



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484401 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200780024812. 8

C04B 28/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 16

C04B 22/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06/51823 2006. 05. 18 FR

(56) 对比文件

DE 2757669 A1, 1979. 06. 28, 权利要求 1-5.

CN 1252781 A, 2000. 05. 10, 权利要求 1-10.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 30

W0 2006027554 A1, 2006. 03. 16, 说明书第 7

页第 5 行至第 9 页第 30 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/054779 2007. 05. 16

审查员 王炜

(87) PCT申请的公布数据

W02007/135067 FR 2007. 11. 29

(73) 专利权人 原子能委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 C·科迪库姆 D·莫雷尔

M·科迪纳

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

G21F 9/16 (2006. 01)

G21F 1/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于包埋含硼水溶液的水泥基组合物、包埋方法及水泥浆组合物

(57) 摘要

用于包埋含硼水溶液的水泥基组合物, 所述组合物由任选包括石膏的硫铝酸盐水泥和砂构成。含硼水溶液通过胶结作用进行包埋的方法, 其中所述水溶液与所述水泥基组合物捏合、混合。因此获得水泥浆组合物。

1. 通过胶结作用包埋含硼水溶液的方法,其中将含硼水溶液与水泥基组合物捏合,该水泥基组合物由任选包括石膏的硫铝酸盐水泥和砂组成,其中按重量计,每一百份水泥的含硼水溶液的比例是 60 至 70 份,砂的比例是 50 至 125 份,并且其中该水溶液包含 10 至 50g/l 的硼。

2. 权利要求 1 的方法,其中该水溶液包含 20 至 40g/l 的硼。

3. 权利要求 1 的方法,其中硫铝酸盐水泥的熟料主相是硫铝钙石。

4. 权利要求 1-3 之一的方法,其中硫铝酸盐水泥的熟料组分具有以下矿物学组成: 72.8%的  $C_4A_3S$ ; 13.4%的  $C_2S$ ; 8.0%的  $C_3FT$ ; 3.1%的  $C_{12}A_7$ ; 1.7%的  $MgO$  和 0.7%的  $CS$ 。

5. 权利要求 1-3 之一的方法,其中硫铝酸盐水泥包括按重量计 0 至 30%的石膏。

6. 权利要求 5 的方法,其中硫铝酸盐水泥包括按重量计 5 至 20%的石膏。

7. 权利要求 1-3 之一的方法,其中砂是非碱活性砂。

8. 权利要求 1-3 之一的方法,其中砂是枫丹白露硅砂。

9. 权利要求 1-3 之一的方法,其中砂具有 0 至 1mm 的颗粒尺寸。

10. 权利要求 9 的方法,其中砂具有 0 至 350  $\mu m$  的颗粒尺寸。

11. 权利要求 1-3 之一的方法,其中实施以下连续阶段:

- 将水泥基组合物与含硼水溶液捏合,以获得构成包埋产品的水泥浆;
- 将所述包埋产品注入容器中;
- 使所述包埋产品在容器中发生凝固;
- 将所述容器封闭。

12. 权利要求 1-3 之一的方法,其中硼以硼酸、和 / 或硼酸盐离子和 / 或多硼离子的形式存在。

13. 权利要求 1-3 之一的方法,其中溶液是放射性溶液。

14. 权利要求 1-3 之一的方法,其中含硼水溶液是从压水核反应堆的主冷却回路的排水水中得到的溶液。

15. 权利要求 1-3 之一的方法,其中在捏合之前,将含硼水溶液的 pH 值调节为大于或等于 11 的值。

16. 权利要求 15 的方法,其中在捏合之前,将含硼水溶液的 pH 值调节为 11 至 12 之间。

17. 权利要求 16 的方法,其中将含硼水溶液的 pH 调节为 11.5 或 11.75。

18. 权利要求 1-3 之一的方法,其中含硼水溶液的温度是 10 至 80°C。

19. 权利要求 18 的方法,其中含硼水溶液的温度是 20 至 60°C。

20. 权利要求 1-3 之一的方法,其中包埋产品的凝固时间为少于一周。

21. 权利要求 20 的方法,其中包埋产品的凝固时间为 26 小时至 111 小时。

22. 用于包埋含硼水溶液的水泥浆组合物,其包括权利要求 1 至 7 之一的水泥基组合物和含硼水溶液,其中按重量计,每一百份水泥的含硼水溶液的比例是 60 至 70 份,砂的比例是 50 至 125 份,并且其中水溶液包含 10 至 50g/l 的硼。

23. 权利要求 22 的组合物,其中水溶液包含 20 至 40g/l 的硼。

24. 权利要求 23 的组合物,其中硼以硼酸、和 / 或硼酸盐离子和 / 或多硼离子的形式存在。

25. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其中溶液是放射性溶液。

26. 权利要求 25 的组合物,其中含硼水溶液是从压水核反应堆的主冷却回路的排水得到的溶液。

27. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其中将含硼水溶液的 pH 值调节为大于或等于 11 的值。

28. 权利要求 27 的组合物,其中将含硼水溶液的 pH 值调节为 11 至 12 之间。

29. 权利要求 28 的组合物,其中将含硼水溶液的 pH 值调节为 11.5。

30. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其中含硼水溶液的温度是 10 至 80℃。

31. 权利要求 30 的组合物,其中含硼水溶液的温度是 20 至 60℃。

32. 权利要求 22 至 24 之一的水泥浆组合物,其中其凝固时间为少于一周。

33. 权利要求 32 的组合物,其中其凝固时间为 26 小时至 111 小时。

34. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其具有浆料的流动性。

35. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其在 24 小时没有显示泌水。

36. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,该组合物在凝固后,在环境温度下在水中、密封袋中或在空气中储存 28 天后的机械抗压强度为大于 8MPa。

37. 权利要求 22 至 24 之一的组合物,其中按重量计,水泥浆中水溶液的掺合量是 21.8%至 30.5%。

## 用于包埋含硼水溶液的水泥基组合物、包埋方法及水泥浆组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于包埋（包覆）含硼水溶液的水泥基组合物，并涉及通过含硼水溶液的胶结作用来进行包埋的方法，其中所述水溶液与所述水泥基组合物捏合、混合。

[0002] 本发明还涉及由此得到的水泥浆组合物。

[0003] 可以根据本发明的水泥浆配制物、以及通过本发明的方法、经本发明的水泥基组合物胶结作用而包埋的含硼水溶液特别是具有高浓度硼的水溶液。特别地，这种水溶液由工业过程产生的含硼废水液构成；例如，其可以是核工业产生的废液，例如由压水反应堆的主冷却回路排放、净化得到的排放水溶液。

[0004] 应当指出，术语“浆料”是一种表示水 / 水泥 / 砂的混合物的土木工程术语，该混合物具有有利于流动的流变行为。术语“包埋（包覆）产品”属于废料管理词汇。它表示废料和任选的水（如果废料不是水溶液）/ 水泥 / 砂的混合物，与捏合、混合之后的流变行为无关。在本发明的上下文中，术语“浆料”和“包埋产品”一般是等同的。

[0005] 本发明的技术领域通常可限定为通过在水泥基基质中调理、惰化或包埋废液，以包埋或惰化废液，特别是废水。更特别地，本发明关心的主题是调理、惰化或包埋含硼废水溶液，特别是含高浓度硼的废水溶液。

### 背景技术

[0006] 硼以硼酸形式被引入到压水反应堆的主冷却回路中，在补偿控制棒中作中子吸收剂。

[0007] 当主回路被排放、净化时，含硼酸盐的溶液成为废料，该废料在用氢氧化钠调理 pH 值并与其它料流任意混合之后，被蒸发处理。

[0008] 得到的浓缩物通常具有较低的活性，例如，所述活性是 1 到  $6 \times 10^{10} \text{Bq/m}^3$ ，但是其含有高浓度的硼，其浓度可高达 30 至 40g/L 的数值。

[0009] 为了将这些浓缩物转化为固态、稳定、整块和封闭的形式，并构成符合处理和储存标准、规范的浆料，通过胶结作用来调理这些浓缩物。为此，将这些浓缩物与水硬性粘结剂、用于水合水泥的废水捏合、混合，然后注入容器中。

[0010] 无论废料是什么，废料的包埋（包覆）一般利用粘结剂实行，该粘结剂是波特兰型硅钙水泥，任选包含添加剂例如：高炉熟料、粉煤灰、天然或人造火山灰、气相二氧化硅、石灰石等等。

[0011] 然而，在本发明特别涉及的含硼酸盐废料的情况下，所述粘结剂的使用遇到严重的问题：废料中硼的存在抑制了水泥的凝固 [1, 2]。此外，应当注意的是，由于硼砂的高效，甚至在高温下，硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  都可作为准备用于油井井壁注射浆料的缓凝剂使用 [3]。

[0012] 为了解释由硼引起的水合延迟，一般提出的作用模式为两种类型：

[0013] - (i) 在水泥颗粒表面形成了无定形的凝胶阻碍性沉淀，其阻止水合反应必需的离子交换 [1, 4, 5]，或

[0014] - (ii) 在钙硅酸盐水合（水泥的一种水合）的链末端的硼酸盐离子的化学吸附作用，该化学吸附可能会阻碍水合硅酸钙链的生长 [6]。

[0015] 这种阻碍作用可以通过用石灰处理该废料来部分除去 [7,8]。这是当前选自工业应用的参考解决方法。通常将石灰添加到具有水泥和砂的废料中，同时进行捏合、混合。

[0016] 浓缩物的掺合度按重量计在 18 至 20% 之间。用石灰处理使得可以避免硼酸盐完全抑制凝固的作用，但是其具有两个缺点。

[0017] 首先，凝固时间仍然很长，通常是约一周，这有时会出现一些问题，因为一些包埋产品需要几个月来硬化。另外，通过添加石灰会形成含硼酸盐的沉淀物： $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其在水泥基质中快速地失去其稳定性。这是由于硼参与了热力学稳定的硼铝酸钙水合物（AFt 或 AFm 型的相）延迟形成的缘故。

[0018] 已经研究了取代上述石灰 / 波特兰水泥配制物的两种备选方案：

[0019] (i) 通过粉煤灰的碱性活化反应制备包埋基质 [9]。建议的配制物具有按重量计高掺合度（36.67%）的废料，但是废料中硼的浓度（15g/L）是压水核电站产生的蒸发浓缩物中通常遇到的浓度的一半，并且包埋方法包括实施费用昂贵、以及在 85℃ 下硬化 24 个小时的阶段。

[0020] (ii) 使用石灰、高铝水泥和任选波特兰水泥的混合物，其目的在于，使以  $\text{AF}_t$  或  $\text{AF}_m$  相的形式在水泥介质中稳定的硼酸盐离子直接沉淀。

[0021]  $\text{AF}_t$  和  $\text{AF}_m$  相分别具有通式  $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 X 表示一价阴离子，或二价阴离子。Wenda 和 Kuzel 在 1986 年已经揭示存在以  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  ( $\text{AF}_t$ ) 或  $\text{HBO}_3^{2-}$  ( $\text{AF}_m$ ) 的形式掺合硼的矿物质 [10]。Poellman 等 [11] 已经通过显示存在含硫酸盐和含硼酸盐的相之间的固溶体来归纳这些结论。

[0022] Roux 提出了第一个包埋配制物 [1]。其 [硼] 的浓度为 35g/L 的含硼酸盐的浓缩物与波特兰水泥、熔融型高铝水泥、石灰和砂的混合物捏合、混合。废料的掺合度按重量计设为 21%。得到的包埋产品表现出有益的性质：它是自流平材料，凝固时间为 45h，在水中养护 90 天后的抗压强度为 48 至 57MPa。然而，该配制物中的大量组分使包埋粘结剂的组合物变得复杂。

[0023] 在 2001 年，Goni 等 [12] 测试了用高铝水泥和石灰的混合物包埋硼浓度为 45g/L 的废料的可行性。废料的掺合度按重量计设为 42%。材料在少于 7 天凝固，具有大约  $10^{-9}\text{cm/s}$  的有效扩散系数  $D_e$ ，与由波特兰水泥和石灰制备的对照材料相比，其可以提供更好地对硼的限制，其中对照材料的有效扩散系数  $D_e$  为大约  $10^{-8}\text{cm/s}$ 。然而，考虑到该配制物的高的水用量 ( $E/C = 0.95$ ) 以及在水合第一阶段形成的铝酸盐相的可能的长期转化，所得材料的机械性能证明是不够好的。此外，配制物中砂的缺乏导致预期凝固期间材料会有强烈的尺寸变化。

[0024] 文献 W0-A-2006/027554 描述了一种用于包封、包埋（包覆）的材料方法，其通过使用水泥组合物进行处理。被包封、包覆、包埋的材料是例如废料和离子交换树脂，也可以是金属。这些废料特别地是核工业产生的废料。含硼水溶液的处理既没有被提到，也没人想到。这个文献不涉及含硼废料的调理。

[0025] 根据以上所述，存在以下的需求：其包括用于包埋含硼水溶液的水泥基配制物；使用所述水泥配制物、通过含硼水溶液胶结而进行包埋的方法；以及通过将所述含硼水溶

液与所述水泥基配制物捏和、混合得到水泥浆配制物,这种方法和 / 或这些水泥浆和 / 或水泥配制物特别地:

- [0026] - 简单可靠并且不导致过多的应用成本;
- [0027] - 不涉及用石灰处理;
- [0028] - 使得能够包埋具有高浓度例如大于或等于 35g/L 的硼的水溶液,例如用于处理压水核反应堆流出物的设备产生的蒸发浓缩物;
- [0029] - 不管含硼溶液的来源,使得能够包埋所有类型的含硼溶液;
- [0030] - 不需要额外提供水,水泥通过溶液例如废料产品提供的水进行水合;
- [0031] - 允许溶液例如废料产品的掺合度按重量计大于 20%,这是用石灰处理溶液例如废料产品的参考配制物的掺合度;
- [0032] - 关于粘度和凝固时间,与工业实践的限制条件一致。特别地,根据本发明的水泥浆组合物必须特别具有使捏合机、混合机易于清空并限制冲洗用水体积的粘度;如果在操作中发生故障,为了排除在捏合机、混合机中凝固的风险,凝固时间必须大于 5 小时,且必须少于一周,这是用石灰处理的废料的参考配制物的凝固时间;
- [0033] - 使得能够提供对硼的限制。
- [0034] 此外,在处理的溶液为放射性溶液、比如放射性废品的情况下,在用根据本发明和本发明的水泥浆配制物的水泥基组合物包埋之后,包埋废料也必须达到低放废料 (low level waste) 的表面存储场所的准入标准 [13,14]。
- [0035] 在法国,这些准入标准如下:
- [0036] - 没有浸出水不能少于 24 小时;
- [0037] - 在空气、水或者密闭袋中 20℃ 下养护 90 天后的抗压强度大于 8MPa。

## 发明内容

[0038] 本发明的目的是提供一种水泥基组合物、水泥浆和含硼水溶液通过胶结来包埋的方法,其符合以上所列出的需要、限制、要求和标准。

[0039] 本发明的目的还包括提供一种水泥基组合物、水泥浆组合物以及含硼水溶液通过胶结作用来包埋的方法,其不具有现有技术的组合物和方法中的不利、缺点、限制和劣势,并且解决了现有技术的组合物和方法的问题。

[0040] 本发明的目的除了促进相对于传统配制物的含硼水泥或者包封水泥浆的凝固之外,同时还保留了所述材料的所有有益性能,特别是该材料可以在工业上使用以及随后准入存储场所的性能。

[0041] 根据本发明,这个目的和其他目的通过用于包埋含硼水溶液的水泥基组合物实现,所述组合物由任选包括石膏的硫铝酸盐(硫铝)水泥和砂组成。

[0042] 在现有技术中从没有描述和建议准备用于包埋含硼水溶液的这种水泥基组合物。

[0043] 本发明此外还涉及含硼水溶液通过胶结作用来包埋的方法,其中该水溶液与所述水泥基组合物捏合、混合。

[0044] 现有技术中同样从没有描述或建议这种方法。

[0045] 最后,本发明涉及通过将含硼水溶液与所述水泥基组合物捏合、混合而制备的水泥浆组合物,其中该含硼水溶液是待调理的溶液。

[0046] 在现有技术中也从没有描述或建议这种水泥浆组合物。

[0047] 术语“水泥浆”对于水泥领域的技术人员来说是具有明确的含义的术语，并且在这个技术领域是通用的。

[0048] 根据本发明的组合物（基于水泥和水泥浆）和方法符合以上所列出的需要、限制、要求和标准，这使得其能够克服现有技术的组合物和方法的不利、缺点、限制和劣势，并提供一种对现有技术中组合物和方法的问题的解决方案。

[0049] 这将通过以下实施例进行说明。

[0050] 特别地，所述包埋产品也可以称为水泥浆，即随后将本发明的含硼溶液与水泥基组合物（砂、水泥和任意石膏）捏合、混合而得到的混合物，其通常具有按重量计 21.8 至 30.5% 的硼的掺合度，该掺合度是用石灰处理的根据现有技术的配制物制备的包埋产品的掺合度的 1.1 至 1.5 倍。包埋产品的凝固时间（用 Langavant 半绝热量热法确定的通过水泥水合反应引起温度升高的最长时间来评价）通常是从 26 至 111 小时，最常见为少于 80 小时，与含硼废料用石灰处理、根据现有技术的配制物制备的包埋产品相比，其凝固一般加快 1.6 到 8.1 倍。

[0051] 此外，令人意外地，掺合的溶液及废料的重量的显著增加连同凝固的显著加速并没有损坏包埋材料的其它性能，特别是关于流动性、泌水性 (bleeding)、升温 and 机械强度的性能。

[0052] 因此应当注意，24 小时没有泌水、凝固过程中温升低于 60°C、不添加有机辅剂的水泥浆的流动性（一般通过一升材料经过具有 12.5mm 管口的 Marsh 锥的重力流动时间小于 90s 来限定）、和在水中、密封袋或者空气中在室温下储存 28 天后、也可以是 90 天后具有超过 8MPa 限制的机械抗压强度（凝固之后）。

[0053] 根据本发明的包埋材料使得能够得到非常轻微的膨胀，以及甚至在某种情况下的收缩，这是一种被追寻并希望的性能。换句话说，根据本发明的材料不是膨胀性材料。因此，可以注意的是，特别是由于所用水泥的特性的结果，本发明的包埋产品在空气中储存时表现出收缩和膨胀（见实施例 1 的配方 II）。

[0054] 同样，根据本发明的包埋材料在水中具有很低的膨胀（见实施例 1 的配方 II）。

[0055] 根据本发明，准备用于包埋含硼水溶液的水泥基组合物包括砂和硫铝酸盐水泥的特定的、合适的混合物。

[0056] 根据本发明，水泥浆组合物同样包括砂、硫铝酸盐水泥和含硼溶液的特定的、合适的混合物。

[0057] 不希望被任何理论约束，通过能够在其结构中掺入硼的水合钙矾石（包括  $AF_4$  相的硫酸盐）和 / 或单硫型硫铝酸钙（包括  $AF_3$  相的硫酸盐）水合物，硫铝酸盐（硫铝）水泥得以形成，硼通过水溶液例如废料提供。

[0058] 通过硫铝酸盐水泥水合物提供的离子替换的可能性已经在提炼富含重金属的惰性废料 [15、16] 或粉状最终工业废料如煅烧和冶炼残渣 [17] 中得到了利用。

[0059] 然而，这里涉及的废料与本发明处理的含硼废料非常不同。这些类型的废料自身存在的问题也根本不同于含硼废料造成的问题。在这些文献中描述的组合物既没有提到砂也没有提到石膏。

[0060] 意外地，本发明显示，任选包括 0-30% 石膏的硫铝酸盐可以单独与砂结合使用，即

特别不含添加的波特兰或其它（水泥），以用于包埋水溶液例如废液，该废液包含很高浓度的硼，硼的浓度在任何情况下都大于用现有技术的水泥组合物和方法处理的废液中的硼的浓度（例如大于或等于 35g/L），如果需要，可以将废水的 pH 调节为大于或等于 11 的值，优选在 11 和 12 之间。

[0061] 文献 [18] 描述了含硫酸盐的粘结剂，该粘结剂的组成不同于参与本发明的配制物的水泥的组成（缺少石膏、砂，没有掺合含硼溶液），并且该粘结剂的基本功能是提高传统粘结剂如石膏的机械抗压强度。

[0062] 换句话说，特别是由于使用的水泥的类型、水泥与砂的结合及水溶液或者处理的废水的类型，本发明的水泥基组合物、使用这种组合物的方法和获得的水泥浆不同于现有技术中的组合物和方法。

[0063] 此外，现有技术中的组合物和方法所希望的目的、即减少废料的可溶部分，与本发明中所希望和实现的主要目的非常不同，本发明的主要目的首要是加快包埋产品的凝固，并增加与传统配制物相比的溶液掺合度，同时保持该材料可以在工业上使用、并随后准入存储场所的性能。

[0064] 换句话说，与传统包埋相比，本发明要解决由硼引起的水泥凝固中的延迟问题，并显著提高“含硼酸盐”废料的掺合度，同时减少所得材料的凝固时间，并且保证硬化后的良好性能。

[0065] 在更详细的方式中，本发明的水泥基组合物包括硫铝酸盐（硫铝）水泥。应注意硫铝酸盐水泥与硫铝酸钙之间的区别：硫铝酸盐水泥包括硫铝酸钙型相（硫铝钙石： $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  或者  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ），硫铝酸钙型相通常为熟料中的主相，但是这种水泥还包括其它相，比如硫酸二钙、钙钛矿、无水石膏以及铝酸钙。

[0066] 例如，这种硫铝酸盐水泥可以由具有如下矿物学组成的熟料构成（按重量计）： $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ :72.8%； $\text{C}_2\text{S}$ :13.4%； $\text{C}_3\text{FT}$ :8.0%； $\text{C}_{12}\text{A}_7$ :3.1%； $\text{MgO}$ :1.7%； $\text{CS}$ :0.7%，按照标准水泥符号（ $\text{C} = \text{CaO}$ ， $\text{S} = \text{SiO}_2$ ， $\text{S}$ （有下划线的）=  $\text{SO}_3$ ， $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{T} = \text{TiO}_2$ ）。

[0067] 有利地，水泥可以包含按重量计至多 30% 的石膏（0 至 30%），优选按重量计 5 至 20% 的石膏，例如按重量计 10 至 15% 的石膏。石膏对  $\text{AF}_m$  相不利，其促进  $\text{AF}_t$  相形成，且是调节包埋产品性能的重要因素。

[0068] 石膏的比例是一个重要参数。这是因为，在调理“含硼酸盐”溶液的情况下，本发明人已经证明，令人意外地，石膏的用量超过 30% 时导致硬化后的材料产生裂纹。

[0069] 根据本发明的水泥基组合物和水泥浆组合物包括砂，优选非碱活性砂，例如枫丹白露 (Fontainebleau) 硅砂。为了在捏合、混合之后提供高流动性的包埋产品，砂优选具有 0-1mm 的颗粒尺寸，更优选 0-350  $\mu\text{m}$ 。

[0070] 根据本发明的组合物不包括石灰。这是因为石灰的存在会引起材料异常膨胀，所以本发明特意将该组分从发明组合物中省略。

[0071] 更具体地，在含硼水溶液通过胶结而包埋的方法中，实施下列连续的阶段：

[0072] - 将上述水泥基组合物与含硼水溶液揉捏、混合，以获得构成包埋产品的水泥砂浆；

[0073] - 使所述包埋产品注入（流入）容器中；

[0074] - 使所述包埋产品在容器中发生凝固；

[0075] - 将容器封闭。

[0076] 更具体而言地,在所述包埋产品流入(注入)到容器内之后,将容器移到陈化室中,在陈化室中,使包埋产品凝固并封闭容器。

[0077] 一般来说,就每一百份水泥(所述水泥任选包括一定量的石膏)来说,含硼水溶液的比例为 60 至 70 份,砂的比例为 50 至 125 份。所述比例通常大致对应于制备的材料中的水含量,因此制备的材料中的水一般为大约 60 至 70 份。

[0078] 在这些情况下,包埋产品中废料的掺合度按重量计一般是 21.8%至 30.5%,其符合包埋产品所希望的技术规格(流动性、凝固、泌水和机械强度)。

[0079] 经过本发明的方法处理并掺合到根据本发明的水泥浆组合物中的水溶液一般包含 10 至 50g/L 的硼,优选包含 20 至 40g/L 的硼。

[0080] 本发明的方法和水泥浆配制物使得能够处理含高浓度硼的溶液,例如大于或等于 35g/L,例如 35 至 50g/L。

[0081] 硼以硼酸和/或硼酸盐离子和/或多硼离子的形式存在。

[0082] 含硼水溶液可以是任何种类的溶液;例如可以是生产过程、工业设备、排空装置、反应器或槽的排放装置、冲洗或清洁操作等等中排出的液体水排放物或废料。

[0083] 这种溶液可以是放射性溶液,优选低活性的。

[0084] 本发明的方法、水泥基组合物和水泥浆配制物使得特别可以处理从压水反应器的主冷却回路的排水装置中得到的水溶液。

[0085] 在捏合、混合之前,含硼水溶液(也称为“含硼酸盐溶液”)的 pH 值一般应调节为大于或等于 11,优选 11 和 12 之间,更优选 11.2 至 11.9,更好为 11.5 至 11.75,甚至更好为大于 11.5 至 11.75。

[0086] 优选 pH 值为,例如 11.2、11.5、11.75 和 11.9。

[0087] 这是因为,对于包埋产品的凝固时间,废料的 pH 值起着非常重要的作用。

[0088] 另一方面,应当注意,根据本发明,通常对于水泥组合物的 pH 值没有要求。

[0089] 可以证明,在本发明通常推荐的 pH 值范围内(例如 11.2 至 11.9),含硼酸盐溶液制备的水泥的水合反应热与用纯水制备的对比水泥的水合反应热相同,这显示了在本发明的特定的 pH 值范围内,硼酸盐对水泥水合反应的抑制作用得到了限制,但是 pH 值位于本发明通常推荐的范围之外,例如 pH 为 10.6 时,对水合反应的该抑制作用仍然存在。

[0090] 例如,可以通过向含硼水溶液中添加氢氧化钠调节 pH 值。

[0091] 含硼水溶液通常在 10°C 至 80°C、优选 20°C 至 60°C 的温度下进行捏合、混合。在胶结前 60°C 的温度使得能够避免捏合、混合上游的储存槽中的盐发生再结晶的任何风险。

[0092] 然而,本发明的方法、水泥基组合物和水泥浆配制物还使得能够在环境温度下,通常为 10°C 至 30°C,优选 15°C 至 25°C,例如 18°C 进行调理或者包埋。

[0093] 通常,将粉状组分(水泥、砂、石膏)预先捏合、混合或者预捏合、预混合,然后将这些预混合组分与溶液捏合、混合,但是也可以设想水泥、砂或者溶液的其它混合模式或者混合顺序。

[0094] 可以在已知的捏合、混合装置中进行捏合、混合,例如容器底部带有旋转桨叶的 Guedu 型捏合器、混合器。

[0095] 通常凝固发生的时间小于一周,优选 26 至 111 小时,如已所见的,这个时间明显少

于现有技术的凝固时间。此外,如果发生故障(运转不正常),为了消除包埋产品在捏合器、混合器中凝固的风险,特别是在调理核废料的情况下,优选或者希望凝固时间大于6小时。遵守的这个标准特别在上述26至111小时的优选范围内。

[0096] 所述凝固伴随着小于60°C的微小温度升高。

#### 附图说明

[0097] 连同附图,参考下列实施例对本发明进行描述,给出的下列实施例仅作为说明而不包含限制,其中:

[0098] - 图1所示为给出了作为包埋产品核心温度升高(°C)的函数的时间(小时)的图,该包埋产品根据配制物VI在18°C由废料制备,并放置在Langavant半绝热量热器中。

#### 具体实施方式

[0099] 实施例1:具有高的废料掺合度的包埋配制物

[0100] 考察的废料由水溶液形成,其中每一升体积的水溶液包括200g硼酸 $H_3BO_3$ 和46g氢氧化钠NaOH。废料按照以下两种方案胶结:

[0101] - 用石灰处理废料,用在调理工厂中普遍使用的配制物(配制物I)制备的波特兰水泥进行包埋,

[0102] - 用根据本发明的硫铝酸盐水泥(配制物II)包埋。

[0103] 表1总结了所用的两种水泥的矿物组成。

[0104] 表1:所用水泥的矿物组成

[0105]

|           | 波特兰水泥         | 硫铝酸盐水泥            |
|-----------|---------------|-------------------|
| 熟料的矿物组成   | $C_3S$ :65.6% | $C_4A_3S$ :72.8%  |
|           | $C_2S$ :16.0% | $C_2S$ :13.4%     |
|           |               | $C_3FT$ :8.0%     |
|           | $C_3A$ :4.04% | $C_{12}A_7$ :3.1% |
|           | $C_4F$ :5.6%  | MgO:1.7%          |
|           |               | CS:0.7%           |
| 粘结剂中石膏化程度 | 3.5%          | 19.7%             |

[0106] 在这个表中,使用传统水泥符号,即:

[0107] -C = CaO;

[0108] -S =  $SiO_2$ ;

[0109] -S(有下划线的) =  $SO_3$ ;

[0110] -A =  $Al_2O_3$ ;

[0111] -F =  $Fe_2O_3$ ;

[0112] -T =  $TiO_2$ 。

[0113] 为了考察调理设备的工艺条件,将废料调节为60°C。在用硫铝酸盐水泥包埋的情况下,通过每1升体积添加83.5g氢氧化钠NaOH将废料的pH值调节为11.5。随后,将这些废料与根据表2所述配方的预混粉料进行捏合、混合。所用的砂是粒径为0-350  $\mu m$ 的枫丹白露硅砂。

[0114] 表 2 :包埋配方 ( 每 100g 水泥 ) 和所得材料的性能

[0115]

|                            | 配方 I                                                                                                               | 配方 II                                                                                                             |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 包埋产品组成                     | 波特兰水泥 100g<br>砂 75g<br>石灰 6g<br>废料 40g                                                                             | 硫铝酸盐水泥 100g<br>砂 50g<br>废料 65g                                                                                    |
| 废料的掺合量                     | 18%                                                                                                                | 30.2%                                                                                                             |
| 按重量计                       |                                                                                                                    |                                                                                                                   |
| Marsh 锥测量的流动时间 (12.5mm 管口) |                                                                                                                    | 39s                                                                                                               |
| 泌水                         | 1h :0%<br>3h :0%<br>24h :0%                                                                                        | 1h :0%<br>3h :0%<br>24h :0%                                                                                       |
| 热凝固                        | 185h                                                                                                               | 57h                                                                                                               |
| 最大温升                       | 37°C                                                                                                               | 55°C                                                                                                              |
| 抗压强度                       | 90d- 水 :72MPa<br>90d- 袋 :63MPa<br>90d- 空气 :70MPa                                                                   | 28d- 水 :53MPa<br>28d- 袋 :48MPa<br>28d- 空气 :44MPa                                                                  |
| 尺寸变化                       | 28d- 水 :+344 $\mu\text{m}/\text{m}$<br>28d- 袋 :-500 $\mu\text{m}/\text{m}$<br>28d- 空气 :-993 $\mu\text{m}/\text{m}$ | 28d- 水 :+780 $\mu\text{m}/\text{m}$<br>28d- 袋 :+44 $\mu\text{m}/\text{m}$<br>28d- 空气 :-275 $\mu\text{m}/\text{m}$ |

[0116] 所得包埋产品形成的一系列特性主题 ( 表 2 ) :

[0117] - 通过测量一升包埋产品流经具有 12.5mm 管口的 Marsh 锥所需的时间来评价流动性 ;

[0118] - 根据标准 NF P18-507 测量每 100ml 包埋产品在 1h、3h 和 24h 时的泌水 ;

[0119] - 通过测量如标准 NF P15-436 所定义的 Langavant 半绝热量热器中的 1575g 包埋产品温升到最大值时所需的时间来评价凝固时间 ;

[0120] - 根据标准 EN196-1 测量在环境温度下储存在水中、袋中或者空气中的  $4 \times 4 \times 16\text{cm}$  测试样品的抗压强度 ;

[0121] - 测量在环境温度下储存在水中、袋中或空气中的  $4 \times 4 \times 16\text{cm}$  测试样品的长度变化。

[0122] 测量“热凝固”优于测量 Vicat 凝固,因为后者对于慢凝固材料非常不准确。

[0123] 显然,与参考配方 I 比较,本发明使得包埋产品中废料的掺合量按重量计提高 1.67 倍,同时材料凝固加速 3.2 倍时。在研究期间,所得材料显示出以下的有益特性 :

[0124] - 没有泌水,

[0125] - 温度升高少于  $60^{\circ}\text{C}$ ,

[0126] - 不添加有机辅剂的浆料类的流动性,

[0127] - 机械强度大大超过 28 天期间 8MPa 的限制,

[0128] - 适度的尺寸变化,在密封袋中抵消的收缩。

[0129] 当根据本发明（配方 II）的包埋产品储存在空气中时，会显示收缩，例如非常缓慢地在空气中养护 28 天之后，具有 0.028% 的收缩。

[0130] 实施例 2：快速凝固配方

[0131] 考察的废料由水溶液形成，每一升体积的该水溶液包括 200g 硼酸  $H_3BO_3$  和 46g 氢氧化钠 NaOH。废料根据本发明的三种选择方式胶结。

[0132] 为了考察调理设备的工艺条件，将废料调节为 60℃。在调节 pH 值之后，随后，将这些废料与根据表 3 所述配方的预混粉料进行捏合、混合。所用砂是颗粒尺寸为 0-350  $\mu m$  的枫丹白露硅砂。

[0133] 表 3：包埋配方和所得材料的性能

[0134]

|                           | 配方 III                                           | 配方 IV                                            | 配方 V                                             |
|---------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| pH 调节值                    | 12                                               | 11.75                                            | 11.75                                            |
| 添加的氢氧化钠的重量（每 1L 废料）       | 94.1g                                            | 87.7g                                            | 87.7g                                            |
| 硫铝酸盐水泥的石膏化                | 15%                                              | 8%                                               | 17.3%                                            |
| 包埋配制物                     | 水泥 100g<br>砂 87.5g<br>废料 65g                     | 水泥 100g<br>砂 87.5g<br>废料 65g                     | 水泥 100g<br>砂 125g<br>废料 65g                      |
| 废料掺合量按重量计                 | 25.7%                                            | 25.7%                                            | 22.4%                                            |
| Marsh 锥测量的流动时间（12.5mm 管口） | 34s                                              | 25s                                              | 80s                                              |
| 泌水                        | 1h :0%<br>3h :0%<br>24h :0%                      | 1h :0%<br>3h :0%<br>24h :0%                      | 1h :0%<br>3h :0%<br>24h :0%                      |
| 热凝固                       | 26h                                              | 35h                                              | 44h                                              |
| 最大温升                      | 47.5℃                                            | 56.2℃                                            | 47.3℃                                            |
| 抗压强度                      | 28d- 水 :51MPa<br>28d- 袋 :47MPa<br>28d- 空气 :44MPa | 28d- 水 :38MPa<br>28d- 袋 :36MPa<br>28d- 空气 :32MPa | 28d- 水 :62MPa<br>28d- 袋 :64MPa<br>28d- 空气 :46MPa |

[0135] 获得的包埋产品形成根据方案与实施例 1 中存在的那些特征相似的特征主题。显然，在研究期间，与参考配方 I 相比，本发明的备选形式使得包埋产品的凝固时间能够减少 4 至 7 倍，没有不可接受的性能劣化或者没有废料掺合度的减小。

[0136] 实施例 3：在 18℃ 下废料的包埋

[0137] 考察的废料由水溶液形成，每一升体积该水溶液包括 200g 硼酸  $H_3BO_3$  和 130.4g 氢氧化钠 NaOH。包埋时的温度为 18℃。

[0138] 根据配方 VI，通过废料与硫铝酸盐水泥、10.3% 的石膏和颗粒尺寸为 0-350  $\mu m$  的硅砂的混合物捏合、混合制备包埋产品。

[0139] 配方 VI：硫铝酸盐水泥：100g

[0140] 砂：150g

[0141] 废料：65g

[0142] 如标准 NF P15-436 所确定的，通过测量放在 Langavant 量热器中的 1575g 包埋产品核心温度升高来监测水泥的水合过程。所得记录见图 1 中表示。

[0143] 在时间为 67 时观察到的温度峰值证实了水合进展。因此本实施例说明了本发明调理废料不预先加热的可能性。

[0144] 实施例 4 : 硫铝酸盐水泥限制硼的能力

[0145] 为了评价硫铝酸盐水泥限制硼的能力, 通过混合 100g 水泥和 45g 含 9g 硼酸和 6.5g 氢氧化钠 NaOH 的水溶液制备浆料 (paste)。硫铝酸盐水泥中石膏的含量为 0%、10%、20% 或 30%。废料温度是 20°C。将所得材料储存在密封袋中。在 1 天和 28 天的时间期间, 试样如果需要粉碎, 则将其以 9ml/g (水的体积 / 固体的重量) 的比例放入超纯水的悬浮体中。搅拌 24 小时后, 分析释放到溶液中的硼的量。所得结果在表 4 中概括。

[0146] 表 4 : 从硫铝酸盐水泥浆料中浸出的硼的分数 (fraction)

[0147]

| 试样龄期 | 含 0% 石膏<br>的水泥 | 含 10% 石膏<br>的水泥 | 含 20% 石膏<br>的水泥 | 含 30% 石膏<br>的水泥 |
|------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 天  | 4.9            | 4.1             | 3.2             | 4.0             |
| 28 天 | 3.1            | 1.3             | 1.3             | 1.8             |

[0148] 显然, 从水合的第一阶段, 相当大部分的硼被插入到材料的固态结构中, 并且所述部分硼是弱稳定地 : 龄期为 1 天的试样浸出的硼的分数低于 5%。此外, 包括 10% 或者 20% 石膏的粘结剂在 28 天期间显示了最优的限制硼的性能 : 最初存在于混合溶液中的 98.7% 的硼变为不溶。

[0149] 本实施例说明了在本发明中使用的硫铝酸盐水泥限制硼的能力。

[0150] 实施例 5 : 具有非常高浓度硼 ( $[B] = 50\text{g/l}$ ) 的废料的包埋

[0151] 考察的废料由水溶液形成, 每一升该水溶液包括 286.11g 硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和 194g 氢氧化钠 NaOH。废料在 60°C 下的 pH 为 12。

[0152] 为了考察调理设备的工艺条件, 将废料调节为 60°C。使废料与根据实施例 2 中的上述配方 III 的预混粉状物料捏合、混合。所用的砂是颗粒尺寸为 0-350  $\mu\text{m}$  的枫丹白露硅砂。

[0153] 获得的包埋产品形成根据方案与实施例 1 中存在的那些特征相似的特征主题 (表 5)。

[0154] 表 5

[0155]

|                               | 配方 III                       |
|-------------------------------|------------------------------|
| 废料的 pH(60°C)                  | 12                           |
| 硫铝酸盐水泥的石膏化                    | 15%                          |
| 包埋配方                          | 水泥 100g<br>砂 87.5g<br>废料 65g |
| 按重量计的废料的掺含量                   | 25.7%                        |
| Marsh 锥测量的流动时间<br>(12.5mm 管口) | 77s                          |

|      |               |
|------|---------------|
| 泌水   | 1h :0%        |
|      | 3h :0%        |
|      | 24h :0%       |
| 热凝固  | 37.8h         |
| 最大温升 | 46℃           |
| 抗压强度 | 28d- 水 :35MPa |
|      | 28d- 袋 :32MPa |
|      | 28- 空气 :31MPa |

[0156] 在研究期间,材料具有有益的特性(表5):尽管含有极大浓度的缓凝剂,但是凝固仍低于40h,按重量计的掺合度(25.7%)大于现有技术状态中用石灰处理的配方中的掺合度(18-20%),用 Marsh 锥测量的流动时间低于90s,没有泌水,在水合过程中温度适当升高,在28天时的抗压强度远大于要求的最小极限值8MPa。

[0157] 因此本实施例表明,使用本发明所述的水泥基组合物,能够调理具有很高硼含量([B] = 50g/l)的废料。

[0158] 实施例6:pH值对于包埋含硼废料的材料的凝固时间的影响

[0159] - 在混合溶液中的硼的浓度为35g/l。

[0160] - 水/水泥和砂/水泥的重量比分别为0.5和3。

[0161] - 所用硫铝酸盐水泥包括20%的石膏。

[0162] 表6:pH值对于包埋含硼废料的材料的凝固时间的影响(实施例6)

[0163]

| pH        | 水合热(J/g 粘结剂) |
|-----------|--------------|
| 8.2       | -            |
| 9.4       | 54           |
| 10.6      | 100          |
| 11.2      | 297          |
| 11.9      | 290          |
| 与纯水混合的比较例 | 300          |

[0164] 表1显示,文献WO-A-2006/027554中所描述的配制物不适用于调理含硼酸盐溶液。在pH值为10.6时,在该文献确定的最优区域内,本发明的测试显示,水泥水合热仅为用纯水混合的对照例(300J/g)的三分之一,这证明了对水泥水合作用的抑制。另一方面,对于pH值为11.2或11.9,比如本发明中所一般性推荐的,水泥水合热与对照例的水合热相类似,这表明对水合的抑制作用已经得到了限制。

[0165] 参考文献

[0166] C. Roux, "Conditionnement par des Liants Hydrauliques de Concentrats Boratés Radioactifs" [ "Conditioning by Hydraulic Binders of Radioactive Borate-comprising Concentrates" ], Doctoral thesis of the Université Paris Sud-Orsay (1989)

[0167] V. S. Ramachandran, M. S. Lowery, "Conduction Calorimetric Investigation of the Effect of Retarders on the Hydration of Portland Cement", Thermochimica Acta, 195 (1992), 373-387

[0168] J. Bensted, I. C. Callaghan, A. Lepre, "Comparative Study of the Efficiency of Various Borate Compounds as Set-Retarders of Class G Oil well Cement", Cem. Concr.

Res. ,21(1991),663-668

[0169] A. Joisel, "Les Adjuvants di Ciment" [ "Cement Adjuvants"], edited by the author, Ecole Polytechnique, Paris(1973)

[0170] J. M. Casabonne Masonnave, "Immobilization of Borate and Phosphates Anions with Saturated Lime Solutions", Solid State Ionics, 59(1993), 133-139

[0171] I. S. Bell, P. Coveney, "Molecular Modelling of the Mechanism of Action of Borate Retarders on Hydrating Cements at High Temperature", Molecular Simulation, 20(1998), 331-356

[0172] A. Saas, P. Vaunois, "Enrobage de Déchets dans les Liant Hydrauliques" [ "Embedding of Waste in Hydraulic Binders"], Rapport Technique CEA/DRDD No. 85/84(1985)

[0173] E. Benavides, "Immobilization of Evaporator Concentrates with High Boron Content in Cement Matrix", SIEN' 97, International Symposium on Nuclear Energy Radioactive Waste Management, Bucharest, 2(1997), 470-471

[0174] A. Palomo, J. I. Lopez de la Fuente, "Alkali-Activated Cementitious Materials: Alternative Matrices for the Immobilization of Hazardous Wastes-Part I-Stabilisation of Boron", Cem. Concr. Res. , 33(2003), 281-288

[0175] R. Wenda, H. J. Kuzel, proc. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 3(1983), 37-38

[0176] H. Poellmann, S. Auer, H. J. Kuzel, "Solid Solution of Ettringites-Part II-Incorporation of  $B(OH)_4^-$  and  $CrO_4^{2-}$  in  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ", Cem. Concr. Res. , 23(1993), 422-430

[0177] S. Goni, A. Guerrero, "Stability of Calcium Aluminate Cement Matrices Mixed with Borate Solution", Proc. Intern. Conf. On Calcium Aluminate Cement CAC, ISBN 1-86125-142-4(2001), 425-435

[0178] ANDRA Technical Specification No. ACO SP ASRE 99-004/A

[0179] ANDRA Technical Specification No. ACO SP ASRE 99-005/A

[0180] J. Pera, J. Ambroise, M. Chabannet, "Valorization of Automotive Shredder Residue in Building Materials", Cem. Concr. Res. , 34(2004), 557-562

[0181] S. Peysson, J. pera, M. Chabannet, "Immobilization of Heavy Metals by Calcium Suphoaluminate Cement", in Cem. Concr. Res. , (2005), 2261-2270

[0182] B. Classen, B. Le Rolland, P. Colombet, "Procédé d' Inertage de Déchets par Enrobage dans un Liant Hydraulique et Premix pour la Mise en Œuvre de ce Procédé" [ "Process for Rendering Inert Waste by Embedding in a Hydraulic Binder and Premix for the Implementation of this Process"], patent FR 2 796 934 A1(1999), EP-A1-1072567 A1

[0183] G. Li, H. Hornain, J. Couturier, "Liant Hydraulique Résultant du Mélange d' un Liant Sulfatique et d' un Liant Comprenant le Composé Minéralogique C4A3S" [ "Hydraulic Binder resulting from the Mixing of a Sulphate-comprising

Binder and of a Binder comprising the MineralogicalCompound C4A3S”], Patent  
FR-A1-2807424(2001)

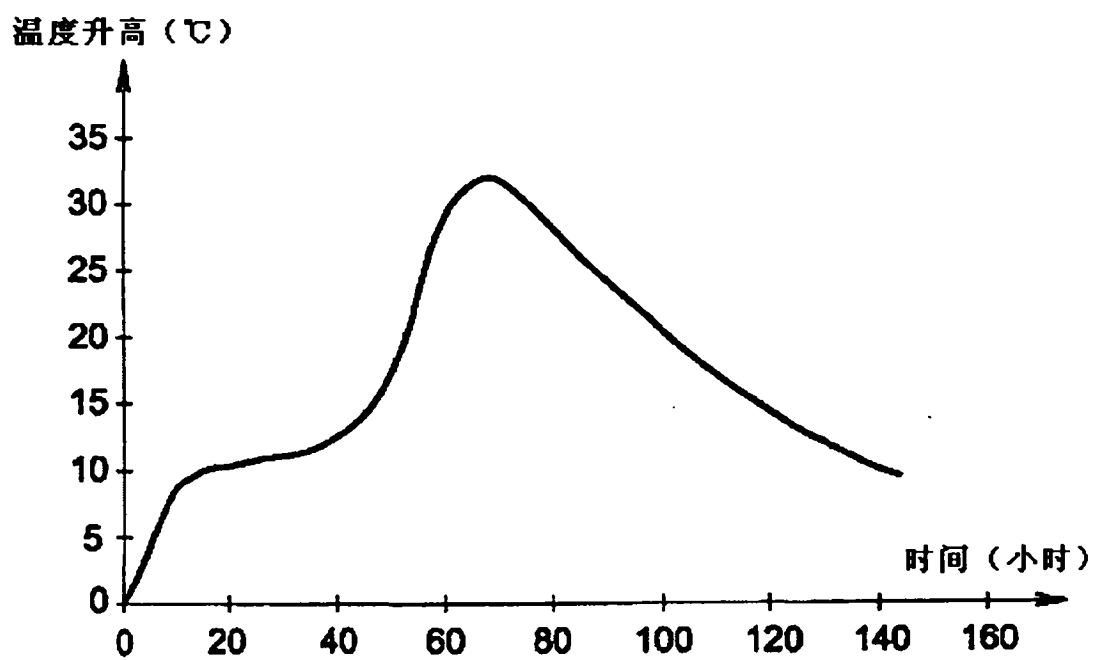


图 1