



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111524632 A

(43)申请公布日 2020.08.11

(21)申请号 202010348547.6

(22)申请日 2020.04.28

(71)申请人 张婷婷

地址 116000 辽宁省大连市西岗区八一路
157B号2-3-2

(72)发明人 张婷婷 邹婧 王宝民

(51)Int. Cl.

G21F 9/16(2006.01)

G21F 9/20(2006.01)

G21F 9/30(2006.01)

G21F 9/34(2006.01)

C04B 28/10(2006.01)

C04B 111/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材及方法

(57)摘要

本发明涉及一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材及方法,该固化基材是采用轻烧镁粉和高活性硅源为主要原材料,钠盐/钾盐作为改性外加剂,在常温条件下加水反应形成的水化硅酸镁胶凝体系。用该体系制备的水泥固化体具有良好的力学性能、抗浸出、抗冻融和抗浸泡性能,各项指标均满足国家规范要求,尤其对中低放射性核废料中危害最大的两种核素¹³⁷Cs、⁹⁰Sr表现出优异的抗浸出性能,第42d核素离子浸出率低至 $10^{-4\sim 5}$ cm/d,本发明为中低放射性核废料的处理处置提供了一种新型的水泥基固化材料,具有广阔的应用前景。

1. 一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于,所述方法包括如下操作步骤:

步骤一:称取固化基材的主要原材料,轻烧氧化镁和高活性硅源粉末材料,称量后机械混合10~20min,保持干燥制得混合粉末;

步骤二:将外加剂置于水中溶解,溶解完全后连同放射性废物材料、石英砂,一起加入步骤一中的混合粉末,用水泥砂浆搅拌机搅拌成工作性良好的浆体;

步骤三:将步骤二中的浆体装入模具中,放入恒温恒湿箱中养护1~2d后拆模,固化体继续养护至规定龄期,养护条件为温度 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $\geq 95\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于:所述步骤一中的轻烧氧化镁 MgO 由菱镁矿 MgCO_3 在 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下煅烧而得, MgO 的含量在90%以上,粉末粒径为 $10\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于:所述步骤一中的高活性硅源取材于粒化高炉矿渣、粉煤灰或硅灰的同质材料, SiO_2 的含量达到95%以上,粒径通常在 $100\sim 300\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于:所述步骤二中的外加剂为一种钠盐/钾盐,可改善体系的工作性能。

5. 根据权利要求1所述的一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于:所述步骤二中加入的石英砂,用以改善体系的干缩缺陷,其粒径分布范围在 $5\sim 500\mu\text{m}$ 之间, $D_{50}=168.84\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,其特征在于:基于实验安全性考虑,所述步骤三中拌制的固化体所需核废料由氯盐、硝酸盐分析纯试剂提供不具放射性的核素离子 Cs^+ 、 Sr^{2+} 替代核废料中危害最大的两种代表性核素 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 。

7. 一种通过权利要求1~5任一所述制得的镁基水泥固化基材,其特征在于:所述镁基水泥固化基材各组分的质量百分比组成如下:轻烧氧化镁20~40%、硅灰30~60%、外加剂1~2%、硝酸盐或氯盐0~3%,依据标准稠度用水量制定体系水灰比。

一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核废料处理方法技术领域,具体是指一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材及方法。

背景技术

[0002] 在我国,自1991年第一座核电站——浙江海盐秦山核电站,并网发电以来,中国核电产业发展迅速,占全国发电总量增至4%,运装机规模已达到世界第三、建装机规模已达到世界第一的水平。作为一种清洁能源,核能将在能源体系中扮演越来越重要的角色。但在核能的开发利用过程中,因数量庞大的核废料而带来的问题也不容忽视。调查显示,有高放射性的核废料只占1%左右,剩余的99%中主要是低、中放射性核废料,而铯和锶是其中危害最大的两种核素,是在核反应堆运行过程中产生的裂变核素,具有较长的半衰期(^{137}Cs 的半衰期30.2年, ^{90}Sr 的半衰期28.8年),放射性占混合裂变产物总放射性的比重大,通常以离子的形式存在,极易在水环境中迁移,富集效应会引起生物体细胞的癌变,产生不可逆的影响。因此,如何对中低放废物,尤其是铯和锶,进行妥善处理对核能产业的发展提出了巨大的挑战。

[0003] 目前,国际上普遍认可的中低核废料处理方式是固化处理,利用陶瓷、沥青、水泥等材料将放废物转化成固体即固化体,封装到指定的密闭容器中,通过自动化运输系统送到地下埋置封存,达到与生物圈永久隔离的目的。水泥固化是应用最早也最成熟的固化方法,具有设备工艺简单、成本低等优点,但广泛的应用也暴露了传统水泥基固化材料的缺点,核素浸出率高、包容量小、废料处理量太大时引入的大量盐类会使普通硅酸盐水泥体系的凝结硬化出现异常等。因此,开发新型水泥基固化材料,提高固化的抗浸出性能和体系的稳定性,对核废料的安全处理具有重大的意义。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是,克服现有技术缺点,提供一种综合性能稳定、核素离子浸出率低的用于处理中低放射性核废料的镁基水泥固化材料及制得方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供的技术方案为:一种处理中、低放射性核废料的镁基水泥固化材料,按各组分的质量比重计,由轻烧氧化镁20~40%、硅灰30~60%、钠盐/钾盐外加剂1~2%、硝酸盐/氯盐0~3%组成,并依据标准稠度用水量实验制定体系水灰比。

[0006] 一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材的方法,所述方法包括如下操作步骤:

[0007] 步骤一:称取固化基材的主要原材料,轻烧氧化镁和高活性硅源粉末材料,称量后机械混合10~20min,保持干燥制得混合粉末;

[0008] 步骤二:将外加剂置于水中溶解,溶解完全后连同放射性废物材料、石英砂,一起加入步骤一中的混合粉末,用水泥砂浆搅拌机搅拌成工作性良好的浆体;

[0009] 步骤三:将步骤二中的浆体装入模具中,放入恒温恒湿箱中养护1~2d后拆模,固化体继续养护至规定龄期,养护条件为温度 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $\geq 95\%$ 。

[0010] 进一步的,所述步骤一中的轻烧氧化镁 MgO 由菱镁矿 MgCO_3 在 $750\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下煅烧而得, MgO 的含量在90%以上,粉末粒径为 $10\mu\text{m}$ 。

[0011] 进一步的,所述步骤一中的高活性硅源取材于粒化高炉矿渣、粉煤灰或硅灰的同质材料, SiO_2 的含量达到95%以上,粒径通常在 $100\sim 300\text{nm}$ 。

[0012] 进一步的,所述步骤二中的外加剂为一种钠盐/钾盐,可改善体系的工作性能。

[0013] 进一步的,所述步骤二中加入的石英砂,用以改善体系的干缩缺陷,其粒径分布范围在 $5\sim 500\mu\text{m}$ 之间, $D_{50}=168.84\mu\text{m}$ 。

[0014] 进一步的,基于实验安全性考虑,所述步骤三中拌制的固化体所需核废料由氯盐、硝酸盐分析纯试剂提供不具放射性的核素离子 Cs^+ 、 Sr^{2+} 替代核废料中危害最大的两种代表性核素 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 。

[0015] 本发明首先,将各组分按照质量配比称量若干份备用,用搅拌机把轻烧氧化镁和硅灰粉末混合均匀,混合时间 $10\sim 20\text{min}$;其次,制备改性外加剂水溶液;然后,分2~3次把混合均匀的氧化镁和硅灰粉末加入水溶液中,用水泥搅拌机加速搅拌成流动性良好的浆体;最后,将搅拌好的浆体装入模具中,放入恒温恒湿箱中养护1d后拆模,继续养护至规定龄期进行性能测试,养护条件为:温度 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度 $\geq 95\%$ 。

[0016] 本发明的镁基水泥中低放射性核废料固化材料,是利用轻烧 MgO 和活性 SiO_2 在常温条件下反应,最终生成水化硅酸镁凝胶(M-S-H)的水化硅酸镁胶凝体系($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$)。该体系的孔溶液环境具有较低的pH值,几乎不与含铝废料反应产生 H_2 ,可以有效封装含铝等活泼金属的核废料。此外,水化硅酸镁胶凝体系具有多孔结构,比表面积在 $200\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ 左右,具有优异的吸附性能,将在核废料的固化处理方面发挥较大的优势。

[0017] 本发明的有益效果是:本发明提供了一种处理中低放射性核废料的镁基水泥固化基材,具有优异的抗浸出性能。根据国家标准规范《低、中水平放射性废物固化体标准浸出实验方法》(GB/T 7023-2011)、《低、中水平放射性废物固化体性能要求——水泥固化体》(GB 14569.1-2011)的要求对该固化基材制成的固化体进行相关指标的检测,结果表明,在标准养护条件下养护28d的镁基水泥固化体的抗压强度在 $23\sim 36\text{MPa}$ 之间(标准:28d抗压强度超过 7MPa);当浸出液为去离子水时,固化体对核素Cs的第42d浸出率在 $6.4\times 10^{-5}\text{cm/d}$,42d累计浸出率在 0.01cm 左右,对核素Sr的第42d的浸出率在 $4.6\times 10^{-4}\text{cm/d}$,42d的累计浸出分数在 0.07cm 左右,均远低于规范要求的标准限值;同时,固化体还具有良好的抗冲击性能、抗浸泡性能和抗冻融性能,满足水泥固化体应达到的国家标准要求,在核废料的处理方面有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明。

[0019] 实施例1

[0020] 按以下配比称取用于处理中低放射性核废料中核素 ^{137}Cs 的镁基水泥固化原材料:(单位:g)

[0021] 表1.含 ^{137}Cs 的镁基水泥固化体的试样配比

[0022]	编号	轻烧镁	硅灰	石英砂	钠盐外加剂	氯化铯	水
	A1	300	450	750	15	3.8	487.5
	A2	300	450	750	15	7.6	487.5
	A3	300	450	750	15	15	487.5

[0023] 将称量好的轻烧镁、硅灰混合搅拌均匀,混合时间15min;分2~3次将混合粉末和氯化铯加入外加剂水溶液中,用水泥胶砂搅拌机加速成浆体,装入模具放入标准养护箱中养护1d拆模;将成型后的固化体继续放入标准养护箱中养护至28d、42d。

[0024] 根据国家标准规范《低、中水平放射性废物固化体标准浸出实验方法》(GB/T 7023-2011)、《低、中水平放射性废物固化体性能要求——水泥固化体》(GB 14569.1-2011)对养护至相应龄期的镁基水泥固化体取出进行相关指标测试,包括固化体的抗压强度、抗浸出性能、抗冲击性能、抗浸泡性能和抗冻融性能。测试结果如下表2所示:

[0025] 表2. 含¹³⁷Cs镁基水泥固化体的各项性能测试结果

编号	28d 抗压 强度 /MPa	抗冲 击性 能	抗浸出性能		抗浸泡性能		抗冻融性能		
			第 42d 浸 出率/cm/d	42d 累计 浸出 分数 /cm	固化 体外 观表 现	抗压 强度 变化	固化 体外 观表 现	抗压 强度 变化	质量 变化
[0026] 国标	≥7	从9m 高处 竖直 自由 落下 无明 显破 碎	≤4×10 ⁻³	≤ 0.26	无明 显裂 缝或 龟裂	损失 不超 过 25%	无明 显裂 缝或 龟裂	损失 不超 过 25%	损失 不超 过 5%
A1	36.3	合格	8.63×10 ⁻⁵	0.09	合格	+7.1	合格	-12.4	-0.51
A2	34.0	合格	6.72×10 ⁻⁵	0.01	合格	+14.6	合格	-13.9	-0.52
[0027] A3	25.1	合格	5.34×10 ⁻⁵	0.01	合格	+13.2	合格	-13.1	-0.47

[0028] 从表2的各项测试结果来看,镁基水泥固化体能够满足国家标准规范对于水泥固化体的各项性能指标要求,对中低核废料中危害最大的核素之一,¹³⁷Cs,具有优异的抗浸出性能,并且在水中浸泡90d后抗压强度反而上升,表现出良好的抗浸泡性能,能够保证固化体在意外接触水环境中的安全性和稳定性。

[0029] 实施例2

[0030] 按以下配比称取用于处理中低放射性核废料中核素⁹⁰Sr的镁基水泥固化原材料:
(单位:g)

[0031] 表3. 含⁹⁰Sr的镁基水泥固化体的试样配比

[0032]	编号	轻烧镁	硅灰	石英砂	钠盐外加剂	硝酸铯	水
	B1	300	450	750	15	14.5	525

B2	300	450	750	15	29.0	525
B3	300	450	750	15	57.9	525

[0033] 将称量好的轻烧镁、硅灰混合搅拌均匀,混合时间15min;分2~3次将混合粉末和硝酸锶加入外加剂水溶液中,用水泥胶砂搅拌机加速成浆体,装入模具放入标准养护箱中养护1d拆模;将成型后的固化体继续放入标准养护箱中养护至28d、42d。

[0034] 根据国家标准规范《低、中水平放射性废物固化体标准浸出实验方法》(GB/T 7023-2011)、《低、中水平放射性废物固化体性能要求——水泥固化体》(GB 14569.1-2011)对养护至相应龄期的镁基水泥固化体取出测试,包括固化体的抗压强度、抗浸出性能、抗冲击性能、抗浸泡性能和抗冻融性能。测试结果如下表4所示:

[0035] 表4. 含⁹⁰Sr镁基水泥固化体的各项性能测试结果

编号	28d 抗压 强度 /MPa	抗冲 击性 能	抗浸出性能		抗浸泡性能		抗冻融性能		
			第 42d 浸 出率/cm/d	42d 累计 浸出 分数 /cm	固化 体外 观表 现	抗压 强度 变化	固化 体外 观表 现	抗压 强度 变化	质量 变化
[0036] 国标	≥7	从9m 高处 竖直 自由 落下 无明 显破 碎	≤1×10 ⁻³	≤ 0.17	无明 显裂 缝或 龟裂	损失 不超 过 25%	无明 显裂 缝或 龟裂	损失 不超 过 25%	损失 不超 过 5%
B1	27.7	合格	2.98×10 ⁻⁴	0.01	合格	+4.7	合格	-8.6	-0.38
B2	25.2	合格	2.87×10 ⁻⁴	0.06	合格	+3.2	合格	-11	-0.51
B3	23.6	合格	1.23×10 ⁻⁴	0.09	合格	+2.8	合格	-14.3	-0.63-

[0037] 由表4中的性能测试结果可以看出,用本发明提供的镁基水泥材料制备含⁹⁰Sr固化体是可行的,固化体的各项性能指标均满足国家标准规范对于水泥固化体的要求。

[0038] 通过以上具体实施例说明了采用本发明提出的镁基水泥固化基材及使用方法制备的水泥固化体的力学性能和各项耐久性性能。总的来说,镁基水泥固化体的力学性能稳定,标准环境中养护28d的抗压强度可达到25MPa左右,在进行抗冲击试验后仍能保持良好的完整性,大大降低了核素离子在固化体运输过程中的意外泄漏风险;对于中低放射性核废料中危害最大的两种核素¹³⁷Cs、⁹⁰Sr而言,镁基水泥固化体也表现出了良好的抗浸出性能,第42d核素离子浸出率可低至10^{-4~5}cm/d,远超过国家标准规范中要求的限值;固化体良好的抗冻融性能和抗浸泡性能也保证了长期埋置地下的安全性。此外,该固化基材的制备过程简单、无污染,从保护环境的角度来说,不论是用于建筑材料制品还是中低放废物的固化处理方面,本发明提供的这一镁基水泥体系都有着巨大的开发利用潜力,对我国的镁资源开发和环境保护有着十分重要的意义。

[0039] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在

本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。