

# 掺合材料对硅酸盐水泥固化体 滞留铀(U)性能的影响

谭宏斌<sup>1</sup>, 马小玲<sup>1</sup>, 李玉香<sup>2</sup>

(1. 陕西理工学院 材料学院, 陕西 汉中 723003; 2. 西南科技大学 材料学院, 四川 绵阳 621002)

**摘要:**在 25 ℃、浸出周期为 42 d 条件下, 实验研究用模拟地下水浸出的纯硅酸盐水泥、掺硅灰水泥、掺偏高岭土水泥和掺粉煤灰水泥的含铀固化体, 比较掺入不同混合材料对硅酸盐水泥固化体滞留铀(U)能力的影响。研究表明: 掺入硅灰、偏高岭土可提高硅酸盐水泥固化体对铀(U)的滞留能力; 掺入粉煤灰则会降低硅酸盐水泥固化体对铀(U)的滞留能力。

**关键词:**硅酸盐水泥; 掺合材料; 铀(U); 滞留性能

中图分类号: TQ172.7; X591

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)05-0539-05

## Effect of Blended Materials on U(U) Retention Characteristics for Portland Cement Solidification Product

TAN Hong-bin<sup>1</sup>, MA Xiao-ling<sup>1</sup>, LI Yu-xiang<sup>2</sup>

(1. School of Material, Shanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China;

2. School of Material, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

**Abstract:** Using the simulated groundwater as leaching liquid, the retention capability of U(U) in solidification products with Portland cement, the Portland cement containing silica fume, the Portland cement containing metakaolin and the Portland cement containing fly ash was researched by leaching experiments at 25 ℃ for 42 d. The results indicate silica fume and metakaolin as blended materials can improve the U(U) retention capability of Portland cement solidification product, but fly ash can not.

**Key words:** Portland cement; blended materials; U(U); retention capability

在核能利用过程中必然产生一定量的含铀放射性废物。这些放射性废物处置前必须经固化。固化基材有水泥、陶瓷、玻璃、沥青<sup>[1,2]</sup>等。与其它放射性废物固化基材相比, 水泥固化基材具有工艺简单、无需高温、一次性投资少、固

化过程中产生的二次污染小、水化产物稳定等优点, 是一经济有效的固化方法<sup>[3]</sup>, 但水泥固化体内部的微孔不利于对核素的滞留<sup>[4]</sup>。在硅酸盐水泥中加入掺合材料, 诸如硅灰、高岭土、粉煤灰等, 可望提高硅酸盐水泥固化体的某些物

理性能,使固化体的毛细孔数量减少、凝胶孔增多,提高固化体的致密性和强度以及改善其耐久性和抗渗性能等<sup>[5-7]</sup>。

在核废料地质处理库中,  $\text{UO}_2$  乏燃料一旦与水接触,在几百年内将全部被氧化成  $\text{U(VI)}$  化合物,置于地表的矿山尾矿中的沥青铀矿氧化速率更快<sup>[8]</sup>。  $\text{U(VI)}$  以  $\text{UO}_2^{2+}$  离子形式存在,离子半径大,电位低,具两性(酸性条件下显碱性,碱性条件下显酸性),因此,在研究水泥对其滞留性能时,不能用其它核素代替<sup>[9]</sup>。根据文献<sup>[5-7]</sup>,在硅酸盐水泥中加入 15% 的掺合材料,水泥固化体的物理性能较好,碱度较高,碱性条件下有利于对铀的滞留。因此,本工作研究不同掺合材料对硅酸盐水泥固化体中铀(VI)滞留性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 试剂与原材料

硝酸铀酰( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),分析纯,中国医药公司北京化学试剂采购供应站。

425 等级硅酸盐水泥,四川江油双马水泥股份公司产;硅灰(非晶态  $\text{SiO}_2$ ),挪威埃肯集团北京代表处提供;高岭土,产自四川省北川县;粉煤灰,取自四川绵阳火电厂。上述原材料的化学成分列于表 1。

### 1.2 实验设备

D/max-A 型 X 射线粉晶衍射仪,日本理学电机公司产;JL-1155 型激光粒度分析仪,四川轻工业研究院提供;STEREOSCAN440 型电子扫描电镜,英国 LEO 公司产品;MUA 型微量铀分析仪,北京地质研究院提供;PHS-2C 型酸度计,成都方舟科技开发公司产;SX3-8-10 型全纤维快速升温电阻炉,湖南湘潭市中山电炉

公司产;NJ-168B 型双转双速水泥净浆搅拌机,无锡市建筑材料仪器机械厂产;DDS-11A 型电导仪,上海第二分析仪器厂产。

### 1.3 原材料的预处理及其表征

**1.3.1 硅灰** 硅灰经 XRD 物相分析,其矿物成分主要为无定形  $\text{SiO}_2$ ;经 SEM 观察,硅灰大多为球状颗粒,粒径大多在  $0.20 \mu\text{m}$  以下。

**1.3.2 高岭土的活化与粉磨** 将破碎后的高岭土在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h,尔后,经 XRD 物相分析。高岭土脱水生成无定形  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,该无定形态具有水化活性<sup>[6]</sup>。由此方法制得的高岭土称之为偏高岭土。将高岭土活化后,本实验用陶瓷磨粉磨细高岭土,粉磨 2 h。用激光粒度分析仪检测高岭土粒度,粒度在  $0.417 \sim 1.096 \mu\text{m}$  范围内的占 64.58%。

**1.3.3 粉煤灰粉磨** 本实验用振动磨粉磨细粉煤灰,粉磨 2 h。用激光粒度分析仪检测粉煤灰粒度,粒度在  $0.417 \sim 1.096 \mu\text{m}$  范围内的占 82.06%。

### 1.4 模拟地下水配制

模拟地下水的配制方法详情参见文献<sup>[10]</sup>。模拟地下水的化学组分及其含量(mg/L)分别为:  $\text{Na}^+$ , 25.3;  $\text{K}^+$ , 5.0;  $\text{Ca}^{2+}$ , 6.0;  $\text{Mg}^{2+}$ , 2.0;  $\text{NO}_3^-$ , 18.6;  $\text{Cl}^-$ , 16.0;  $\text{CO}_3^{2-}$ , 7.7;  $\text{SO}_4^{2-}$ , 7.9;  $\text{F}^-$ , 10.0。

### 1.5 实验方法

#### 1) 固化体制备

按液固比 0.4 制备水泥固化体试块。在配料时,加入硝酸铀酰水溶液(制成的固化体试块中铀含量为  $183 \mu\text{g/g}$ ),将配好的物料在水泥净浆搅拌机上搅拌(搅拌方法参照 GB 1346—2001《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》,搅拌均匀后,倒入  $\phi 2.3 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$

表 1 原材料化学成分

Table 1 Chemical compositions of raw materials

原材料	烧失量	$w/\%$						
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
硅酸盐水泥	3.85	19.59	5.54	3.60	61.38	1.97	0.66	3.09
硅灰	0.28	96.62	0.74	0.68	0.47	0.32		
粉煤灰	0.93	59.09	25.49	6.20	3.07	2.12		
高岭土	11.60	46.15	38.70	0.05	0.19	0.04		

的 PVC 管模具,捣实后,将固化体表面刮平,用塑料袋将固化体试块密封,放入湿度大于 90%、温度为 25 ℃ 的养护箱内养护 28 d 后,脱模备用。

2) 固化体的浸出

固化体的浸出参照(GB 7023—86)《放射性废物固化体长期浸出实验》进行。浸出容器为用聚乙烯制成的带有双层盖的 250 mL 圆柱瓶,浸出温度为 25 ℃,浸出剂为 200 mL 模拟地下水。浸出液中的铀浓度用 MUA 型微量铀分析仪测定,浸出液的 pH 值、电导率分别用 PHS-2C 型酸度计、DDS-11A 型电导仪测定。表面浸出率和累积浸出分数按下式计算:

$$R_n = \frac{m_n/m_0}{F/Vt_n}$$

$$P_t = \frac{\sum m_n/m_0}{F/V}$$

式中: $R_n$  为第  $n$  浸出周期中的浸出率,  $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $m_n$  为第  $n$  周期中组分的质量,  $\text{g}$ ;  $m_0$  为浸出试样中组分的初始质量,  $\text{g}$ ;  $F$  为样品与浸出剂接触的几何表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$  为试样体积,  $\text{cm}^3$ ;  $t_n$  为第  $n$  浸出周期的持续天数,  $\text{d}$ ;  $P_t$  为浸出时间  $t$  的累积浸出分数,  $\text{cm}$ 。

核素在固化体向浸出液扩散的过程可近似于一种半无限介质反应过程。根据半无限大物体第一边界值的质量传递方程,扩散系数按下

式<sup>[3,11]</sup>计算:

$$t = \sum t_n$$

$$P_t = K\sqrt{t}$$

$$D_e = \frac{1}{4}\pi K^2$$

其中: $t$  为累计浸出天数,  $\text{d}$ ;  $K$  为扩散因子,是累计浸出分数与  $t^{1/2}$  的系数;  $D_e$  为由  $K$  的平均值求得的扩散系数,  $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

表 2 列出水泥固化体的表面浸出率  $R_n$  和累积浸出分数  $P_t$ ,表 3 列出水泥固化体浸出液的 pH 和电导率  $E_n$ 。

从表 2、3 所列数据可看出,加入硅灰的硅酸盐水泥固化体的浸出率、pH 值、电导率最低;加入粉煤灰的水泥固化体的浸出率、pH 值、电导率最高。

理论上,浸出率取决于固化体中基材及其水化产物对核素的束缚能力(物理包封、核素与基材形成新相、固溶和吸附)、固化体的孔结构及孔径分布、基材水化产物的溶解度及温度等因素<sup>[12]</sup>。铀与硅酸盐水泥水化产物存在潜在的反应生成新物相<sup>[9]</sup>,因此,影响固化体对铀的滞留能力的因素主要有固化体的孔结构及孔径分布、基材水化产物的吸附能力和溶解度。

表 2 水泥固化体的浸出率和累积浸出分数

Table 2 Leaching rate and accumulative leaching fraction of cement forms

浸出周期/d	硅酸盐水泥		掺硅灰水泥		掺偏高岭土水泥		掺粉煤灰水泥	
	$10^4 R_n /$ ( $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$ )	$10^4 P_t /$ cm	$10^4 R_n /$ ( $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$ )	$10^4 P_t /$ cm	$10^4 R_n /$ ( $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$ )	$10^4 P_t /$ cm	$10^4 R_n /$ ( $\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$ )	$10^4 P_t /$ cm
1	1.59	1.59	0.22	0.22	1.06	1.06	2.09	2.09
3	0.18	1.95	0.09	0.40	0.18	1.42	0.27	2.63
7	0.16	2.59	0.08	0.72	0.14	1.98	0.26	3.67
10	0.15	3.04	0.05	0.87	0.13	2.37	0.18	4.21
14	0.12	3.52	0.04	1.03	0.07	2.65	0.14	4.77
21	0.12	4.36	0.03	1.24	0.11	3.42	0.15	5.82
28	0.07	4.85	0.01	1.31	0.07	3.91	0.10	6.52
35	0.08	5.41	0.02	1.45	0.06	4.33	0.07	7.01
42	0.06	5.38	0.01	1.52	0.04	4.61	0.08	7.57

表3 水泥固化体浸出液的 pH 和电导率  
Table 3 pH and conductive rate of cement forms leachate

浸出周期/d	硅酸盐水泥		掺硅灰水泥		掺偏高岭土水泥		掺粉煤灰水泥	
	pH	$10^4 E_n / (S \cdot m^{-1})$	pH	$10^4 E_n / (S \cdot m^{-1})$	pH	$10^4 E_n / (S \cdot m^{-1})$	pH	$10^4 E_n / (S \cdot m^{-1})$
1	11.5	1.08	9.4	0.28	11.3	0.50	11.7	1.65
3	11.6	1.65	8.8	0.26	11.1	0.38	11.9	1.45
7	11.6	1.90	8.8	0.22	11.0	0.36	11.9	1.25
10	11.5	1.35	9.3	0.22	8.9	0.23	11.4	0.62
14	11.5	1.35	9.9	0.22	11.2	0.46	11.3	1.07
21	11.3	1.38	8.6	0.25	10.7	0.32	11.0	1.10
28	11.0	1.07	10.4	0.28	10.8	0.33	11.0	0.90
35	11.2	0.84	10.6	0.29	9.8	0.22	11.0	0.70
42	11.4	0.85	10.2	0.33	10.3	0.29	11.4	0.62

掺硅灰水泥浸出率较低的主要原因如下：硅灰粒度较偏高岭土、粉煤灰的小，与硅酸盐水泥的水化产物反应较快，因此，在水化早期，硅灰的反应活性较偏高岭土、粉煤灰的高；硅灰与硅酸盐水泥水化产物反应生成低碱度的水化硅酸钙，降低了固化体的孔径、孔隙率；低碱度的水化硅酸钙比高碱度的水化硅酸钙有较强的抗侵蚀能力，在浸出时，固化体中的离子不易被浸出；偏高岭土与硅酸盐水泥反应生成的水化硅酸钙和水化铝酸钙也可降低固化体的孔隙率，但其早期反应活性可能低于硅灰。因此，其浸出率、pH 值、电导率均高于加入硅灰的固化体而低于纯硅酸盐水泥固化体。

掺入粉煤灰的硅酸盐水泥的浸出率高于纯硅酸盐水泥的原因可能有：粉煤灰与硅酸盐水泥的水化产物反应主要生成水化硅酸钙和水化铝酸钙，但粉煤灰的早期反应活性低，在硅酸盐水泥掺粉煤灰后，水泥-粉煤灰体系的水化速率降低<sup>[7]</sup>。因此，粉煤灰的掺入不利于固化体早期对铀的滞留，而硅灰则是较为理想的掺合材料。

根据累计浸出分数与  $t^{1/2}$  的线性关系求得扩散因子  $K$ 。图 1 所示为铀在水泥固化体中的累计浸出分数  $P_t$  与浸出时间  $t^{1/2}$  间的关系。由图 1 可看出，铀在各种水泥固化体中不同时间  $t$  的扩散因子  $K$  趋于一直线，满足线性关系。因此，可认为扩散因子  $K$  接近恒定值，为一常数。将各点的扩散因子  $K$  取平均值，求得固化体的扩散系数，并列于表 4。铀在掺硅灰

的固化体中的扩散系数最小，为  $2.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ ，分别为硅酸盐水泥的 5.6% 和掺入偏高岭土的固化体的 9.7%。

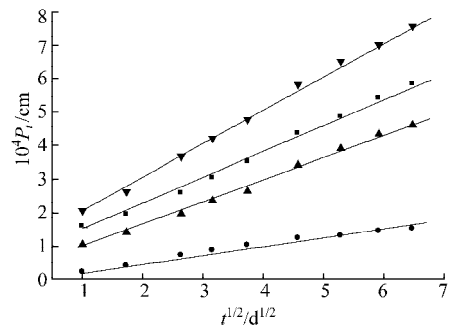


图1 水泥固化体的累计浸出分数  $P_t$  与浸出时间平方根  $t^{1/2}$  间的关系

Fig. 1 Relative curves of accumulative leaching fraction  $P_t$  and leaching time square root  $t^{1/2}$  of cement forms

■——硅酸盐水泥；●——含硅灰水泥；  
▼——含粉煤灰水泥；▲——含偏高岭土水泥

表4 铀(VI)在固化体中的扩散系数

Table 4 Diffusion coefficient of uranium(VI) in forms

固化体种类	扩散因子 平均值 $\bar{K}$	扩散系数 $D_e /$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ )
硅酸盐水泥	$1.03 \times 10^{-4}$	$3.81 \times 10^{-5}$
掺硅灰水泥	$2.50 \times 10^{-5}$	$2.12 \times 10^{-6}$
掺偏高岭土水泥	$7.80 \times 10^{-5}$	$2.18 \times 10^{-5}$
掺粉煤灰水泥	$1.38 \times 10^{-4}$	$6.83 \times 10^{-5}$

### 3 结论

研究表明,在硅酸盐水泥中掺入硅灰或偏高岭土,均可提高硅酸盐水泥固化体对 U(VI) 的滞留能力。硅灰是最为理想的掺合材料, U(VI) 在掺入硅灰的水泥固化体中的扩散系数最小,为  $2.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ , 分别是硅酸盐水泥的 5.6% 和掺入偏高岭土固化体的 9.7%。

#### 参考文献:

- [1] 何涌. 高放废液玻璃固化体和矿物固化体性质的比较[J]. 辐射防护, 2001, 21(1): 43-47.  
HE Yong. Comparison of the properties of glass and mineral hosts for high-level nuclear waste [J]. Radiation Protection, 2001, 21(1): 43-47 (in Chinese).
- [2] 卢令超, 沈晓冬, 严生, 等. 水泥固化高放射性废物的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 1996, (4): 39-43.  
LU Lingchao, SHEN Xiaodong, YAN Sheng, et al. Current research on high-level wastes cement immobilization[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1996, (4): 39-43 (in Chinese).
- [3] 日本原子能安全协会. 水泥固化技术[M]. 王锡林译. 北京: 原子能出版社, 1982: 1-5, 302-326.
- [4] WU Xuequan, YAN Sheng, SHEN Xiaodong, et al. Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms[J]. Cement and Concrete Research, 1991, 21(1): 16-20.
- [5] BUIL M, DELAGE P. Some further evidence on a specific effect of silica fume on the pore structure of Portland cement mortars[J]. Cement and Concrete Research, 1987, 17(1): 65-69.
- [6] MOISES F, JOSEPH C. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(5): 561-569.
- [7] 施惠生, 方泽锋. 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(1): 95-98.

SHI Huisheng, FANG Zefeng. Influence of fly ash on early hydration and pore structure of cement pastes[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(1): 95-98 (in Chinese).

- [8] 陈繁荣, Ewing R C.  $U^{6+}$  化合物结构熵及其对热力学稳定性的影响——在核废料地质处置中的应用[J]. 中国科学(D 辑), 2002, 32(8): 644-652.  
CHEN Fanrong, EWING R C.  $U^{6+}$  compound structure entropy and thermodynamics stability influence—Application of nuclear waste disposition [J]. Science in China (Series D), 2002, 32(8): 644-652 (in Chinese).
- [9] MORONI L P, GLASSER F P. Reactions between cement components and U(VI) oxide[J]. Waste Management, 1995, 15: 243-254.
- [10] 陈雅兰, 李玉香, 钱光人, 等. 新型放射性废物固化胶凝材料浆体对铯铷的吸附研究[J]. 西南工学院学报, 2000, 15(1): 15-19.  
CHEN Yalan, LI Yuxiang, QIAN Guangren, et al. Sorption of Sr, Cs on the pastes of new type composite cementitious materials for immobilization of radio active wastes[J]. Journal of Southwest Institute of Technology, 2000, 15(1): 15-19 (in Chinese).
- [11] 熊义富, 敬文勇. 几种水泥固化体中 HTO 浸出性研究[J]. 辐射防护, 2003, 23(2): 102-106.  
XIONG Yifu, JING Wenrong. Study on the leaching of HTO from solidified materials[J]. Radiation Protection, 2003, 23(2): 102-106 (in Chinese).
- [12] 李玉香, 钱光人, 易发成, 等. 放射性废物固化材料——富铝碱矿渣粘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]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1999, 19(4): 379-384 (in Chinese).