硬化后与页岩黏结在一起而被处置。水泥灰浆由放射性湿泥浆或泥渣、硅酸盐水泥、粉煤灰、钻探黏土、陶土和一种滞留剂组成。核素 Cs、Sr、Cm 和 Pu 在固化体中的有效扩散系数很低,分别为 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Brough 等(1995, 1997)和 Olson 等(1997)研究了大掺量粉煤灰的硅酸盐水泥固化高含碱量的放射性废物。研究表明,当固化体的养护温度提高到 90°C 时,碱参与了水化反应,形成了沸石矿物,该体系材料适用于高碱低放废物的固化。Stinton 等(1984)研究了页岩处置场中 20 年后的固化体,发现铯被牢牢地吸附在伊利石上。我国一核燃料厂自 1980 年起进行页岩断裂法的研究。水泥灰浆的基体配比为硅酸盐水泥:粉煤灰:白土:沸石 = $(2.5 \sim 3.5) : (1.5 \sim 2.5) : (1 \sim 0.5)$ 。固体与废液之比为 0.71。所得固化体抗浸出性能良好,达到美国橡树岭国家实验室实际处置水平(王显德等, 1990)。目前碱矿渣水泥处置中低放废物方面已有不少的研究成果。沈晓冬等(1994)对水泥固化体的铯浸出行为研究表明,碱矿渣水泥固化铯的能力大于硅酸盐水泥。龚立等(1995)通过对比研究,碱矿渣水泥对铯、锶的固化性能优于普通硅酸盐水泥。钱光人等(1999)和易发成等(2002)在碱矿渣体系中加入黏土矿物,大大改善了水泥的吸附固化性能。研究表明,这种体系的固化体对中低放核素的固化效果较碱矿渣水泥、硅酸盐水泥更佳。近年来已有学者对用碱矿渣水泥固化高放废液进行了研究。芦令超等(1997, 1999)研究表明,用碱矿渣水泥基材料固化高放废液是可行的,其固化体具有良好的抗冲击性和稳定性及较低的核素浸出率。Siemer 等(2002)和 Olanrewaju(2002)研制了一种用来固化高放废物的材料——“hydroceramic”。该材料同样是一种混凝土,它是无机工业废渣、烧黏土、蛭石、 Na_2S 、 NaOH 和水在水热条件下合成的。该材料实际上是碱激发胶凝材料的一种,与传统的硅酸盐水泥、碱矿渣水泥等不同,其水化产物的矿物组成不以水化硅酸钙为主,而是以具有沸石“笼状”矿物学特征的钙霞石、方钠石、沸石等矿物为主的硅铝酸盐矿物。它和玻璃固化体不同的是,玻璃固化体中没有足够的 Al 来形成硅铝酸盐矿物。该材料具有较之于水泥固化体更为优异的抗浸出性能及稳定性,有望取代玻璃法固化高放废物。目前该材料正受到关注。

在水泥固化放射性废物的机理方面,研究主要集中在硅酸盐水泥水化物的吸附性能、一些类似硅酸盐水泥水化产物——C-S-H 凝胶的水热合成晶态物质的吸

附性能、在水泥固化体的强碱性条件下重金属离子的沉淀作用及核素与硅酸盐水泥组分之间的化学作用等方面。Komarneni 等(1981)和 Crawford 等(1984)研究了硅酸盐水泥熟料矿物及其水化产物对铯的吸附性能,结果表明其吸附作用可以忽略不计。硅酸盐水泥的主要水化产物 C-S-H 凝胶具有退化的黏土构造,当 C-S-H 中的 C/S 较低时(如 $C/S=0.6\sim1.5$),其结构类似于天然托勃莫来石(tobermorite),当 C/S 较高时(如 $C/S=1.5\sim2.2$),其结构类似于天然羟钠硅钙石(jennite)(Taylor,1977)。C/S 较低且由 Al^{3+} 取代部分 Si^{4+} 后的结晶状态的托勃莫来石具有较强的离子吸附和交换能力,且其离子交换吸附能力介于天然黏土矿物和沸石矿物之间(Komarneni et al,1982; Shrivastava et al,1994; Komarneni et al,1985; Komarneni et al,1983)。当 C-S-H 中 Si 一定时,吸附和交换能力以及固化体的力学性能在一定的范围内随 C-S-H 中 C/S 下降而提高(Glasser and Marr,1985)。努力降低固化体孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度以及水化产物的碱度,可以提高水泥固化体滞留核素离子的能力。掺加活性混合材如硅灰、矿渣、火山灰质材料及粉煤灰等,由于其活性 SiO_2 、 Al_2O_3 与水泥熟料水化产生的 $Ca(OH)_2$ 反应,消耗了 $Ca(OH)_2$ 并形成二次 C-S-H、水化铝酸钙及其固溶体等产物,提高了 C-S-H 的吸附能力,并改善了孔结构(新生 C-S-H 堵塞孔隙增加固化体的致密度)。式(1-1)、式(1-2)代表了硅酸盐水泥的水化过程,式(1-3)、式(1-4)代表混合材的相互作用。



史才军等(1991)认为 Sr 与 SiO_2 在水热合成条件下形成一系列结晶产物。Komarneni 等(1987,1986,1988)认为 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 能替代一些硅酸钙,如托勃莫来石、硬硅钙石、硅灰石表面的 Ca^{2+} ,而 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 可以不可逆地取代 Ca^{2+} ,并使托勃莫来石、硬硅钙石结构无定形化。Zamorani 等(1989)认为存在 Cl^- 时, Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 通过取代 Ca^{2+} 而被固化。当 C-S-H 中 C/S 低时,根据离子替代规律,核素离子替代 Ca^{2+} 的可能性增大。Susan 和 Michael(1989)研究富铝、硅的胶凝材料固化铯的性能,铯可与材料中的孔隙水作用,形成铯沸石和碱菱沸石,从而使铯得到固化。Koster(1979)认为在碱性条件下,可在体系中加入膨润土、高岭土等,使其通过液-固反应而使铯加入到铝硅酸盐的矿物晶格中,从而起到固化铯的作用。Hoyle 和 Grutzeck 等(1986)发现,通过提高水泥固化体温度(从 $38^\circ C$ 到 $90^\circ C$)可形成含 Cs^+ 的沸石矿物而降低 Cs^+ 的浸出率。Kaushal 等(1989)认为,在掺有矿渣和粉煤灰的水泥固化体中由于形成黑幼方石结构的沸石矿物而降低了 Cs^+ 、 Sr^{2+} 的浸出率。

水泥固化体孔隙中有液相存在,液相与水泥固化体水化产物固相保持着动态

的热力学平衡。结合液相化学组成的分析,可以取得核素离子在固化体中行为的信息。硅酸盐水泥孔隙液相是含有 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 等多种离子的氢氧化钙饱和溶液,其 pH 通常大于 12.5。如常温养护 5 年后,硅酸盐水泥孔隙液相 pH 为 13.6,掺 30% 矿渣硅酸盐水泥孔隙液相 pH 为 13.46,掺 30% 粉煤灰硅酸盐水泥孔隙液相 pH 为 13.54(Damidot and Glasser, 1993)。液相的高碱度维持着水泥水化产物的稳定性,对微生物生长有抑制作用,同时废液中几乎所有重金属核素都以难溶盐的形式沉淀下来(Reveregat et al, 1992)。

水泥固化体具有较好的耐久性。水泥水化产物比其无水相的固化体(如玻璃固化体)在相同处置地的地质条件下具有更高的热力学稳定性。在 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 条件下, C-S-H 热力学亚稳态能长久保持,自然界中有保存 20×10^6 年的实例(Glasser, 1992)。至今仍存在的 6 世纪古罗马和塞浦路斯用作贮水池的水泥质材料可以为水泥固化体的长期稳定性提供一个例证(Roy and Langton, 1989)。

与玻璃固化法、陶瓷固化法相比,水泥固化法具有工艺简单、无需高温、一次性投资少、水化产物稳定等优点。其缺点是:水泥固化体为多孔材料,其浸出率较高;水泥固化使最终处置废物增容。尽管如此,水泥固化法仍是目前最为常用的固化中低放射性废物的方法。

1.3 非平衡态热力学及其应用

1.3.1 非平衡态热力学的发展

经典热力学理论是以平衡态与可逆过程为研究对象的。在解释复杂体系自发趋于平衡和趋于无序的这种行为方面,经典热力学已经取得了很大的成功。长期以来,人们把经典热力学视为完美的科学体系。然而,趋于平衡和趋于无序并非是自然界的普遍规律。现实世界中事物的发展变化总是在特定时间和空间上进行着的。严格地说,自然界中并不存在真正的孤立系统,人们不可避免地面对各种各样地不可逆问题。自然界存在着两类有序结构:第一类有序结构是分子水平上定义的有序,可以在孤立的环境下和在平衡的条件下维持,不需要和外界有任何物质和能量的交换;另一类呈现出宏观范围的时空有序,这类有序只有在非平衡条件下通过和外界环境间进行物质和能量的交换才能维持(苏长荪等, 1987)。经典热力学能够解释第一类有序结构的原因,但无法解释第二类有序结构的起因。热力学的近代发展不仅使得用一些等式来取代经典热力学的不等式成为可能,从而对不可逆过程作定量描述,而且有可能从一般意义上解释第二类有序结构的形成。这是通过将热力学的概念和方法推广到非平衡和有不可逆过程的情况下得以实现的。热力学的这种推广通常叫做非平衡态热力学或称为不可逆过程热力学、不可逆热

力学。传统热力学的分类如图 1-1 所示。

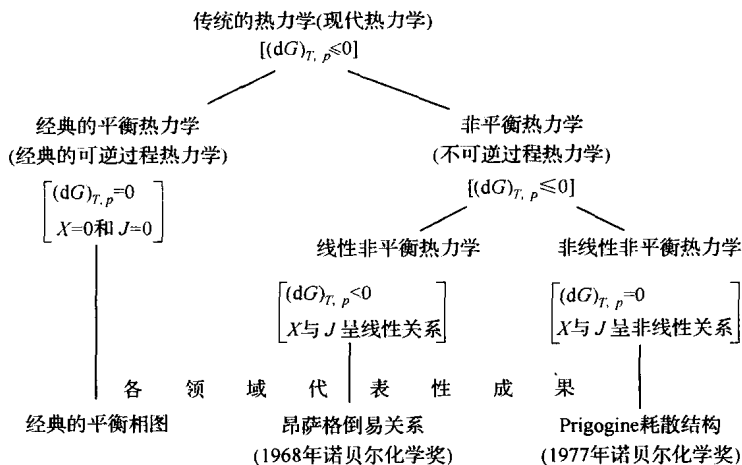


图 1-1 等温等压体系传统热力学基本分类

非平衡态热力学的最早研究可以追溯到 1854 年 Thomson 关于热电现象的研究。但在其后的很长时间内,非平衡态热力学的研究进展缓慢。

直到 20 世纪 30 年代,非平衡态热力学理论发展开始逐渐活跃。在非平衡态热力学的研究中,人们对体系偏离平衡态不远的情况研究得比较充分,形成了比较成熟的理论。它们的最主要的成果是昂萨格(Onsager)于 1931 年确立的以他的名字命名的昂萨格倒易关系和 Prigogine 于 1945 年确立的最小熵产生原理(曾丹苓, 1991)。线性热力学对许多输运现象包括生物体中的输运现象有重要的应用。研究非平衡态线性区的热力学称为线性非平衡态热力学,或简称线性不可逆热力学。

多年来,人们力求把最小熵产生原理应用于非平衡态热力学的非线性区。但是最后得出结论这种推广是不可能的(何可人等, 1988; 陶斌斌等, 2005)。当体系远离平衡态时,虽然体系仍可发展到整个不随时间变化的定态,但是这个远离平衡的定态不再总能像平衡态或接近平衡的非平衡定态那样用某个适当的热力学函数来表征。Prigogine 把远离平衡态的有序状态称为耗散结构,因此这种有序结构的形成和维持需要能量的耗散(周筑宝, 2001)。耗散结构论的提出对非平衡态热力学的发展起到了积极的作用,但这一领域还有太多未知的东西,它们需要广大科学工作者继续进行更深入的研究和探索。

1.3.2 非平衡态热力学的应用

不可逆问题广泛存在,非平衡态热力学在各种领域的应用研究也越来越广泛。