

放射性废物的 水泥固化

译文集

原子能出版社

放射性废物的水泥固化

(译 文 集)

王锡林 等 译

张积舜 等 校

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本译文集共有 18 篇文章。介绍了用水泥固化各种放射性废物的方法以及废物固化体的包装运输、处置；用水泥固化的放射性废物，包括：高、中、低放废液，废离子交换树脂，含氟、碘或硝酸盐的废液，废泥浆等。本译文集还介绍了用添加剂来改善固化体的性能。

本译文集可供从事三废治理，特别是从事放射性三废治理的人员参考，也可供大专院校有关专业师生参考。

放射性废物的水泥固化

(译文集)

王锡林等 译

张积舜等 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

重庆印制一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $13\frac{3}{4}$ ·字数382千字

1982年4月第一版·1982年4月第一次印刷

印数 001—1,550 统一书号: 15175·362

定价: 2.00元

目 录

水泥固化技术	1
用水泥固化放射性废物的技术	25
中放废物固化的实验研究	36
用水泥作萨凡纳河工厂废物的固化基材的评价	90
浜岡核电站放射性废物的水泥固化装置的性能实验和 桶装水泥固化体的高水压实验	179
藉掺入基材处置放射性废物	203
用水泥固化中放废液	209
水泥固化中 ^{137}Cs 吸附剂的评价	219
高放废物掺入水泥	232
废物固化中水泥凝固时间的测定和控制	244
一种固化放射性废液的方法	255
用聚合物浸渍水泥固定含氚废液	267
用波特兰水泥隔离放射性碘	277
用 I 型波特兰水泥固化模拟的超铀元素污染物的 焚烧灰	289
掺有放射性废物的水力破碎水泥浆的浸出行为	301
萨凡纳河厂废物水泥固化体的辐解气体的产生	327
废物固化体的撞击试验	353
放射性废物水泥固化评述	362

水泥固化技术

日本原子能安全协会

为了废离子交换树脂、滤渣、树脂再生液以及其它浓缩废液等放射性废物海洋投弃等最终处置的安全以及处理、运输的方便，一般都将废物加以固化。固化这些废物有各种各样的方法，其中水泥固化法和沥青固化法都是有实用价值的方法。

一般认为，水泥固化法的优点有：①固化物的耐压性好；②固化物的组织比较密实，桶装后具有海洋投弃所需要的比重；③材料易得、便宜，操作处理简单；④用同一过程可以处理各种废物，处理过程所需时间较短；⑤产品抗热性好等。这就是说，水泥固化法在固化过程这一点上是有利的，同时固化物容易达到应当具备的条件。但是它也有下述缺点①混合过程中有造成污染的危险，需要去污；②和其它固化法相比，固化体的体积增加；③与沥青固化相比，水泥固化体与水接触时，核素的浸出率高。

关于放射性废物的水泥固化，美国、法国、西德、苏联等国都进行了研究。近来我国也正在积极的研究。本文参考了到目前为止各国发表的部份文献，对一些基本的问题，即固化材料、固化方法、固化体的特性等以及各国的研究现状作一概述。

一、废 物

目前作为混凝土均匀固化对象的轻水堆核电站产生的浓缩废液、废离子交换树脂和滤渣，其组成情况和影响固化体特性的主要因素可概述如下。

1. 浓缩废液

从沸水堆核电站产生的浓缩废液，主要是再生离子交换树脂

时产生的再生废液，其组成如表 1 所示(以硫酸盐类型表示)。

由于这种废物的主要成份是硫酸钠，所以在水泥固化时，大量混入固化物后，在湿润状态下，水泥成份和硫酸盐起反应会生成“水泥杆菌”($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 结晶)。当生成这种结晶时，体积膨胀会使混凝土受到破坏。为了防止这种现象，一般可考虑采用如下一些方法：

- ① 使用抗硫酸盐水泥之类的硫酸盐硬化水泥；
- ② 使用含二氧化硅较多的化学稳定性较好的混合水泥；
- ③ 使混合刚停止之后的养护温度要高，使“水泥杆菌”生成于水泥完全硬化之前；
- ④ 混入细骨料，减少总膨胀量等。

表 1 沸水堆核电站产生的浓缩废液组成

[依据通用电器公司 (G. E.) 资料]

成 分	含 量, %	成 分	含 量, %
Na_2SO_4	17	CuSO_4	2.0×10^{-3}
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5.7×10^{-2}	ZnSO_4	4.9×10^{-3}
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.1×10^{-1}	Ag_2SO_4	4.1×10^{-3}
CoSO_4	1.5×10^{-2}	NaCl	7.9×10^{-1}
NiSO_4	9.0×10^{-3}	水	其 余

压水堆核电站产生的浓缩废液是在再生阴离子交换树脂时产生的再生废液及其它各种废液，其组成如表 2 所列。它的主要成份是硼酸，由于它能溶解波特兰水泥水合物中的硅酸钙而使产品无法硬化，因此，用水泥固化硼酸溶液时，可以考虑采用下述办法：

- ① 用苛性钠中和，使之变为硼酸钠形式；
- ② 用熟石灰沉淀去除硼酸；
- ③ 使用不生成硅酸钙的水泥（高铝水泥）等。

2. 废离子交换树脂

表 3 示出了沸水堆核电站产生的废离子交换树脂上吸附的离子，表 4 示出了计划在不久的将来使用的粉末树脂的特性。

表 2 压水堆核电站产生的浓缩废液的组成
(依据关西电力公司资料)

废 液	成 分 及 含 量
树脂再生废液	硼 酸 8 克/100克废液
	芒 硝 29克/100克废液
其它杂类废液	硼 酸 14—25克/100克废液

表 3 在离子交换树脂上吸附的离子 (依据G.E. 资料)

阳离子交换树脂 (Amberlite IR120L) 上吸附的离子		阴离子交换树脂 (Amberlite IRA 400C) 上吸附的离子	
离 子	吸附量, 当量/升	离 子	吸附量, 当量/升
Cr ²⁺	8.0×10^{-3}	Cl ⁻	2.8×10^{-1}
Fe ²⁺	4.6×10^{-2}	OH ⁻	约1.12
Co ²⁺	2.0×10^{-3}		
Ni ²⁺	3.2×10^{-1}		
Cu ²⁺	1.0×10^{-3}		
Ag ⁺	3.0×10^{-3}		
H ⁺	约1.52		

表 4 粉 末 树 脂 的 特 性

分 类	交 换 基	离子型	形 状	含水量 %	粒径, 目
强酸性阳离子交换树脂	—SO ₃ ⁻	H	微粒	50	60—400
强碱性阴离子交换树脂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{—N}^+ \text{—CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $	OH	微粒	58	60—400

水泥固化后, 固化体中树脂与水泥共存, 由于离子交换树脂有化学活泼性, 有时会由于其膨胀而引起固化体的破裂, 为了防止这一点, 可以: ①在混合前或混合过程中加入苛性钠等, 预先使树脂惰性化; ②使用含 SiO₂ 较多的化学上比较稳定的水泥等。

由于粉末树脂的粒径较小, 估计混合性能较差, 但是和粒状

离子交换树脂相比，它的化学活性较低，所以看来不会发生固化后的破裂现象。

3. 滤 渣

由于滤渣的主要成份是助滤剂，它是浆状细粉末，所以它大量混入水泥中会使混合物粘性增加，混合性能变坏。

表 5 示出了沸水堆核电站产生的滤渣（商品名 Solffloc BW-40）中含有的化合物。

表 5 滤渣中含有的化合物（依据G.E.资料）

名 称	含量,克/升助滤剂	名 称	含量,克/升助滤剂
ZnO	0.25	NiO	2.33
Cr(OH) ₃	2.45	Fe ₂ O ₃	7.90
WO ₃	0.19	Co ₂ O ₃	2.32

二、水 泥 种 类

水泥一般是与水或盐溶液混合后发生硬化的无机物粉末的总称，其种类繁多。水泥作为结构材料便宜易得，由于它与水、砂、砾等容易混合，且其混合物有耐久性和耐热性，所以广泛地用作土木建筑结构材料。通常，用水泥固化了放射性废物的混凝土固化体组织密实、比重大、耐气候性好、强度较高，所以适合于陆地运输、地下贮存、海洋投弃等。然而在放射性废物的水泥固化体中，含有通常混凝土土建结构材料中所没有的各种化学成份，所以所选用的水泥必须是固化时产生的化学生成物不妨碍水泥的水合反应，并且硬化后在固化体中不会引起很大损伤的水泥。

1. 波特兰水泥

1) 普通波特兰水泥

这种水泥不用于特殊用途而用于一般用途，其产量也是波特兰水泥中最高的，它广泛用于各种土木建筑中，最易得到。在日本其单价是 5900 日元—7000 日元/吨。

2) 快干波特兰水泥

和普通波特兰水泥相比，早期强度高，但后期强度不一定高，多用于工程急、工期短的场所。它与普通波特兰水泥一样，都是土建中广泛使用的水泥。其单价是 7200—8000 日元/吨，比普通波特兰水泥高，但容易得到。

3) 中热波特兰水泥

在连续性地修建堤坝等大型混凝土构造物时，由于水泥的水化热使得混凝土内部的温度非常高。由于内外温差和在降温时的收缩差而有使混凝土产生龟裂的危险。为了避免这种缺点而制造了这种水化热较低的中热水泥。中热水泥的早期强度低而后期强度高，其单价为 6200—6400 日元/吨，虽然它价廉但不易购得。

2. 混合水泥

混合水泥是普通波特兰水泥熟料与高炉渣、火山灰、粉煤灰、石灰石等的混合物。它改善了水泥的下述几点性能：①增强了抗风化性能；②和易性好；③硬化收缩小；④减少了水化热；⑤增强了抗化学腐蚀性；⑥改进了抗热性；⑦价廉。

混合水泥中有高炉水泥、硅石水泥和粉煤灰水泥，在日本主要使用高炉水泥和粉煤灰水泥。

1) 高炉水泥

这是高炉渣与水泥熟料的混合物，根据不同的混合比它有以下三种类型：

种	类	炉 渣 配 比	单 价
A 种高炉水泥		30%以下	6000—6600日元/吨
B 种高炉水泥		30—60%	5800—6600日元/吨
C 种高炉水泥		60—70%	5500—6200日元/吨

高炉水泥对硫酸盐的抗化学侵蚀性特别好。如表所示价格也不高，除C种外均易得到。

2) 粉煤灰水泥

这是一种火力发电厂的粉煤灰与普通波特兰水泥的混合物，

根据粉煤灰的混合比，它有以下三种类型：

种 类	粉煤灰所占份额	单 价
A	10%以下	6000—6600日元/吨
B	10—20%	6000—6600日元/吨
C	20—30%	6000—6600日元/吨

粉煤灰水泥的主要特点是改善了和易性，降低了水化热，强化了抗硫酸盐的性能。它广泛地用作土建结构材料。

3. 高铝水泥

高铝水泥是一种具有耐海水性能的水泥。由于考虑到水泥的水硬系数在1.0以上为好，所以它由石灰石和矾土那样的高铝物配制而成。因此高铝水泥的主要成份是35—50%的三氧化二铝和40%左右的氧化钙，二氧化硅的含量在10—3%以下，和其它水泥相比，含二氧化硅特别少，这是它的特点。

这种水泥和其它波特兰水泥比较有硬化很快、抗热性好、耐腐蚀性好等优点，但必有搬运强度低、碱性小(pH 8—9以下)，钢材易生锈、水合过程激烈、发热量大等缺点。虽然日本也有两三个厂生产这种水泥，但因其价格高，使用受到了限制。

三、混 合 材 料

主要在固化放射性废液的情况下使用混合材料。根据使用目的可以将它分为两大类。一是在吸收废液于水泥之中加以固化的废液注入法中为了提高其吸收效果，将蛭石混入水泥之中，这一点在“使用吸附剂的固化”一节中再详述。另外一类混合材料是为了改善水泥固化体的质量而使用的惰性材料。例如，只用水泥固化硫酸钠浓缩废液时，有产生收缩裂纹和由于生成“水泥杆菌”导致膨胀破裂的危险，为了防止这一点，也有利用人造轻砂改进水泥固化体稳定性的实验例，不过关于这种人造轻砂的使用，今后还应继续研究。

1. 蛭石

蛭石是粘土矿物的一种，其组成主要为： $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$ ； $(\text{H}_2\text{O})_x (\text{Mg}, \text{Ca})_y (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_z$ ； $(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ 等。由于产地不同，组成差别也相当大。

蛭石和其它粘土矿物(如蒙脱石、伊利石、沸石、海绿石砂、Conasaugue 页岩)一样，离子交换容量较大，因此常用于废液处理，必有用处理放射性废液的实验例子。它的物理性质是加热时膨胀显著、吸水量大等。

2. 其它惰性材料

正如后述，根据处置方法的不同，放射性废物的水泥固化处理采用了各种各样的方法，迄今还没有一个一致公认的好方法。

用来改进固化体特性的惰性材料尚未实际应用，然而在以海洋投弃为目的的高水压实验中，利用人造轻骨料得到了好的效果，今后还应进一步研究。

很多种轻质骨料(天然的或人造的)在市场上都有出售(前述的蛭石也是其中的一种)。而它们的强度、颗粒形状是各式各样的，所以根据用途的不同，在很好地调研后加以选用是很重要的。

这一方面的日本工业标准(J. I. S.)是 J. I. S A 500 Z，目前正在修订之中。

四、固 化 方 法

目前各国正在试验中的放射性废物水泥固化的主要方法列举如下：

1. 外部搅拌混合法

这个方法是先将废物、水、水泥加到混合器内，经过拌合后装入容器的一种方法。其优点是可将容器装满、拌合均匀、混合器兼用作装料器、过程设备较少等。和桶内混合法相比，其缺

点是搅拌混合器的洗涤，去污有点麻烦。美国的沸水堆核电站，西德的卡尔斯鲁厄原子能中心等处都采用这种方法。

2. 桶内混合法

这个方法是以最终处置用的 200 升钢桶作为混合容器，在桶内加入废物、水、水泥，然后将可动式螺旋搅拌桨降下来进行搅拌混合，这种方法的示意图如图 1。这个方法的优点是混合容器就是最终处置容器，去污容易、混合时产生的废物不过是填塞叶片之间的以及在搅拌时飞散出来的东西而已。其缺点是：由于配方及废物的不同，有时难于均匀拌合；容器上部还留有一定的空间无法充满；必须仔细地掌握投料顺序、投料速度等。这个方法在日本首先由敦贺电站采用，然后，福岛核电站也采用了这一方式。

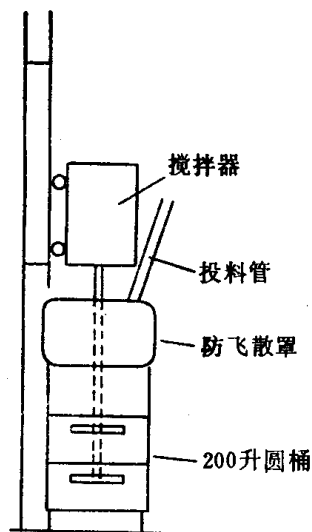


图 1 桶内混合法

3. 注入法

这是一种先在容器中填充混合材料和废物，然后将废液或水泥浆注入其空隙中的固化方法。又可分为水泥注入法和废液注入法等。

1) 水泥注入法 (图 2a)

这是一种先在钢桶中放进废物，然后再将非放射性的水泥浆或水泥砂浆注入其中的方法。这个方法适用于固化空隙度较大的废物，不适于固化树脂、滤渣。

2) 废液注入法 (图 2b)

这是一种先在钢桶中填充水泥和混合材料，然后再将废液注入其空隙中的方法，又分为加压压入法和真空吸入法两种。前者是先在 200 升钢桶中装满水泥等物，通过导管用压缩空气将废液或废物和水压进去的方法。后者是用真空泵将钢桶抽成真空，吸入废液或废物和水的方法。

这些方法的优点是钢桶本身就是处置容器，几乎无需洗涤，

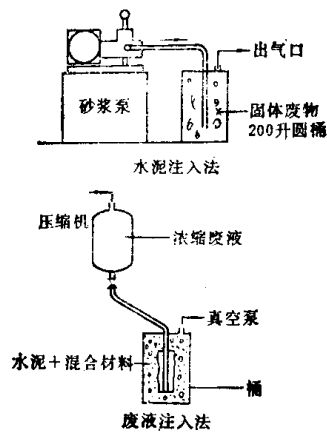


图2 注入法

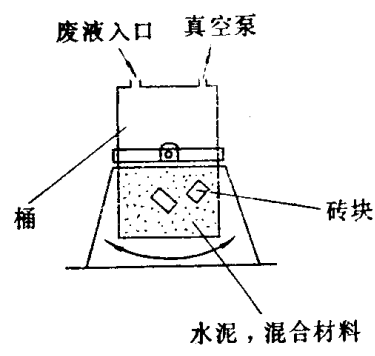


图3 摇摆法

保养容易，勿需借助外力拌合等。其缺点是难以得到均匀的固化物，固化物的强度，刚度小，还需要进一步研究怎样才能达到填充完全。美国的压水堆核电站目前采用本方法的第一种。

4. 摇摆 (Swing) 法

这个方法是在 200 升钢桶内放入所需的水泥、吸附剂以及为改善拌合性能的砖块，加盖后，固定于摆架上；在桶盖上孔连接有接头和软管，以便注入废液；注入废液时，利用真空泵使钢桶内保持真空；注完规定量的废液后，使摆架左右摇摆将物料拌合（图 3）。这种方法的优点是没有尘埃的飞扬，结束后也不必洗涤器具。缺点是混合物难以充满容器，对有些废物拌合困难，无法获得均匀的固化体，固化体强度低，远距离操作困难。因此，不适于作为核电站废物的固化方法。

5. 滚动 (rolling) 法

这个方法是将侧面开口的 200 升钢桶置于滚轮上，放入废物、水泥和水后加盖。滚轮以 30—3 转/分的速度回转，混合结束后，将桶取下待其硬化（图 4）。

由于拌合过程中，钢桶的内压升高，所以需要进行换气。这个方法的优点是无尘埃飞扬，结束后勿需洗涤器具等。缺点是混合物不能完全充满容器，某些物料难以达到均匀混合，不能应用

于各类废物，固化体强度不高，远距离操作困难等。此法作为核电站的废物固化方式是不合适的。

6. 添加法

这是一种在钢桶内放入水或废液，然后慢慢加入水泥、混合材料以及其它废物的方法(图5)。这个方法同时将钢桶用作处置容器，不必借助于外力进行搅拌和振动，也不需要大型设备。乍一看这个方法似乎是一个好方法，但是这种方法仅仅适用于废液，而且也不能得到均匀的固化体，固化体强度也不高，完全将钢桶填满也有困难，因而并未得到实际应用。

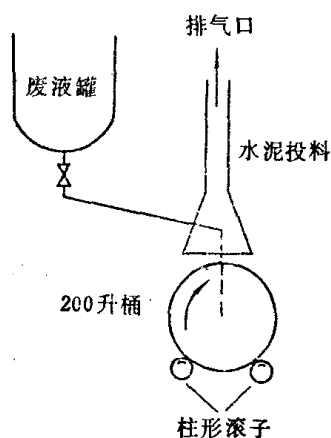


图4 滚动法

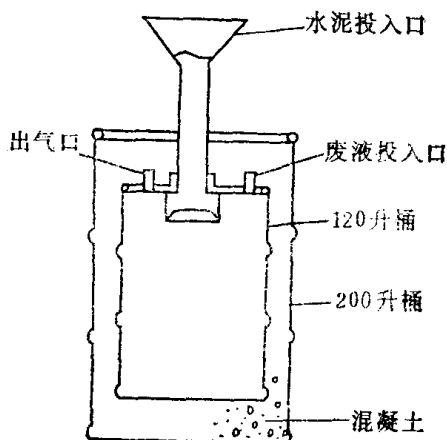


图5 添加法

7. 喷射法 (Gunite)

喷射法有湿法和干法两种。湿法是先将水泥和水完全混合，通过软管用压缩空气将混合物经喷嘴注入容器的一种方法，此法和土建施工中使用的薄灰浆喷射法一样(图6a)。干法是将水泥和废物混合(浓缩废液除外)，干混合物通过软管用压缩空气压送，在喷嘴处水或废液一起被注入容器之中(图6b)。这两个方法由于有下述缺点而不实用：为了防止混合物的粘附，混合器运行速度要高，因而在操作现场有尘土飞扬的危险，洗涤也困难；在干法的情况下，由于所处理的废物含有大量的水份(含水量40—60%)，

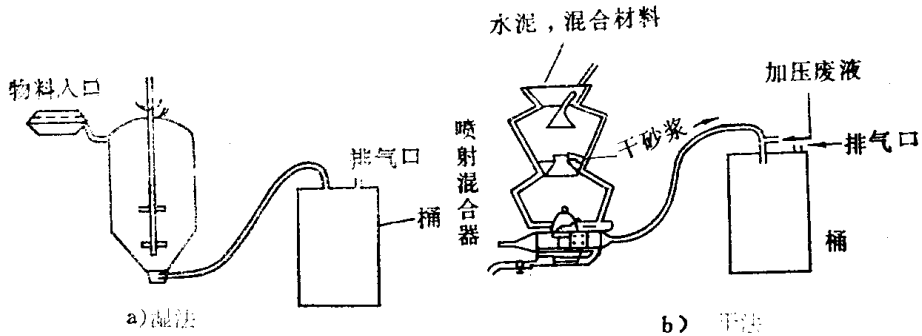


图6 喷射法

所以在到达喷嘴之前就有水泥浆凝固的危险，机器的保养也很困难。

五、固化体的特性

由于放射性废物处置所要求的固化条件或固化方法的不同，因此世界各国水泥固化的实施情况也不同，所以难以统一的加以阐述。但是，到目前为止，水泥固化体明显应具备的一般条件和力学性能、稳定性、浸出性、比重等各种性质可概述如下。

1. 水泥固化体应具备的条件

用水泥固化法固化放射性废物并进行处置时，固化体应具备的一般条件可列举如下：

- ① 固化处理后，凝固时间要短；
- ② 固化体内部不能有液体状态的东西；
- ③ 固化体内部不产生内压；
- ④ 管理、运输过程耐冲击；
- ⑤ 从固化处理到处置期间，性能不太受温度、湿度变化的影响；
- ⑥ 放射性物质从固化体中的浸出要少；
- ⑦ 有耐久性，对容器的腐蚀要小；
- ⑧ 固化体尺寸、形状和表面剂量率都应便于运输及管理；

⑨ 若进行海洋投弃，还应等 i) 投弃体的比重需在 1.2 以上；ii) 作为 2000 米以上深海投弃体，在到达海底之前，不应有引起放射性物质大量浸出那种破损的危险性；iii) 不易受微生物的侵蚀。

经过固化处理的废物，有海洋和陆地两种处置方法。根据处置方法的不同，固化体所应具备的上述各种条件也各有侧重。在陆地处置中，固化体所必备的力学性质是只要能承受土压和容器堆积的重量就可以了，就这点来讲，固化处理是容易的。另一方面，必须防止地下水等对容器的腐蚀，所以用适当的材料加以涂敷恐怕是很必要的。

在海洋处置的情况下，水泥固化体的性质显得尤其重要。在深海投弃时，水有很大的压力作用，例如投放于 5000 米的深海时，水压达到 500 公斤/厘米²。因此，进行海洋投弃，还必须对能保证固化体安全无损的容器的结构进行技术研究。

2. 配方及固化体力学特性

对水泥固化体的强度要求，因处置方法、容器结构等的不同而不同。一般的水泥固化体（即砂浆和混凝土）的强度与水灰比、填料性质及数量等有关，因此，当进行水泥固化时，重要的是按对水泥固化体的要求找出一个最好的配方。同时，为了制取均匀的固化体，还必须有合适的混合方法和适于灌注的合适的流动性。虽然废物的水泥固化体在本质上是一样的，但是由于废物的性质各种各样而出现了各种各样的问题。核电站的浓缩废液是硫酸钠溶液或硼酸溶液，树脂是小比重的脆性细粒，滤渣是纤维性粉末。它们历来都不是水泥固化的对象，对水泥掺合来说，都是非常不稳定的材料。因而恰当地选择水泥品种和混合材料并从实验上搞清楚这些材料的配方对混合性能和固化体质量的关系是十分必要的。

1) 浓缩废液

(1) 沸水堆核电站的浓缩废液 沸水堆核电站排出的浓缩废液主要成份是硫酸钠饱和溶液，它可以与水泥相混合制成水泥

固化体。它用桶内混合法进行浓缩废液的固化，混合性能良好，水泥固化体的质量和普通水泥制品一样，即其水泥固化体的强度与其水泥量（C）和浓缩废液量（W）的比值（C/W）密切相关，C/W 越大，强度越高。对此，在日本电力中央研究所，都立大学等处正进行实验，从它们的实验看来，预料在 600 升废液/米³ 固化体和 650 升/米³ 固化体时，相应的抗压强度分别为 300 公斤/厘米² 和 200 公斤/厘米²（龄期 28 天）。

正如在后面关于稳定性一节所述，如果在固化体中混入人造轻砂作为混合材料时，则可改善水泥固化体的物理、化学稳定性。在这种情况下，用桶内混合法时，混合性能也是良好的。但是若要达到不加混合材料时的强度，浓缩废液量必须减少 20%。

（2）压水堆核电站的浓缩废液 压水堆核电站排出的浓缩废液，其主要成份是硼酸，它直接与水泥混合是不能固化的。为此在日本电力中央研究所作了用苛性钠进行前处理的实验，证实含硼酸的废液也能进行水泥固化。

2) 离子交换树脂

关于离子交换树脂水泥固化体的性质，国内外的实验都不多，所见到的只有日本电力中央研究所、竹中工程处、通用电器公司等报告。

据电力中央研究所的实验，水泥固化离子交换树脂时，其混合性能同用普通砂子制造砂浆时的特性类似，桶内混合法的混合特性较好。同时，固化体的强度、弹性同树脂混入量有比例关系，即随树脂混入量的增加而减少，例如，树脂混入量为 500 升/米³ 固化体时，其抗压强度约为 200 公斤/厘米²（龄期 28 天）。另外，强度随龄期的增加不像普通砂浆那样显著，看来，这是由于树脂是非常脆弱的粒子之故。

在竹中工程处和通用电器公司的实验中，也看到了大体相同的趋势。

3) 滤渣

助滤剂（商品名 Solffloc）是一种比重较小的纤维性细粉末，