



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105825906 B

(45)授权公告日 2017. 12. 08

(21)申请号 201610192543.7

(22)申请日 2016.03.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105825906 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路2019号

(72)发明人 钱正华 刘学阳 乔延波 马洪军  
王帅 陈堃

(74)专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002

代理人 邓琪 宋丽荣

(51)Int. Cl.

G21F 9/16(2006.01)

(56)对比文件

US 7103149 N, 1989.05.02, 全文.

JP 5737812 B2, 2015.06.17, 全文.

CN 103886926 A, 2014.06.25, 全文.

CN 102208224 A, 2011.10.05, 全文.

US 7056833 N, 1989.04.04, 摘要及说明书  
实施例.

袁燕秋等. 模拟高盐、高碱中低放废液水泥  
固化体的浸出性能.《西南科技大学学报》.2011,  
第26卷(第2期),

审查员 黄小东

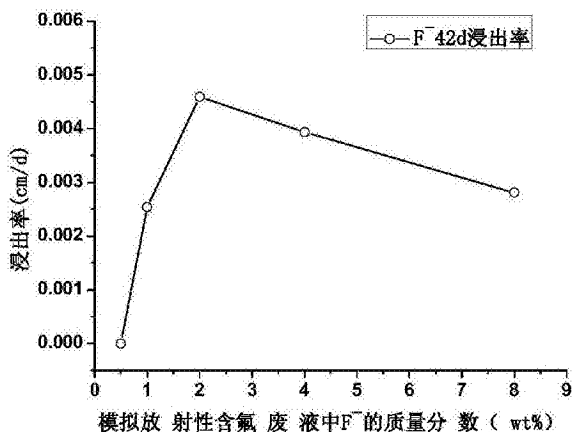
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种放射性含氟废液水泥固化方法

(57)摘要

本发明涉及一种放射性含氟废液水泥固化方法,包括步骤:S1,提供放射性含氟废液;S2,将硅酸盐水泥和添加剂与放射性含氟废液混合,其中,硅酸盐水泥、添加剂和放射性含氟废液的比例为1000kg:500kg:450L;所述添加剂由质量比为1:1:3的沸石、硅灰和石英砂组成;S3,混合物在模具中固化,得到水泥固化体。本发明的放射性含氟废液水泥固化方法,通过沸石来抑制放射性元素和元素氟的析出率;通过硅灰来降低水泥浆流动度,降低泌水性;通过石英砂来增加水泥固化体的抗压强度;如此,本发明提供的水泥固化体的各项指标能满足GB14569.1-2011的要求,且能很好的包容氟元素,使得其几乎没有浸出。



1. 一种放射性含氟废液水泥固化方法,其特征在于,包括步骤:

S1,提供含氟质量浓度在0.5%~8%的放射性含氟废液,该放射性含氟废液中含有氟化钠、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CsNO}_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ;

S2,将硅酸盐水泥和添加剂与放射性含氟废液混合,其中,硅酸盐水泥、添加剂和放射性含氟废液的比例为1000kg:500kg:450L;所述添加剂由质量比为1:1:3的沸石、硅灰和石英砂组成;

S3,混合物在模具中固化,得到水泥固化体。

2. 根据权利要求1所述的放射性含氟废液水泥固化方法,其特征在于,石英砂为200目、400目或1200目的石英砂。

3. 根据权利要求1所述的放射性含氟废液水泥固化方法,其特征在于,步骤S2在水泥胶砂搅拌机的搅拌锅中进行。

## 一种放射性含氟废液水泥固化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水泥固化,更具体地涉及一种放射性含氟废液水泥固化方法。

### 背景技术

[0002] 钚基熔盐堆不同于压水堆,其主冷却剂是一种熔融态的氟化盐。熔盐堆在运行和乏燃料后处理阶段不可避免的产生含氟放射性废液,为保证周边公众安全和大量废液对环境污染的威胁,需要对放射性含氟废液进行减容和固化处理,使其达到安全暂存要求。

[0003] 水泥固化是放射性废液处理的一种常用的方法,它为放射性废液以安全稳定的固体状态封存提供了一种行之有效的办法。水泥固化具有以下优点:设备简单、工艺成熟、操作方便、安全可靠、耗能少、设备投资和运行费用低、固化体机械强度高。

[0004] 目前的水泥固化是针对压水堆的含硼废液,对于放射性含氟废液水泥固化的配方还未见相关报道,亟需开展相关配方研究,以保证形成的水泥固化体能对放射性含氟废液形成有效包容,满足最终处置的要求。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述现有技术存在的问题,本发明旨在提供一种能够有效包容放射性含氟废液的水泥固化体,从而提供一种放射性含氟废液水泥固化方法。

[0006] 本发明所述的放射性含氟废液水泥固化方法,包括步骤:S1,提供放射性含氟废液;S2,将硅酸盐水泥和添加剂与放射性含氟废液混合,其中,硅酸盐水泥、添加剂和放射性含氟废液的比例为1000kg:500kg:450L;所述添加剂由质量比为1:1:3的沸石、硅灰和石英砂组成;S3,混合物在模具中固化,得到水泥固化体。

[0007] 放射性含氟废液中的氟的质量浓度为0.5%-8%。

[0008] 放射性含氟废液中含有氟化钠。

[0009] 放射性含氟废液中还包括 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CsNO}_3$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0010] 石英砂为200目、400目或1200目的石英砂。

[0011] 步骤S2在水泥胶砂搅拌机的搅拌锅中进行。

[0012] 本发明的放射性含氟废液水泥固化方法,通过沸石来抑制放射性元素和元素氟的析出率;通过硅灰来降低水泥浆流动度,降低泌水性;通过石英砂来增加水泥固化体的抗压强度;如此,本发明提供的水泥固化体的各项指标能满足GB14569.1-2011的要求,且能很好的包容氟元素,使得其几乎没有浸出。因此,本发明的放射性含氟废液水泥固化方法能够有效解决放射性含氟废液水泥固化处理问题,为其最终处置提供了基础,填补了国内放射性含氟废液水泥固化配方的空白。

### 附图说明

[0013] 图1是根据本发明的放射性含氟废液水泥固化方法提供的水泥固化体经过抗冲击性能测试后的测试结果图;

- [0014] 图2是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Sr}^{2+}$ 析出率曲线图；  
 [0015] 图3是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Cs}^+$ 析出率曲线图；  
 [0016] 图4是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Co}^{2+}$ 析出率曲线图；  
 [0017] 图5是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Sr}^{2+}$ 累积浸出率曲线图；  
 [0018] 图6是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Cs}^+$ 累积浸出率曲线图；  
 [0019] 图7是模拟核素浸出试验中水泥固化体的模拟 $\text{Co}^{2+}$ 累积浸出率曲线图；  
 [0020] 图8是水泥固化体的 $\text{F}^-$ 浸出-浓度曲线。

### 具体实施方式

- [0021] 下面结合附图,给出本发明的较佳实施例,并予以详细描述。  
 [0022] 本发明的放射性含氟废液水泥固化方法,包括以下步骤:  
 [0023] S1,按照下表1提供放射性含氟废液;  
 [0024] 表1放射性含氟废液组成  
 [0025]

	废液中 F 的质量浓度 \\(wt\%)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ \\(g/L)	$\text{CsNO}_3$ \\(g/L)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ \\(g/L)	NaF \\(g/L)
实施例 1	0.5	10.628	6.746	13.353	11.520
实施例 2	1	10.628	6.746	13.353	23.299
实施例 3	2	10.628	6.746	13.353	47.677
实施例 4	4	10.628	6.746	13.353	99.978
实施例 5	8	10.628	6.746	13.353	221.435

[0026] 其中,该放射性含氟废液可以是经过处理得到的含氟质量浓度在0.5%~8%的放射性废液。实施例5中模拟含氟放射性废液有部分NaF不溶解,需将模拟含氟放射性废液搅拌均匀后进行固化,以保证F的质量浓度达到8%。

[0027] S2,在水泥胶砂搅拌机的搅拌锅中,将1000kg的硅酸盐水泥和500kg的添加剂与450L的放射性含氟废液混合。其中,所述添加剂由100kg的沸石、100kg的硅灰和300kg的石英砂组成。其中,石英砂为200目、400目或1200目的石英砂。其中,搅拌时间约在2-5min即可,优选3min。

[0028] S3,混合物在模具中固化,得到水泥固化体。其中,该模具为塑料模具。混合物注入 $\Phi 50 \times 50\text{mm}^3$ 的塑料模具中固化。

[0029] 实验表明:所有实施例的水泥固化体外观完整,搅拌过程中水泥浆流动度适中,水泥固化体在24h内终凝,且表面完整,没有裂纹。

[0030] 1、以实施例1所得到的水泥固化体进行性能测定

[0031] 1.1、游离液体

[0032] 经过试验发现养护7天后水泥固化体上表面无游离液体,配方满足国标要求。

[0033] 1.2、抗压强度测试

[0034] 按国标GB14569.1-2011《低、中水平放射性废物固化体性能要求水泥固化体》的要

求进行了抗压强度测试、浸泡实验和冻融试验。水泥固化体试样养护28d后的抗压强度不应小于7MPa。水泥固化体试样抗浸泡试验和抗冻融试验后,其外观不应有明显的裂缝或龟裂,抗压强度损失不超过25%。

[0035] 水泥固化体试块在标准养护箱中养护28d后,测试其抗压强度。同时进行浸泡和冻融实验,测试实验后水泥固化体的抗压强度。结果显示水泥固化体的抗压强度远大于7MPa,满足国标的要求。冻融实验后外观没有明显的裂缝或龟裂,满足国家标准固化体冻融后抗压强度损失不超过25%的要求。浸泡实验后外观没有明显的裂缝或龟裂,抗压强度略有增加,满足国家标准固化体浸泡后抗压强度损失不超过25%的要求。抗压强度的平均数据如表2所示。

[0036] 表2水泥固化体抗压强度测试的平均数据

[0037]

测试项目	28d 养护	冻融试验	浸泡试验
平均抗压强度 (MPa)	23.8	21	24.6

[0038] 1.3、抗冲击性能测试

[0039] 按国标GB14569.1-2011《低、中水平放射性废物固化体性能要求水泥固化体》的要求进行了坠落试验,水泥固化体从9米高处自由落体落到水泥地面上不能粉碎。

[0040] 按推荐配方制备 $\Phi 50 \times 50\text{mm}^3$ 的圆柱形样品,在标准养护箱养护28天后进行了坠落试验,试验分别将样品从9米高楼房自由落体到水泥地面上,如图1的三个平行样所示,没有任何一个出现完全破裂,全部满足国家标准要求。

[0041] 1.4、模拟核素浸出试验

[0042] (1) 水泥固化试块制备

[0043] 用上述模拟放射性含氟废液制备 $\Phi 50 \times 50\text{mm}^3$ 的水泥固化试块,准确称量每个试块的重量,根据质量比换算出每个试块中 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的质量。

[0044] 然后将水泥固化体试块按照GB 14569.1-2011要求的养护条件,放入养护箱,在温度 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $90\% \pm 5\%$ 的气氛中养护28d,样品完全满足国家标准GBT 7023-2011要求:几何表面积应为 $(10 \sim 5000) \text{cm}^2$ ;长径比等于或稍大于1。

[0045] (2) 浸泡、取样和换水

[0046] 将 $\Phi 50 \times 50\text{mm}^3$ 水泥固化体样品分别用单股细塑料线十字捆绑后吊入2L带盖聚乙烯塑料瓶中,向塑料瓶中加入1.5L去离子水,使样品处于水体中央。

[0047] 浸出率试验使用200#的去离子水作浸出剂,其电导率约为 $1.436\mu\text{S}/\text{cm}$ ,每次使用量为1.5L,满足国家标准GBT 7023-2011要求:浸出率测定的浸出剂电导率不大于 $150\mu\text{S}/\text{m}$ ;浸出剂体积/样品几何表面积 $= (10 \sim 15) \text{cm}$ 。

[0048] 在浸泡的第1、3、7、10、28、42d进行换水,并取样、酸化以备测量。测量浸出液模拟核素浓度,并计算各核素的浸出率与累积浸出率。

[0049] (3) 试验结果

[0050] 图2、3、4分别给出了水泥固化试块的模拟核素浸出率,在实验所用的配方中,模拟核素的浸出率和累积浸出率大小顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。图5、6、7分别给出了水泥固化试块的模拟核素累积浸出率。

[0051] 从实验结果可以得到, Sr<sup>2+</sup>的42d浸出率为 $1.96 \times 10^{-5}$ cm/d, 累积浸出率为 $1.24 \times 10^{-3}$ cm; Cs<sup>+</sup>的42d浸出率为 $5.58 \times 10^{-4}$ cm/d, 累积浸出率为 $6.77 \times 10^{-2}$ cm; Co<sup>2+</sup>的42d浸出率为 $1.25 \times 10^{-8}$ cm/d, 累积浸出率为 $1.15 \times 10^{-6}$ cm。实验结果表明配方水泥固化试块的浸出率和累积浸出率满足国家标准要求。

[0052] 2、水泥固化体中F<sup>-</sup>的浸出试验

[0053] 对实施例1-5的水泥固化体分别按照核素浸出试验的方法进行养护、浸泡、取样。

[0054] 使用氟离子电极(测试范围>2ppb)测试各水泥固化试块42d的浸出液, 测试结果如表3所示, 图8给出了水泥固化试块的F<sup>-</sup>浸出一浓度曲线。

[0055] 表3水泥固化试块42d的浸出液中F<sup>-</sup>的浸出浓度

[0056]

模拟放射性含氟废液中 F <sup>-</sup> 含量	0.5%	1%	2%	3%	4%
浸出液中 F <sup>-</sup> 的浸出浓度 (ppm)	0	34.71	122.05	198.2	255.94

[0057] 模拟放射性含氟废液中F<sup>-</sup>含量小于8%时, F<sup>-</sup>的42d浸出率先上升后下降, 在2%是达到最大值 $4.59 \times 10^{-3}$ cm/d, 浸出量很低, 说明上述放射性含氟废液水泥固化配方能有效包容氟元素。

[0058] 通过向配方中增加沸石, 抑制了放射性元素和元素氟的析出率; 通过向配方中添加硅灰, 降低了水泥浆流动度, 降低了泌水性; 通过向配方中添加石英砂, 增加了水泥固化体的抗压强度; 水泥固化体的各项指标能满足GB14569.1-2011的要求, 且能很好的包容氟元素, 使得其几乎没有浸出。上述配方能有效解决放射性含氟废液水泥固化处理问题, 为其最终处置提供了基础, 填补了国内放射性含氟废液水泥固化配方的空白。特别地, 本发明通过添加沸石等添加剂针对含氟废液进行有效包容, 具有良好的固化性能。

[0059] 以上所述的, 仅为本发明的较佳实施例, 并非用以限定本发明的范围, 本发明的上述实施例还可以做出各种变化。即凡是依据本发明申请的权利要求书及说明书内容所作的简单、等效变化与修饰, 皆落入本发明专利的权利要求保护范围。本发明未详尽描述的均为常规技术内容。

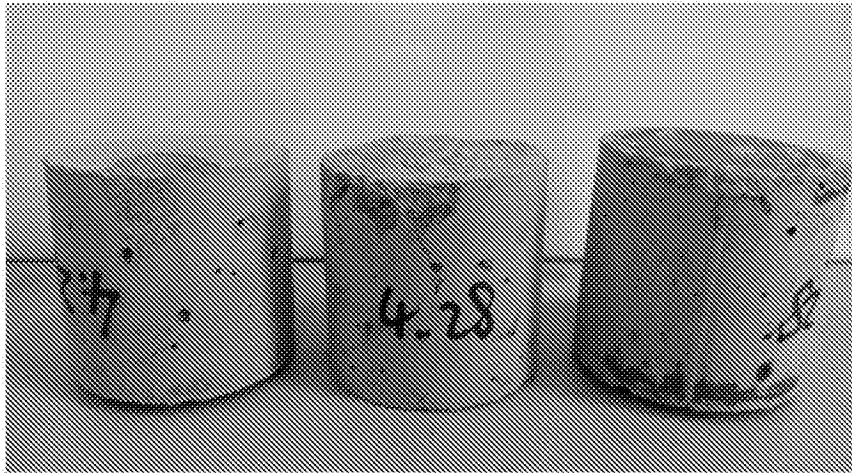


图1

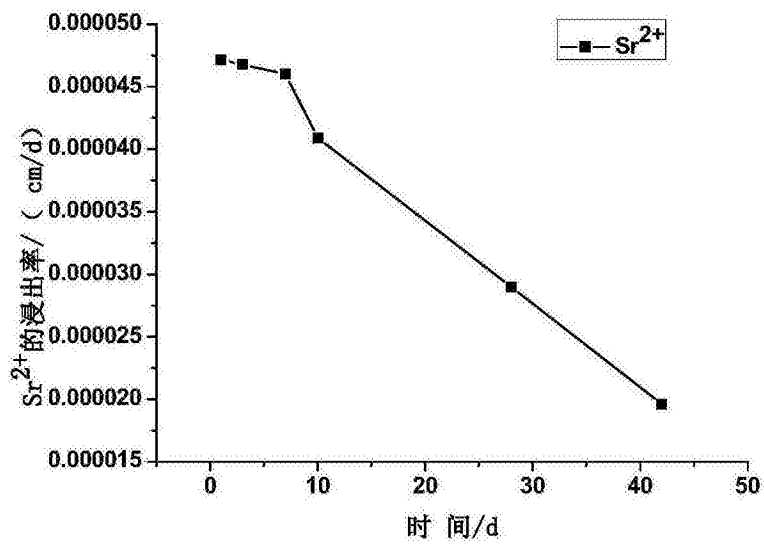


图2

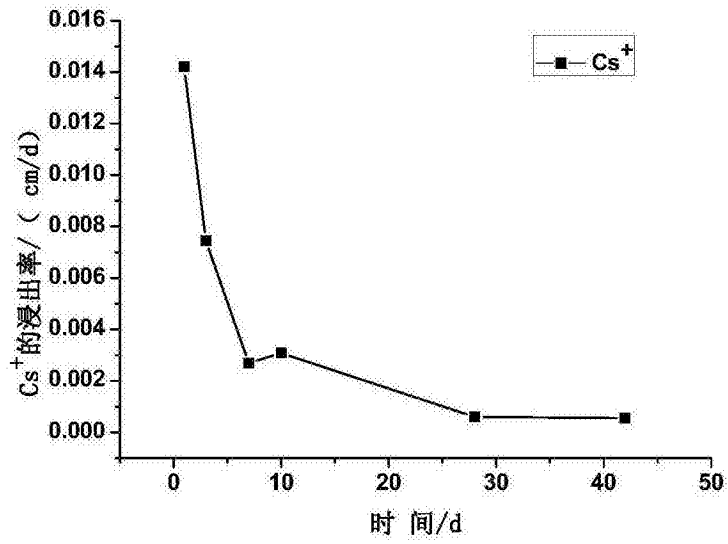


图3

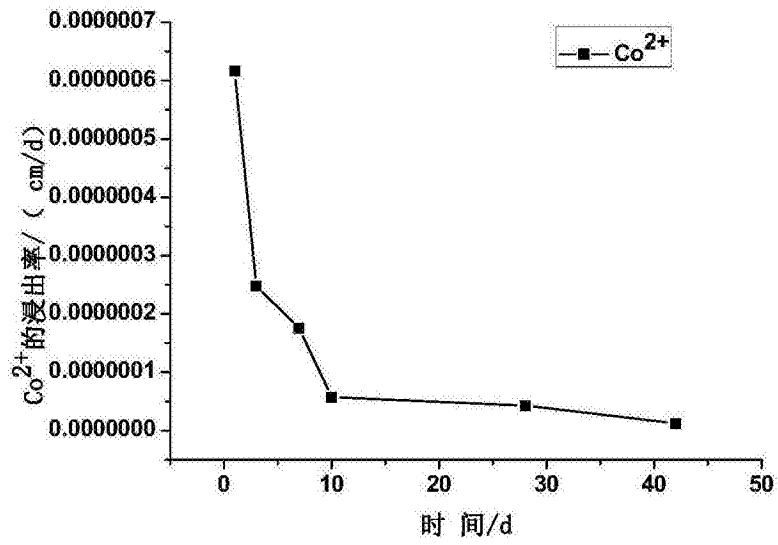


图4



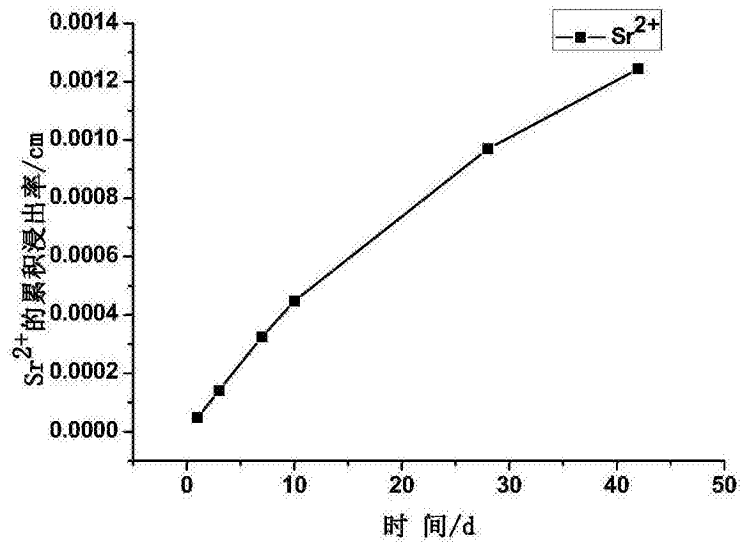


图5

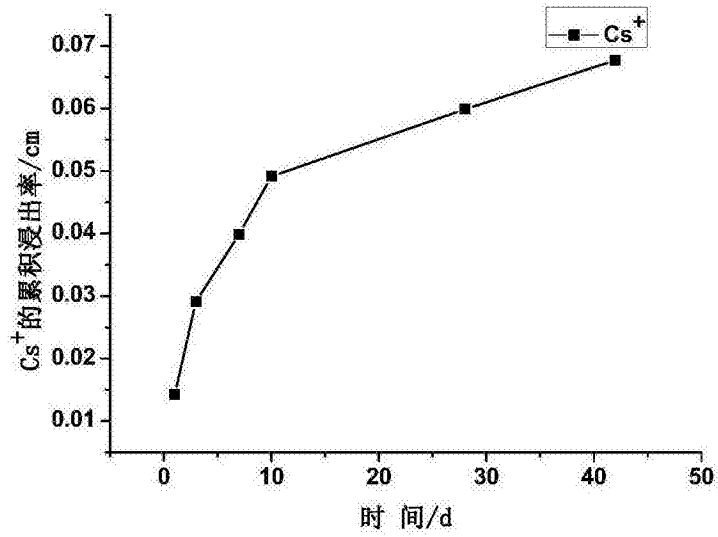


图6

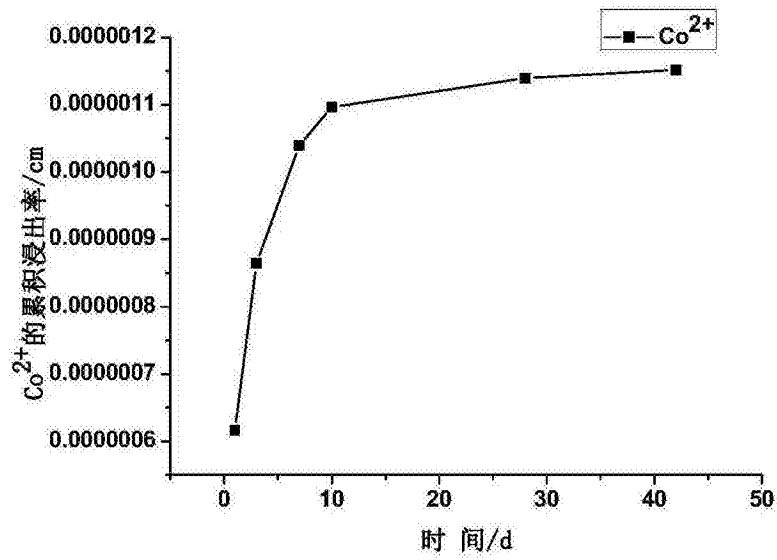


图7

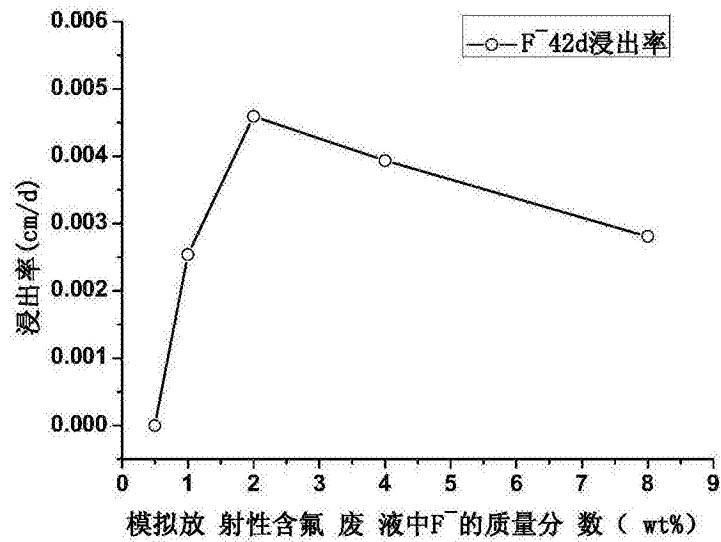


图8