

矿物混合材在放射性废物水泥固化中的作用

李 聪¹, 王 琪¹, 孙奇娜¹, 李俊峰²

(1. 燕山大学环境与化学工程学院河北省应用化学重点实验室, 河北秦皇岛 066004)

(2. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘 要: 水泥固化是核电站放射性废物处理的常用技术, 在放射性废物的水泥固化过程中, 矿物混合材在固化操作性、固化体机械性能及核素浸出性等方面表现出优异性能。综述了活性和非活性矿物混合材的特性, 及其在放射性废物水泥固化中的应用和对固化体性能的影响。活性矿物混合材的形态效应、火山灰效应和微集料效应以及非活性矿物混合材的填充作用可改善水泥固化体性能, 降低水泥水化热升温, 提高固化体抗压强度、抗裂性和耐久性, 降低核素浸出率。混合材种类和掺加比例极大地影响着固化效果, 通过配方实验保证混合材的适当掺量, 可以保证水泥固化体性能的提升, 保证固化体在处置期间的长期稳定性。

关键字: 水泥固化; 放射性废物; 活性矿物混合材; 非活性矿物混合材; 水化活性

中图分类号: TL941 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2016) 07-0509-009

Effects of Mineral Admixtures on Cementation of Radioactive Wastes

LI Cong¹, WANG Qi¹, SUN Qina¹, LI Junfeng²

(1. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(2. Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Cementation is one of the known techniques for radioactive wastes treatment. In the process of radioactive waste cementation, mineral admixtures have significantly positive effects on operational property, mechanical property and nuclides leaching ability. In this paper, the properties of active and non-active mineral admixtures, the applications of mineral admixtures in radioactive wastescementation and the effects on waste-forms properties are reviewed. The morpha effect, pozzolanic activity and micro aggregate effect of activemineral admixtures and at the same time filling effect of non-active mineral admixtures enhance the properties of cement-solidified waste-forms, which involve lower hydration

heat during cement solidification, higher compressive strength, crack resistance and durability as well as lower nuclides leaching ability. Cementation is affected by the types and additive amount of admixtures tremendously; therefore, formula experiments are crucial to obtain appropriate additive amount and to guarantee improvement of mechanical properties and durability of cement-solidified waste-forms.

收稿日期: 2015-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21301151, 20701024, 20111300710); 国家高技术研究发展计划资助项目(012AA063504); 河北省自然科学基金资助项目(B2013203317); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2015176); 教育部长江学者与创新团队计划(IRT13026)

第一作者: 李 聪, 女, 1990 年生, 硕士

通信作者: 孙奇娜, 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师,
Email:sunqn@ysu.edu.cn

DOI: 10.7502/j. issn. 1674-3962.2016.07.05

Key words: cementation; radioactive wastes; active admixtures; non-active admixtures; hydration activity

1 前言

在核电站运行过程和核技术研究中，会产生大量放射性废物，高效、稳定、安全地处置放射性废物是环境保护与核技术发展的一大关键问题。固化/固定化技术利用胶凝材料将放射性核素限定在固体介质中，是处理放射性废物的重要方法。其中，水泥固化被广泛用于中、低放射性废物的处理，如蒸残液、泥浆、废树脂、过滤器芯子等。水泥固化体是非均质的多相体系，包括各种水化产物和残余熟料组成的固相以及孔隙中的液相和气相。孔结构决定了固化体最主要的物理化学性能，也是核素向环境迁移的重要通道^[1]。因此，能有效降低孔隙率、改善孔结构的矿物混合材在水泥固化中表现出重要的作用^[2]。

按照混合材在水泥固化过程中是否发生水化反应，

可将矿物混合材分为活性混合材和非活性混合材。活性混合材具有火山灰活性或潜在水硬性，通常指含有一定量 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 等组分的玻璃态矿物，包括粉煤灰、粒化高炉矿渣、炉渣、偏高岭土、煤矸石、玄武岩、油页岩、陶瓷废料、不锈钢钢渣。非活性材料不含或者含有极少量的玻璃态矿物，在水泥固化中主要起物理填充作用，如石灰石粉、沸石、石英砂等。

2 活性混合材

2.1 活性混合材的作用机理

放射性废物水泥固化常用的活性混合材的主要化学成分见表 1。活性混合材掺入水泥中，水泥浆体的平均孔径明显降低，有害孔明显减少。该过程的反应机理主要有以下三点^[3]：

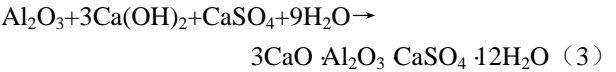
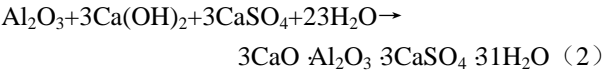
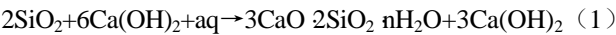
表 1 常见活性混合材主要化学成分（质量百分比）

Table 1 Main chemical composition of common active mineral admixtures (wt%)

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	TFe	FeO	TiO ₂
Coal ash	54.51	32.01	5.61	1.72	1.46	0.58	2.47	0.31	-	-	-	-
Slag sand	62.73	19.68	2.58	2.76	1.18	0.12	0.34	0.14	-	-	0.08	-
Metakaolin	46~52	38~46	<1.5	<1.0	<0.5	-	<1.0	<1.0	-	-	-	-
Gangue	37.91	21.53	7.51	13.55	-	1.06	-	-	-	-	-	4.09
Basalt	47.89	13.17	13.67	9.61	6.3	0.06	1.5	2.1	-	-	-	-
Kerogen shale	59.43	22.32	5.9	3.94	1.01	1.23	-	-	-	-	-	-
Shraff	70.72	23.31	1.24	1.27	0.45	0.07	0.08	1.75	-	-	-	-
Stainless steel	27.6	2.7	-	51.3	7.8	0.27	-	-	3.4	2.7	-	-

（1）形态效应。形态效应针对各种应用于水泥的矿物质粉料，泛指由其颗粒的外观形貌、内部结构、表面性质和颗粒级配等物理性状所产生的效应。活性混合材的比表面积大、具有微集料填充效应，能降低水泥孔隙率、改善孔结构、提高水泥石的密实度，从而提高水泥抗渗性、耐久性。

（2）火山灰效应。活性混合材的潜在活性源于玻璃体中可溶性的 SiO₂、Al₂O₃ 等活性组分。水泥熟料水化时产生的 Ca(OH)₂，在有水存在时会激发活性混合材中的 SiO₂、Al₂O₃，与之迅速反应生成水化硅酸钙（C-S-H）和水化硅酸铝（A-S-H），促进了水泥水化反应的进行^[3]。其主要水化反应如式（1）~（3）^[4]：



（3）微集料效应。矿物质掺加料的微集料效应是指掺加料的微细颗粒均匀分布于水泥浆体的基相之中，就像微细的集料一样。

2.2 粉煤灰

粉煤灰（Coal Ash）属于人工火山灰质混合材，也是火电行业的副产品。粉煤灰主要成分是 SiO₂、

Al₂O₃ Fe₂O₃、CaO，见表 1。根据 CaO 含量高低分为低钙粉煤灰和高钙粉煤灰。低钙粉煤灰 CaO 含量低于 10%，一般是无烟煤燃烧所得的副产品；高钙粉煤灰的 CaO 含量为 15~30%，通常是褐煤和次烟煤燃烧所得的副产品。与低钙粉煤灰相比，高钙粉煤灰通常活性较高。因为高钙粉煤灰所含钙绝大部分以活性结晶化合物形式存在的，此外其所含的钙离子量有利于增强铝硅玻璃的活性。

在水化过程中，掺加了粉煤灰的水泥熟料颗粒首先水化，受熟料水化时析出的 Ca(OH)₂ 的激发，粉煤灰玻璃体中的活性氧化硅和活性氧化铝进入溶液，与 Ca(OH)₂ 反应生成新的水化硅酸钙和水化铝酸钙^[5]。粉煤灰的掺加可以降低水泥水化热，特别是早期水化热，但降低的百分率低于粉煤灰替代水泥的百分率^[6]。当粉煤灰的掺量不超过 20% 时，只对水泥早期水化热有影响，对 7d 龄期的水化热几乎没有影响，对水泥的强度等性能影响不大。但当粉煤灰掺量达到或超过 25% 时，对水泥强度和水化热影响则十分明显，水泥抗压强度下降，水化热降低。粉煤灰对 28d（特别是 7d 龄期）内的固化体强度有较大影响；90d 时，当粉煤灰掺量不大于 30%，强度可与纯水泥持平；180d 时，当粉

煤灰掺量不大于 40%，可以达到纯水泥强度^[7]。另外，相应地提高粉煤灰的掺量，水泥的流动度也会提高。

2.3 粒化高炉矿渣

粒化高炉矿渣（Slag Sand）是炼铁高炉的熔融矿渣经水淬急冷形成的疏松的颗粒，其粒径为 0.5~5mm。水淬粒化高炉矿渣的物相组成大部分为玻璃体，具有较高的化学潜能，在激发剂的作用下具有水硬性。粒化高炉矿渣的主要化学成分有 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂。

冯云^[8]进行了粒化高炉矿渣改善水泥工作性能的一系列研究：当掺加 30% 的矿渣后，水泥标准稠度的需水量由空白样的 26.3% 降到 23.2%，初始流动度得以增加，而水泥的初终凝时间分别延长了 70 和 47 min。掺加矿渣在一定程度上降低了水泥的早期强度。

矿渣对水泥水化热的影响见表 2^[8]。由表 2 可见，S1 号样品 3d 和 7d 水化热下降幅度比较大，并且水化热均低于国家标准 GB200-2003 关于中热水泥 42.5R 的水化热指标。S3 和 S4 号样品只满足低热矿渣水泥 32.5R 对 3d 水化热的指标要求，7d 水化热稍高于国标，但如果再从改善该水泥熟料质量、优化混合材品种和磨细工艺方面进行适当调整，完全可以实现 7d 水化热达到地热矿渣水泥 32.5R 的国标要求。

表 2 粒化高炉矿渣对水泥水化热的影响^[8]

Table 2 The influence of slag powder on cement hydration heat^[8]

	Material proportion		Density (/g cm ⁻³)	Specific surface area (/m ² kg ⁻¹)	Standard consistency/%	Setting time/min		Rupture strength/MPa		Compressive strength/MPa		Hydration heat/(kJ kg ⁻¹)	
	Cement	Slag powder				Initial	Final	3d	28d	3d	28d	3d	7d
	/%	/%											
S1 PO42.5R	100	/	3.08	326	29.4	160	235	5.5	8.9	27.8	49.6	301	356
Adding slag powder	75	25	2.99	336	28.8	220	296	4.4	8.9	19.6	44.4	185	263
The influence of slag powder on cement hydration heat												-116	-94
S2 PO42.5R low-alkaline	100	/	3.03	336	25.4	163	226	5.8	8.1	29.4	51.6	263	299
Adding mineral powder	80	20	3.05	325	26.0	186	257	4.7	8.2	21.8	49.0	217	267
The influence of slag powder on cement hydration heat												-47	-33
S3 PC32.5R	100	/	2.93	312	29.4	206	263	5.1	7.9	25.1	44.4	265	326
Adding slag powder	75	25	2.96	328	28.8	243	319	4.0	8.3	16.9	38.3	182	242
The influence of slag powder on cement hydration heat												-83	-84
S4 PC32.5R	100	/	3.00	285	26.0	155	218	5.0	7.9	24.9	41.9	262	308
Adding slag powder	75	25	2.90	290	26.2	191	259	3.8	7.3	16.3	43.2	179	270
The influence of slag powder on cement hydration heat												-83	-39

此外，高炉矿渣和粉煤灰一同掺入，可以大幅降

低水泥水化热，特别是早期水化热，也可以显著降低

顶峰温度,使到达顶峰温度的时间向后推迟^[9]。掺加高炉矿渣的水泥水化,首先是熟料矿物水化,高炉矿渣粉颗粒在硬化早期的结构形成过程中大部分作为“核心”,比如钙矾石围绕在高炉矿渣粉表面,生长形成近程结晶。所以水泥熟料矿物所产生的水化产物能扩散渗透到高炉矿渣粉的表面,增加了水化产物与矿渣粉的接触几率,从而提高了水泥的早期强度。

2.4 炉渣

炉渣(Slag)是块煤或粒煤燃烧后未经水淬的残渣,呈疏松状或块状。炉渣主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,主要矿物组成是玻璃相钙长石,其次是莫来石、赤铁矿、石英、少量钠长石及部分钙铝黄长石。

水泥中掺入炉渣后,其凝结与硬化过程取决于熟料的水化,及炉渣活性组分与熟料矿物水化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应过程^[10-11]。掺入炉渣的水泥与水混合后,首先是熟料矿物水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,炉渣中活性成分 SiO_2 和 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生二次反应,生成碱度较低的水化硅酸钙和水化铝酸钙。因为二次水化反应降低了水泥固化体中液相的碱度,进一步促进了熟料矿物的水化,填充了水泥固化体的孔隙率,增加了致密性,所以掺入炉渣后水泥的早期强度增长较慢,而后期强度提高幅度较大。由于炉渣具有火山灰性和较大的标准稠度,所以随着炉渣掺量增加,标准稠度、凝结时间相应增加^[12]。

钢厂炉渣是以 CaO 和 SiO_2 为主要成分的矿物集合体,是钢厂生产过程中排出的废弃物。郭纯章^[13]在硅酸盐水泥熟料中掺加不同比例的钢厂炉渣进行了相关试验,分析了钢厂炉渣对水泥凝结时间和水泥性能的影响。实验结果表明,初凝时间为 161~191min;终凝时间为 205~266min;凝结时间随炉渣掺量增大而增大,且增大程度略低于粉煤灰。一方面,炉渣对 PO 水泥凝结时间的影响程度相对较小。另一方面,钢厂炉渣对 PC 水泥标准稠度的影响有增大的趋势,而对 PO 水泥则相对较小。钢厂炉渣对 PC 水泥的强度影响为 3d 抗压强度 22.2~31.7 MPa;28d 抗压强度 40.5~53.4 MPa;3d、28d 抗压强度随炉渣掺量的增加而降低。而对 PO 水泥的强度影响为 3d 抗压强度 29.7~30.6 MPa;28d 抗压强度 52.2~53.8 MPa;3d、28d 抗压强度随炉渣掺量的增加而降低,且降低程度相对 PC 水泥较小。

2.5 偏高岭土

高岭土(Kaolin)在适当温度下煅烧后,形成偏高岭土(Metakaolin)。煅烧过程形成的不饱和配位体结构使偏高岭土具有较好的胶凝活性。高岭土在未经煅烧时,其晶型以不规则的鳞片状为主,片与片之间

通过范德华力结合,并存在少量管状结构。而煅烧后的偏高岭土保持了层片状结构,但片状和管状晶体的尺寸变小,颗粒间隙减小,结块增加,是一种结晶度很差的过渡相,其化学成分见表 1。高岭土的主要矿物为高岭石,高岭石属于 1:1 型层状结构硅酸盐,其晶体结构的基本组成单元是硅氧四面体和 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})$ 八面体。偏高岭土的平均粒径为 1~2 μm ,密度一般在 2.5~2.7 g/cm^3 ,颜色为白色或亚白色、粉色和灰色,堆积密度为 0.4~0.6 g/cm^3 ,其主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,两者的含量在 90% 以上。相比其他掺合料,偏高岭土中 Al_2O_3 含量较高,且其中 Al 的配位为四配位(Al^{IV})、五配位(Al^{V})等不饱和配位结构,这使偏高岭土具有较好的胶凝活性^[14]。偏高岭土能够与水泥的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C_3AH_6 、C-S-H 等胶凝物质,可以有效控制碱集料反应、发挥出较高的火山灰活性,改善水泥固化体的强度、抗渗性和耐腐蚀性等性能,具有广阔的应用前景^[15]。

Murat^[16]研究发现掺入偏高岭土混凝土的水化产物主要是托勃莫来石(CSH-I)、水化钙铝黄长石(C_2ASH_8)、水化铝酸四钙(C_4AH_{13})和水化铝酸三钙(C_3AH_6)。这几种产物的含量主要取决于 Al_2O_3 2 SiO_2 / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的重量比。Oriol 等^[17]研究发现微波可使材料内部温度迅速升高,水化反应速度加快。当偏高岭土替代水泥掺量为 15% 时,3d 龄期试件差热分析中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰完全消失。He 等^[18]通过热重分析和差热分析发现高岭土在 650℃ 时完成脱水过程,并通过石灰-偏高岭土试件测试了其火山灰活性,结果表明,这个温度下焙烧得到的偏高岭土的活性较高。研究表明^[19-20],煅烧温度、升温速度和冷却速度都影响偏高岭土的活性;当偏高岭土在 850℃ 急剧升温后快速冷却,显现的火山灰活性最高。由于存在火山灰效应,偏高岭土的掺入加速了水泥的水化,提高了水泥的物理学性能,且偏高岭土的最佳掺量为 10~20%。掺加偏高岭土的水泥用水量明显提高,当掺量 10% 时没有对凝结时间产生显著影响;当掺量为 20% 时明显延长了凝结时间。Caldarone 的研究表明^[21],偏高岭土提高了水泥早期和后期的强度,当偏高岭土掺量为 10% 时,水泥的 3d、7d、28d、90d 和 365d 抗压强度分别为基准水泥的 173%、158%、154%、125% 和 122%。掺加偏高岭土也可以改善水泥固化体中的孔隙率和孔结构,对水泥的力学性能和耐久性也能起到增强的效果。偏高岭土能够吸收水泥孔溶液中的钾、钠离子,降低孔溶液中的 pH 值,抑制碱骨料反应。偏高岭土也对抗冻融性有所提高。

氯离子可与水泥中的碱金属及碱土金属离子反应,降低水泥及混凝土构件抗化学侵蚀性及机械强度。一般而言,矿物质混合料能够从两方面改善水泥的抗氯离子渗透性^[22]。一是功能效应,它能降低水泥的孔隙率,优化水泥石-集料过渡区的微结构,提高对氯离子的扩散阻力;二是由于其对氯离子的物理吸附和二次水化产物的物理化学吸附,增强了水泥对氯离子的固化能力,提高氯离子抗渗性。Guneyisi 等^[23]测定了经过 4% NaCl 溶液浸泡 90d, 0%、10%、20% 偏高岭土掺量的水泥氯离子扩散深度,研究发现 10% 偏高岭土掺量可使 0.55 和 0.35 水胶比的水泥氯离子扩散深度分别降低 7% 和 10%; 20% 掺量相应降低 17% 和 21%。这表明偏高岭土可以有效提高水泥的抗氯离子侵蚀能力。

2.6 煤矸石

煤矸石 (Gangue) 是煤炭开采或洗选过程中产生的废渣,是我国目前排放量最大的工业固体废物之一。其主要化学成分 SiO_2 和 Al_2O_3 是潜在的胶凝性物质。一般来说,煤矸石是一种硅铝酸盐类的材料,在成分上与粘土矿物相类似。由于煅烧煤矸石经历了高温脱水 and 相变过程,性能得到活化,但煤矸石中的 CaO 含量很低,在高温煅烧过程中补充 CaO 可以提高煤矸石的活性。煤矸石可以作为制备水泥和混凝土的活性掺料和混凝土膨胀剂的原料^[24]。

煅烧煤矸石中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 能与水泥熟料的水化产物反应,生成水化硅酸钙、水化铝酸钙、钙矾石等水化产物,从而产生强度。煤矸石活性的高低,除了与化学成分、细度有关外,主要取决于热处理温度,一般温度为 700~900℃ 时煅烧产物活性最高^[25]。

但建明等人^[26]研究了掺加不同量的煤矸石对水泥浆体流动度、凝结时间、水泥固化体抗压强度和固化体结构等方面的影响。在流动度方面,当细度为 25 μm 的煤矸石掺量大于 30% 时,水泥浆体的流动度均小于纯水泥浆体的流动度,并随着煤矸石掺量增加而降低。这是因为煤矸石在水泥浆中主要起密实填充和吸附水的作用,当粒径小的情况下,吸附水的作用为主导因素,会使水泥浆的流动度随着煤矸石的掺加而降低。而在凝结时间方面,随着煤矸石掺量的增加,水泥浆体的凝结时间明显延后。延后的原因主要有两个:一是煤矸石的掺入吸附了一部分水,使得与水泥反应的水减少,从而降低了水泥水化反应速率;二是煤矸石中的可溶性钙离子、硫酸根离子吸附在富铝层的表面,阻碍了水泥中 C_3A 的水化,从而降低了水泥水化的活性^[27]。在相同的养护期龄下,水泥固化体的抗压强度比纯水泥低,而且煤矸石的掺量越大,水泥固化体抗

压强度降低的幅度越大。7d 是抗压强度差值最大的养护期龄。7d 后水泥固化体抗压强度增加的速率比纯水泥体系要快。由养护 7d 的固化体孔结构分布可知,煤矸石掺量越大,水泥浆体的中大孔、微孔所占比例越大,小于 10nm 的凝胶孔的数量就越少。宋旭艳等人^[28]对煤矸石活化过程中的结构特性和力学性能进行了研究,发现实验中所用煤矸石的最佳热激活工艺制度为 700℃ 保温 2 h。掺入石膏和萤石作为复合矿化剂的增钙活化法更能提高煤矸石的活性。此外,王朝强等人^[29]提出,与生石灰硫酸钠复合激发,可明显提高煤矸石的早期活性;与矿粉进行复配,还可获得更优异的煤矸石-矿粉复合胶凝材料。其中煤矸石-矿粉比例为 5:5 时,煤矸石-矿粉二元凝胶体系的各项性能均满足 GB/T 3183-2003 砌筑水泥 M22.5 要求。

2.7 玄武岩

玄武岩 (Basalt) 是火山爆发时岩浆喷出地面骤冷而形成的硅酸盐岩石,内表面积大,含可溶性 SiO_2 和 Al_2O_3 。从化学组成的变化情况来看,与粉煤灰相比,玄武岩样品的 Fe_2O_3 含量较高,而 Al_2O_3 的含量为前者的 41%,用在硅酸盐体系水泥中,二者各具优势。玄武岩具有一定的火山灰效应,且其在水泥中的适宜掺量应控制在 20% 以内,并有助于改善水泥的颜色。玄武岩具有一定的火山灰活性,但其质地坚硬,粉磨功耗较高^[30]。

刘来宝等^[31]研究了掺加玄武石对水泥固化体长期力学性能的影响。玄武岩和粉煤灰掺量相同时,早期强度均明显低于纯水泥样,并且相互之间差异不大。随着龄期的增大,掺加粉煤灰的样品后期强度增长幅度逐渐增大,60d 龄期后基本与纯水泥样品持平。此研究还发现玄武岩粉体比表面积越大,固化体养护的龄期越长,越有利于玄武岩粉体火山灰效应的发挥。以比强度为核心对火山灰效应进行定量数值分析,能准确分析各种矿物质掺和料在水泥基材料中各个龄期、不同掺量时,火山灰效应的大小、影响因素及其规律。以计算得到矿物掺合料的活性指数表示火山灰效应的大小,研究发现随着玄武岩掺量的增加,火山灰活性指数值先增大后减小。当掺量超过 15% 后,火山灰活性指数变为负值。适宜的掺量是玄武岩发挥其火山灰效应的关键因素。所以,玄武岩作为矿物质混合材掺量不超过 15% 是有利于火山灰活性的发挥的。当掺量超过 15% 时,过多的玄武岩替代熟料后产生的物理填充作用已无法弥补二者水化活性之间的差异。

陈德玉等人^[32]研究发现当玄武岩掺量不超过 20% 时,对水泥强度影响不大。当掺量为 20% 时玄武岩 3d、

7d 和 28d 抗压强度分别下降 12%、8.2%、15%，然而掺加 20% 粉煤灰时，上述强度分别下降 21.6%、12.8%、17%，这说明掺加玄武岩的早期强度明显大于掺加粉煤灰的。二者后期强度基本持平，掺加玄武岩的水泥性能优于同掺量粉煤灰的水泥性能。而且，随着玄武岩掺量的增加，标准稠度用水量稍有增加，水泥的初凝和终凝时间都相应地延长。另外，玄武岩代替水泥后，安定性均可以达到国标要求。另有研究表明^[33]，玄武岩做水泥混合材是完全可行的。

2.8 油页岩

油页岩 (Kerogen Shale) 是一种含油的有机矿物，化学成分见表 1。油页岩以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主，且富含石英、伊利石和长石，具有火山灰性，是一种良好的硅铝质材料，各项技术指标符合国际要求，是一种火山灰质混合材料。

王盘成等^[34]按照国标要求试验，测定了不同油页岩灰掺加量的硅酸盐水泥样品流动度达 180mm 水泥固化体的抗压强度，以 XRD 分析样品的矿物相组成。油页岩的烧失量、 SO_3 含量、火山灰性和 28d 抗压强度比都符合国标要求。油页岩火山灰性实验结果如图 1 所示，油页岩灰样品的 8d 试验点落在 40°C 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度曲线之下，说明油页岩灰中有充足的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 以吸收水泥水化反应产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，即油页岩具有火山灰性。当油页岩灰掺量从 25% 提高到 35% 时，水化产物中开始形成钙矾石。

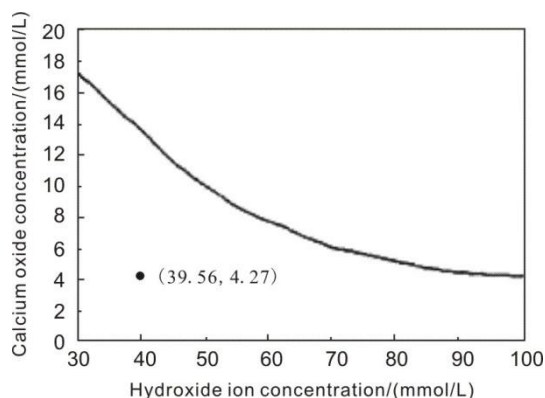


图 1 油页岩灰火山灰性^[34]

Fig.1 Curve of pozzolanic of oil shale ash^[34]

所以，随着油页岩掺量的增加，熟料矿物含量相对减少，水泥样品胶砂流动度达到 180mm 的水灰比逐渐提高，这两个原因直接导致水泥样品各龄期的胶砂强度总体上呈下降趋势。其中早期强度下降幅度较大，但随着养护期龄的增加，油页岩灰中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 能参与水化反应，使后期强度下降趋势变缓。

流动度达到 180mm 条件下，油页岩灰掺量为 5~10% 时，水泥样品强度仍能达到与熟料相同的强度等级；掺量为 15~20%，样品强度亦接近熟料强度等级；但掺量在 20% 以上时，样品强度较熟料显著下降。

2.9 陶瓷废料

随着陶瓷工业的快速发展，陶瓷工业废料日益增多。陶瓷废料 (Shraff) 具有一定的活性，颗粒多呈不规则鳞片状，具有较好的易磨性。研究表明，陶瓷废料均符合作为活性混合材料的要求。在使用前只要处理得当，完全可以作为水泥混合材应用于水泥工业生产中，产生合格的、强度较高的水泥。

于利刚等^[35]在另外一种混合材石膏掺量不变的情况下，制备了不同陶瓷废料掺量的 PO 水泥样品，并进行了各项物理性能的测试。对于陶瓷细磨的问题，提出了粗破后加少量表面活性剂的溶液进行冲洗再细破的方法。掺入陶瓷废料不会影响粉磨效果，相反会在一定程度上使水泥比表面积有所提高。随着陶瓷废料掺量的增加，水泥的强度有所降低，需水量变大，凝结时间变长，但在 15% 的掺量内，可以生产 PO42.5R 水泥。相对于其他水泥混合材，陶瓷混合材需水量小，后期强度增长高，但掺量超过 15%，水泥的需水量明显增大。所以，在使用中应根据熟料的性能选择合适的配比，注意控制需水量和凝结时间，以获得良好的性能。

2.10 不锈钢钢渣

不锈钢钢渣 (Stainless Steel) 主要矿物组成为硅酸二钙和镁硅钙石，还有少量的含铬矿物质，由表 1 可见，其化学组成主要为 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 Cr_2O_3 等。其具有一定胶凝活性，易磨性较好，内外辐射指数满足建筑材料放射性核素限量的要求^[36]。

研究表明不锈钢钢渣可以作为水泥混合材使用。而且随着不锈钢渣掺量的增加，掺入不锈钢渣的 PI52.5 水泥在各龄期的抗折强度和抗压强度均呈现下降趋势，但抗折强度相对于抗压强度而言，下降幅度要平缓得多。这说明不锈钢渣对水泥强度的影响中，抗压甚于抗折。随着不锈钢渣掺量的增加，不锈钢渣水泥的凝结时间得到延长，这是由于不锈钢渣的胶凝活性比水泥熟料差，其自身水化较慢。不锈钢渣掺入水泥，使得水泥浆体的流动度、需水量变低，与水泥外加剂适应性良好，且具有微膨胀性，可有效降低水泥的裂缝产生，改善水泥的力学性能和工作性能^[36-37]。掺入适量的不锈钢钢渣，可以配制出符合国家标准复合水泥。掺量为 32% 时，可以生产 PC32.5R 水泥，掺量为 25% 时可以生产 PC42.5R 水泥^[36]。

3 非活性混合材

非活性混合材不与水泥成分起化学作用或作用很小, 仅起提高水泥产量或减少水化热等作用。当采用高强度等级水泥拌制强度较低的水泥时, 可掺入非活性混合材料以代替部分水泥, 起到降低成本及改善水泥和易性的作用。

3.1 石灰石粉

石灰石 (Limestone) 是一种主要由方解石 (CaCO_3) 组成的矿物。在水泥工业中, 它主要作为煅烧水泥熟料用的生料来使用。作为水泥混合材来说, 普遍认为石灰石是一种惰性材料, 不具有水化活性作用, 在石灰石掺量较低时 ($\leq 10\%$ 水泥质量), 石灰石可以提高混合水泥的早期强度。但是如果掺量继续增加, 则会明显降低水泥早期强度^[38]。在磨细石灰粉的细度达到 $13000\text{m}^2/\text{kg}$ 、掺量为胶凝材料 10% 的情况下, 石灰粉可以显著提高低水灰比 (0.23) 混凝土的早期抗压强度。当石灰石粉掺量不超过 20% 时, 也可以提高混凝土的抗折强度^[39]。

王卫东等^[40]以不同表面积的石灰粉和 PC32.5R 水泥为研究对象, 将不同细度的石灰石粉以不同的比例等质量地取代 PC32.5R 水泥, 并分析其对于水泥凝结时间、标准稠度、需水比及固化体机械强度的影响。随着石灰粉掺量的增加, 水泥的标准稠度用水量先降低后增加。这是因为水泥颗粒近似板状带状, 大颗粒比较多, 而石灰石颗粒近似球状, 细颗粒较多, 在水泥颗粒中起到了滚珠的作用, 还能填充水泥颗粒间的空隙。另外, 石灰石粉的活性比较低, 基本不与水发生化学反应。因此, 随着石灰石粉的掺量增加, 水泥标准稠度用水量减小。当石灰石粉掺量达到 20% 以上时, 石灰石粉自身需水量开始增加, 会导致整个体系的用水量增加。水泥的需水量与石灰石粉的比表面积成反比。另外, 掺量对于水泥终凝时间影响不大, 而比表面积增大会使水泥的初凝和终凝时间减少。

石灰石粉掺量为 10% 时, 水泥固化体的抗压强度达到最大值; 掺量为 15% 时, 水泥固化体的抗折强度达到最大值。石灰石粉掺量为 10% 时, 水泥胶砂抗压强度达到最大值, 7d 比空白样增加了 4.9%, 28d 增加了 0.5%, 这说明石灰石粉对水泥的早期强度影响较大。掺量为 15% 时, 水泥胶砂抗折强度达到最大值, 7d 比空白样增加了 14.1%, 28d 增加了 13.5%, 这说明相比于抗压强度, 抗折强度对石灰石粉更敏感^[40]。

3.2 沸石

沸石 (Zeolite) 是一族架状结构的含水铝硅酸盐

矿物, 在其结晶骨架内, 含有碱及碱土金属离子。阳离子与骨架间的联系脆弱, 对其它阳离子有很大的吸附容量和极强的离子交换能力。在水泥固化放射性废物时, 掺入沸石可以降低放射性核素的浸出率, 沸石对于 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 具有良好的选择吸附能力^[41]。

李全伟等人^[42]在某核设施废树脂水泥固化生产配方的基础上, 开展了在 PO42.5R 水泥添加沸石的配方改进实验, 以降低核素浸出率为目标, 并满足其他处置条件和国标各项要求。掺加沸石的样品 42d ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的累积浸出分数分别低于对比样的 37% 和 50%。另一方面, 超细沸石颗粒的加入, 使得水泥固化体的孔数量减少, 孔隙缩小, 提高了水泥固化体的密实度和抗压强度。

李俊峰等^[43]研究了硫铝酸盐水泥掺加沸石固化模拟放射性废物, 比较了不同沸石掺加量对水泥固化体机械强度的影响和对 Cs^+ 浸出率的影响。结果表明, 沸石的掺加量不大于 40% 时, 固化体的抗压强度均大于 7 MPa, 满足低、中水平放射性废物固化体性能的要求, 但固化体强度随着沸石掺量的增加而降低。

3.3 石英砂

混合石英砂 (Silica Sand) 的水泥, 胶砂试验中颗粒级配能够改善浆体的紧密堆积, 从而优化胶砂硬化体的结构, 提高胶砂的抗折、抗压强度。

Bentz^[44]提出采用粗惰性填料颗粒与细辅助性胶凝材料制备高性能复合水泥, 发现该复合水泥具有良好的强度性能。马保国等^[45]探讨了掺加不同质量百分比的石英砂对 PO42.5R 水泥浆体力学性能的影响。10% 掺量的石英砂对胶砂强度贡献最大, 说明混合石英砂后, 细颗粒的“填充”效应对胶砂早期强度和后期强度有一定贡献。但当掺量为 20%、30%、40%、粉磨后颗粒粒径比较大时, 粉磨石英砂颗粒的“填充”效应对胶砂强度贡献不明显。此外, 石英砂还起到了水泥高温稳定剂和抗强度衰退的作用^[46]。

4 结 语

在放射性废物水泥固化过程中掺入的矿物混合材, 或者有填充效应, 可以提高水泥的机械强度和耐久性; 或者优化了固化材料与废物的级配, 增加了流动性能; 或者可以增加标稠, 减少早期需水量和水泥水化放热, 有效避免了水泥固化体的温度裂纹; 或者降低了放射性核素离子的浸出。在固化过程中, 通过配方实验保证混合材的适当掺量是非常重要的, 可以达到提升水泥固化体性能、保证固化体在处置期间长期稳定。

参考文献 References

- [1] Frizon F, Cau-dit-Coumes C. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2006,359:162-173.
- [2] Li J, Wang J. *Journal of Hazardous Materials* [J], 2006, B135:443-448.
- [3] Dong Wenchen(董文臣), Kang Dejun(康德君), Wang Lijiu(王立久). *Foreign Building Technology*(国外建材科技) [J], 2004,25(3):28-31.
- [4] Wang Dongmin(王栋民), Li Duanle(李端乐), Wang Jianfeng(王剑锋). *Industrial Application*(工业应用) [J], 2011,4:34-37.
- [5] Ji Yongsheng(姬永生), Liu Shiwei(刘世伟), Yuan Yingshu(袁迎曙). *Sichuan Building Science*(四川建筑科学研究) [J], 2006,32(5):171-175.
- [6] Fang Hao(房皓), Wang Yinghui(王迎辉). *West-China Exploration Engineering*(西部探矿工程) [J], 2005,4:172-173.
- [7] Yang Huajin(杨华金), Dong Weijia(董维佳), Lin Yuqiang(林育强). *Yangtze River*(人民长江) [J], 2007,38(5):108-111.
- [8] Feng Yun(冯云). *Cement Guide for New Epoch*(新世纪水泥导报) [J], 2015,2:20-26.
- [9] Wu Jinghui(吴景晖), Dong Weijia(董维佳). *Coal Ash China*(粉煤灰) [J], 2005,6:20-22.
- [10] Osborne G J. *Cement and Concrete* [J], 1999,21:11-21.
- [11] Guo Dianbo(郭殿波), Zhang Jitao(张继涛), Zhu Xian(朱献). *Environmental Engineering*(环境工程) [J], 2003,4:60-61.
- [12] Guo Dianbo(郭殿波), Zhu Xian(朱献). *Comprehensive Utilization of Resources of China*(中国资源综合利用) [J], 2002:18-20.
- [13] Guo Chunzhang(郭纯章). *Guangdong Building Materials*(广东建材) [J], 2014,11:26-29.
- [14] Peng Junzhi(彭军芝), Gui Miaomiao(桂苗苗), Fu Cuili(傅翠梨). *Journal of Building Materials*(建筑材料学报) [J], 2011,14(4):482-485.
- [15] Jiang Guang(姜广), Rong Zhidan(戎志丹), Sun Wei(孙伟). *Journal of Southeast University*(东南大学学报) [J], 2015,45(1):121-125.
- [16] Murat M. *Cement and Concrete Research* [J], 1983(13): 259-266.
- [17] Oriol M, Pera J. *Cement and Concrete Research* [J], 1995, 25(2):265-270.
- [18] He C, Osbaeck B, Makovicky E. *Cement and Concrete Research* [J], 1995(25): 1691-1702.
- [19] Liu Hongbin(刘红彬), Sheng Xinghan(盛星汉), Tang Weiqi(唐伟奇). *Concrete*(混凝土) [J], 2014,300: 52-56.
- [20] Siddique R, Klaus J. *Applied Clay Science* [J], 2009,43: 392-400.
- [21] Caldarone M A, Gruber K A, Burg R G. *Concrete International* [J], 1994, 16(11): 37-40.
- [22] Geng Haining(耿海宁), Ma Qian(马骞). *Building Materials* (建材世界) [J], 2014,35(6): 37-41.
- [23] Güneş E, Mermerdaş K. *Materials and Structures* [J], 2007, 40(10): 1161-1171.
- [24] Li Y, Yao Y, Liu X, et al. *Fuel* [J], 2013,109: 527-533.
- [25] Guo Wei(郭伟), Li Dongxu(李东旭), Chen Jianhua(陈建华). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报) [J], 2005,35(7): 897-901.
- [26] Dan Jianming(但建明), Wang Peiming(王培铭). *Journal Of Building Materials*(建筑材料学报) [J], 2007,10(1): 77-83.
- [27] Ravina D. *Concrete International* [J], 1995, 17(4): 25-29.
- [28] Song Xuyan(宋旭艳), Gong Chenchen(宫晨琛), Li Dongxu(李东旭). *Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报) [J], 2004,32(3):358-363.
- [29] Wang Zhaoqiang(王朝强), Liu Chuanbei(刘川北). *Green Building*(绿色建筑) [J], 2014(5):87-90.
- [30] Mou Chanbin(牟善斌), Sun Zhenya(孙振亚), Chen Yanan(陈雁安). *Cement*(水泥) [J], 1995,9:10-12.
- [31] Liu Laibao(刘来宝), Zhang Lihua(张礼华), Chen Qi(陈琪). *New Building Materials*(新型建筑材料) [J], 2013,9:8-11.
- [32] Chen Deyu(陈德玉), Tang Kaijing(唐凯靖), Liu Laibao(刘来宝). *Chian Concrete And Cement Products*(混凝土与水泥制品) [J], 2011,6:5-8.
- [33] Chen Changqing(陈长青), Mou Shanbin(牟善斌), Chen Yanan(陈雁安). *Foreign Building Technology*(国外建材科技) [J], 2003,24(1):9-11.
- [34] Wang Pancheng(王盘成), Wu Guoguang(吴国光), Zhao Na(赵娜). *Bulletin Of Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报) [J], 2009,28(3):580-584.
- [35] Yu ligang(于利刚), Wu Jingfeng(吴锦锋), Li Yunguo(李云国). *Cement*(水泥) [J], 2004,10:10-11.
- [36] Shi Hongzhi(石洪志), Wang Ruyi(王如意), Chen Ronghuan(陈荣欢), et al. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报) [J], 2010,13(6):802-806.
- [37] Feng Chunhua(冯春华), Dou Yan(窦妍), Li DongXu(李东旭). *Journal of Nanjing University of Technology*(南京工业大学学报) [J], 2011,33:76-79.
- [38] Peng Rubin(彭如斌). *Cement Engineering*(水泥工程) [J], 2010,2:39-39.
- [39] Li Yue(李悦), Ding Qingjun(丁庆军), Hu Shuguang(胡曙光). *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报) [J], 2007,29(3):35-38.
- [40] Wang Weidong(王卫东), Wang Yuli(王雨利). *Ecological Building Materials*(生态建材) [J], 2013,2:43-46.
- [41] Sabet F A, Ali Libre N, Shekarchi M. *Construction and Building Materials* [J], 2013,44:175-184.
- [42] Li Quanwei(李全伟), Zhang Dong(张东), Li Fan(李帆). *None-Metallic Mines*(非金属矿) [J], 2005,28(5):42-44.
- [43] Li Junfeng(李俊峰), Wang Jianlong(王建龙), Ye Yucui(叶裕

才). *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2006, 40 (3): 288-292.

[44] Bentz D P, Haecker C J. *Cement and Concrete Research* [J], 1999, 29(4): 615-618.

[45] Ma Baoguo (马保国), Wang Jingran (王景然), Li

Xiangguo (李相国). *Concrete* (混凝土) [J], 2013, 284: 93-96.

[46] Zhang Jingfu (张景富), Yu Qingsen (俞庆森), Xu Ming (徐明). *Journal of The Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报) [J], 2002, 30(2): 167-177.

(编辑 吴琛)



专栏特约编辑徐 凯



特约撰稿人李国武



特约撰稿人谭盛恒



特约撰稿人林 鹏



特约撰稿人孙奇娜

徐 凯: 男, 1982 年生。2013 年于韩国浦项工科大学取得博士学位, 并获得“优秀博士研究生”荣誉称号。毕业后, 留校担任访问教授, 2013 年赴美, 受聘于美国太平洋西北国家实验室, 从事博士后研究工作。现为美国陶瓷协会会员, 多个国际 SCI 期刊特邀审稿人。主要从事核废料玻璃化及特种玻璃的深加工研究。负责及参与科研项目多项, 资助单位包括美国能源部、中国自然科学基金委、韩国自然科学基金会及 LG 公司等。发表论文 22 篇, 被引百余次。获中国、韩国授权发明专利 3 项; 在重大国际会议上做报告 17 次; 获 2012 年韩国核能协会“最佳论文与口头报告”奖。主要研究方向: 核废料玻璃熔融物理与化学反应; 易挥发核素 (Tc, I) 处理与固化; 核废料玻璃长期 (long-term) 侵蚀模型; 半导体量子点及金属纳米

晶掺杂玻璃; 离子交换化学法增强玻璃。

李国武: 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师。近年来参加主研和负责科研项目 10 余项, 其中主研省部级科研项目 6 项, 国家自然科学基金项目 4 项。项目中在物质结构分析、核幔矿物研究、新矿物及新矿物晶体结构与晶体化学研究、仪器的开发应用晶体学软件开发等领域均有重要的研究成果。作为主要发现人发现了 17 种新矿物, 其中第一发现人发现的新矿物有碲钨矿、林芝矿、藏布矿、氟钙烧绿石等。在矿物晶体结构研究中获的重大科学新发现有: 新矿物汉江石中发现了一种 TOT 型+CaBaCO₃ 首次发现的新结构; 发现了新矿物碲钨矿及其晶体结构中的钨青铜型衍生结构, 为世界上首次发现以半金属碲和钨、钾构成的全新成分和新结构

的新矿物, 是目前唯一一种 K-Te-W 的天然矿物。获得我国“2013 年十大地质科技进步”, “2010 年十大地质科技进步”以及部级、市级等多项奖项, 发表学术论文百余篇, 发明专利两项。主要研究方向: 新矿物及其矿物晶体结构与晶体化学; 矿物材料晶体结构与性能。

谭盛恒: 男, 1986 年生, 工学博士。2010 年获国家留学基金委资助前往英国谢菲尔德大学攻读核环境和科技专业博士生 (含硕士)。2015 年在该校从事核废料玻璃化博士后研究工作。博士期间主要从事的研究内容包括核废料玻璃中几种难溶阴离子在玻璃中的溶解度依据和析出特征, 以及这些阴离子的嵌入对玻璃结构和性能的影响, 建立经验模型以用于预测和探寻拥有更高核废料加载能力的玻璃成分。博士期间在 *Journal of Nuclear*

Materials 和 *Journal of Hazardous Materials* 发表论文各 1 篇, 参加国际会议 2 次。主要研究方向: 硫酸盐、氯化物和钼酸盐在核废料玻璃中的溶解和嵌入机制; 难溶阴离子在玻璃中的析出和聚集特点; 核废料中的离子交换树脂的玻璃化处理; 新的玻璃熔化技术对于核废料玻璃化处理过程的影响。

林 鹏: 男, 1983 年生, 高级工程师, 博士。2008 年于上海交通大学获博士学位。主要从事核电厂、核设施放射性废物处理与处置技术研究, 以及辐射防护技术研究, 在放射性废物玻璃固化、无机化减容处理, 低浓度放射性惰性气体辐射监测, 放射性废水选择性吸附及深度净化等研究方面取得重要进展。主持和参与国家能源局自主创新项目、国家能源局重大专项、国防科工局项目

等重要课题 8 项; 发表论文 10 多篇; 获国家发明专利 7 项。主要研究方向: 低、中放射性废物等离子体玻璃固化; 放射性有机废物无机化减容处理; 低浓度放射性惰性气体辐射监测; 放射性废水深度净化。

孙奇娜: 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师。2011 年于清华大学核能与新能源技术研究院获得博士学位。中国电力企业联合会电力行业环保专家库专家。主要从事放射性废物处理的研究工作, 在放射性废树脂、蒸残液等废物的水泥固化机理及技术等研究方面取得重要进展。主持国家自然科学基金项目、河北省自然科学基金项目各 1 项; 发表论文 10 余篇, SCI 收录 4 篇; 获北京市科学技术奖 1 项; 获国家发明专利授权 5 项。主要研究方向: 放射性废物处理; 污水深度净化。