

# 聚酯固化放射性废树脂的研究

范显华 林美琼 李华芝  
谭佳丽 张玉华 刘路

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

文章研究不饱和聚酯固化模拟核电站废树脂的基础配方、工艺条件及主要参数, 测试固化体的主要性能, 用放射性示踪测试浸出率。实验表明, 聚酯固化废树脂的工艺可行、流程简单、操作方便。室温下, 固化过程约需 2 h。固化体包容量  $w$ (树脂) 达 45%, 抗压强度大于 10 MPa, 抗水性强, 溶胀性小, 耐辐照、耐温和热循环性能良好。 $^{85,89}\text{Sr}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{60}\text{Co}$  等主要核素 180 d 的浸出率为  $10^{-6}$ — $10^{-8} \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$ , 累积浸出份数为  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ , 明显低于水泥固化体和苯乙烯固化体。

**关键词** 聚合物固化 废树脂 聚酯

核工业产生的废树脂, 在安全处置前须作进一步处理。废树脂是颗粒或粉末状物质, 具有很强的交换能力, 将它们转化成稳定的固体块, 可以最大限度地减少废树脂中的放射性核素在贮存、运输和处置过程中释放到环境中的可能性。有关废树脂处理方法, 许多国家进行了广泛的研究<sup>[1]</sup>, 焚烧或湿法氧化法, 其减容比大, 但尾气处理难度亦大, 设备投资和运行费用相对较高, 产生的灰渣仍需作进一步处理。水泥固化废树脂, 方法简单, 但固化体包容量低, 产品性能很难满足处置要求。沥青固化法操作温度高, 树脂易分解, 有爆炸危险, 很少被采用。研究得较多且有实际应用价值的方法是聚合物固化。其固化基质有苯乙烯、聚酯和环氧树脂等<sup>[2,3]</sup>。环氧树脂成本高, 苯乙烯固化时间长、固化温度要求严格、固化剂易挥发, 工业应用受到限制。聚酯固化成本低于环氧树脂, 固化温度不像苯乙烯体系那样严格, 固化过程短, 流程简单, 利于实现流动装置。如美国 DOW 化学公司已建有聚酯固化废树脂的流动装置(Mobile plant), 为波特兰德通用电气公司(Portland General Electric)等多家电站服务<sup>[4]</sup>。聚酯固化废树脂的研究国内仅有少量报道<sup>[5]</sup>。

本文主要研究不饱和聚酯固化模拟核电站废树脂的基础配方、工艺条件及其固化体的性能。

## 1 固化剂配方

采用商用 196 号不饱和聚酯(以下简称聚酯)为固化基质, 以过氧化环己酮(以下简称酮)为催化剂, 环烷酸钴(以下简称钴)为促进剂, 改变酮和钴用量, 测定室温下的固化时间和最高

收稿日期: 1993-03-02 收到修改稿日期: 1993-04-03

温升。结果示于图 1 和 2。实验结果表明,聚酯和钴用量固定时,随着酮的用量加大,固化反应最高温升增高,达到最高温升所需时间  $t$  缩短;钴的用量变化,对最高温升几乎没有影响;当钴的用量  $< 2\%$  时,达到最高温度所需的时间  $t$ ,随钴量的增加而缩短,并趋于不变。考虑到放射性废物固化过程中温度尽可能低及反应时间适中的原则,同时考虑到加入树脂后可适当提高酮量至  $w(C_2H_2O_5) = (3.0-4.0)\%$ ,固化剂的下列配方较为适宜:

$$w(\text{[-}C_{23}H_{27}O_7\text{]}_n) : w(C_{12}H_{22}O_5) : w([\text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2\text{Co}) \\ = (97.0-95.0)\% : (2.0-3.0)\% : (1.0-2.0)\%$$

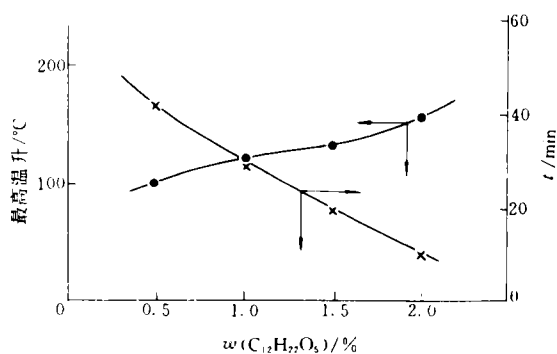


图 1 酮量对最高温升和时间  $t$  的影响

Fig. 1 Influence of cyclohexanoyl peroxide content on the maximum elevated temperature and time  $t$

$$w([\text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2\text{Co}) = 1.5\%$$

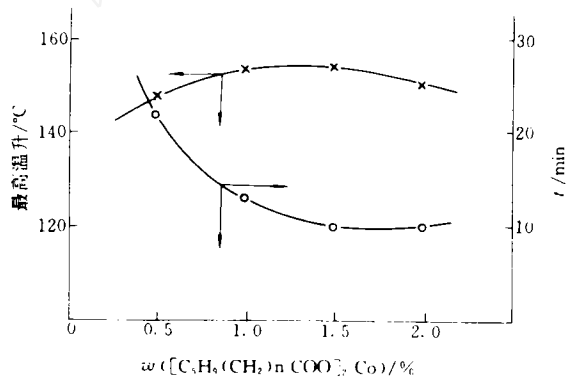


图 2 钴量对最高温升和时间  $t$  的影响

Fig. 2 Influence of cobalt naphthenate content on the maximum temperature and time  $t$

$$w(C_{12}H_{22}O_5) = 2.0\%$$

## 2 包容量 $w$ (树脂) 和树脂含水率 $w(\text{H}_2\text{O})$ 对固化温度和时间的影响

树脂固化前需进行预处理,并测定其含水率。先将湿树脂真空抽滤至无表面水,然后在一定温度(阳树脂为  $105^\circ\text{C}$ ,阴树脂为  $70^\circ\text{C}$ )下烘至恒重,求得树脂的最大含水率。以此为基准,在同样操作条件下,通过控制烘干时间,以得到不同含水率的树脂。

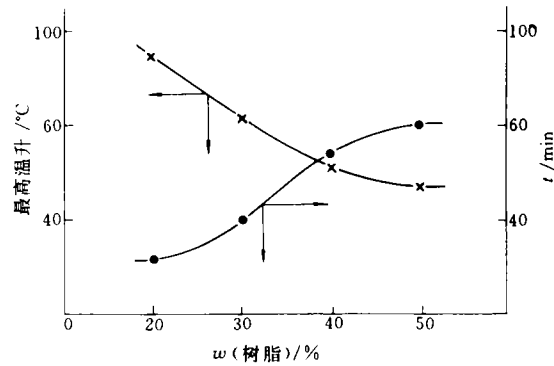


图 3 包容量对反应最高温升及时间的影响

Fig. 3 Influence of loading capacity on the maximum elevated temperature and time  $t$

$w(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5) = 2.0\%$ ;  $w([\text{C}_5\text{H}_9(\text{CH}_2)_n\text{COO}]_2\text{Co}) = 1.5\%$ ;  $w(\text{---C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{---}_n) = 96.5\%$

在上述固化剂配方条件下,用含水率  $w(\text{H}_2\text{O})$  为 40% 的废树脂进行固化,研究包容量  $w$  (树脂) 对反应最高温升及  $t$  的影响(图 3)。实验结果表明,  $w(\text{H}_2\text{O})$  一定时,固化时的最高温升随  $w$  (树脂) 的增加而降低,达到最高温升的时间则相应延长。在  $w$  (树脂) 恒定条件下,树脂含水率对反应最高温升影响不大,对反应时间略有影响。 $w(\text{H}_2\text{O}) = 50\%$  是所用树脂的最大含水率,未做干燥处理,其表面含有少量表面水,水的阻聚作用将导致反应速度大大变慢(图 4)。在此情况下,若要使反应在一定时间内完成,则可适当增加钴和酮的用量(表 1)。

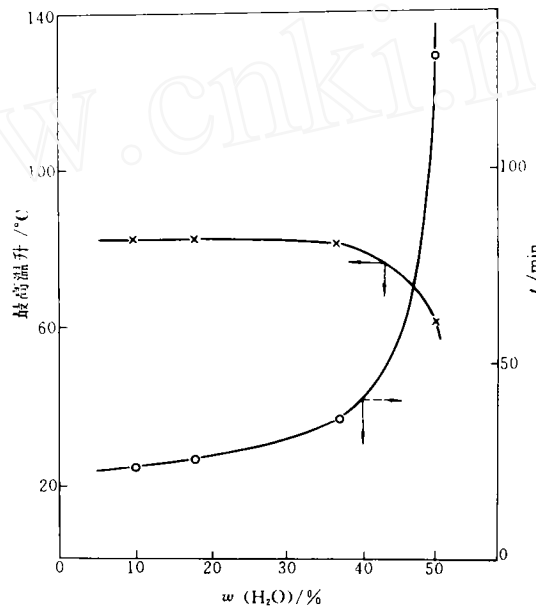


图 4 树脂含水率对最高温升和时间  $t$  的影响

Fig. 4 Influence of water content in resins on the maximum elevated temperature and time  $t$

$w$  (树脂) = 40%; 其它条件同图 3

表1 酮和钴量对最高温升和时间  $t$  的影响<sup>1)</sup>Table 1 Influence of the contents of cyclohexanoyl peroxide and cobalt naphthenate on the maximum elevated temperature and time  $t$ 

固化剂配比 $w$ (固化剂)/%			最高温升/°C	$t$ /min
$[-C_{23}H_{27}O_7]_n$	$C_{12}H_{22}O_5$	$[C_5H_9(CH_2)_nCOO]_2Co$		
94.3	3.8	1.9	63	100
94.3	1.9	3.8	64	80
92.6	3.7	3.7	70	40

1)  $w(H_2O) = 49\%$ ;  $w(\text{树脂}) = 40\%$ 。

### 3 固化工藝

在固化桶内加入一定量的 196 号不饱和聚酯,按以上推荐配方加入酮  $w(C_{12}H_{22}O_5) = 2.0\%$ (或钴),充分搅拌后,再加入钴  $w([C_5H_9(CH_2)_nCOO]_2Co) = 1.5\%$ (或酮),再次搅拌,最后定量加入预处理过的已知含水率的废树脂,搅匀,在室温下放置固化。固化过程约需 2 h。固化工艺流程示于图 5。

### 4 固化体性能

在暂存、运输和处置过程中对放射性废物固化体的性能要求,IAEA 尚无统一标准,各国的标准也不尽相同。我国的有关标准正在制定中。本文参考国外有关文献<sup>[1]</sup>,对固化体的主要性能,如抗水性、抗压强度、抗浸出性、耐辐照性、耐热性和抗冻融性等进行测试和评价。用于测试的固化体样品为直径约 35 mm,高约 38 mm 的圆柱体,其上、下表面通常是磨平的。由于固化体相当坚硬,表面往往不易加工得很平滑,从而使抗压强度的测定值偏低。

#### 4.1 抗水性

于室温下,将固化体在去离子水中浸泡 30 d,测试废树脂含水率和包容量  $w(\text{树脂})$ 对固化体抗水性能的影响。结果列于表 2 并示于图 6。可以看出,为了获得性能较好的固化体,应控制  $w(\text{树脂})$ 不大于 45%,废树脂中的含水率  $w(H_2O)$ 控制在(45—49)%为宜。若树脂含水率偏低,如  $w(H_2O)$ 小于 30%,欲得到质量合格的固化体,其  $w(\text{树脂})$ 需相应降低。下文中凡未加说明之处,其  $w(\text{树脂})$ 均为 40%。

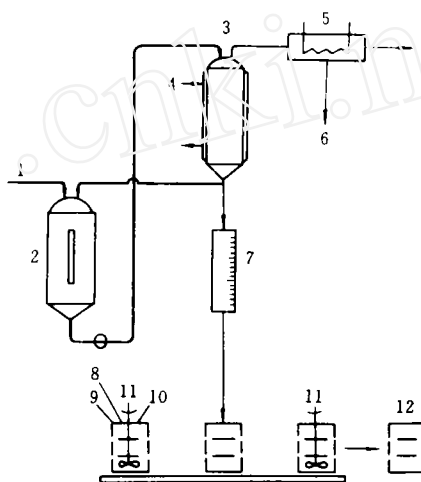


图5 聚酯固化流程图

Fig. 5 Flow diagram of the polyester solidification process

1—废树脂; 2—料罐; 3—干燥器; 4—蒸汽;  
5—冷凝器; 6—馏出物; 7—剂量计; 8—聚酯;  
9—催化剂; 10—促进剂; 11—混合; 12—废物体。

表2 水中浸泡30 d后固化体的体积和质量变化

Table 2 Changes in volume and mass of polyester products after immersed in water for 30 days

$w(\text{树脂})/\%$	不同 $w(\text{H}_2\text{O})(\%)$ 树脂固化体浸泡后体积、质量变化百分数/ $\%$					
	32.4		40.0		49.4	
	体积	质量	体积	质量	体积	质量
20	0.15	0.05	0.05	0.30	0.20	
25	0.60	0.70	0.60	0.35	0.19	0.23
30	0.60	0.30	0.47	0.80	0.13	0.40
35	1.1	1.0	0.50	1.7	0.36	
40	1.2	1.1	1.2	2.4	0.49	0.02
45	1.5	2.9	1.1	4.6	2.1	1.2
50	2.6	3.6	2.0	4.0	3.7	3.9

#### 4.2 抗压强度

废树脂  $w(\text{H}_2\text{O})$  和  $w(\text{树脂})$  对固化体抗压强度的影响实验结果表明, 当  $w(\text{树脂})$  小于 45%、 $w(\text{H}_2\text{O})$  为 (30—50)% 时, 固化体的抗压强度均大于 10 MPa。在水中浸泡 30 d 后, 其抗压强度未受任何影响。

#### 4.3 升温试验

将固化体样品放置在马福炉中, 在 1 h 内将炉温逐渐升至 200℃, 维持 24 h, 冷却至室温后分别测定各固化体的体积、质量和抗压强度。结果列于表 3。从表 3 可明显看出, 树脂含水率高的固化体在升温试验后, 其体积、质量变化均较大, 抗压强度值仍能满足废物处置要求。一些添加剂的加入对树脂含水率  $w(\text{H}_2\text{O})$  较高的固化体的性能改善不明显。

#### 4.4 冻融试验

将不同  $w(\text{树脂})$ 、 $w(\text{H}_2\text{O})$  及各种添加剂的固化体于 -20℃ 和 35℃ 的温度条件下冻、融各 24 h, 循环进行 15 轮。试验结果列于表 4。

经 30 d 冻融试验后, 固化体的体积变化不大, 质量减少 (3—8.8)%, 在无添加剂情况下抗压强度有所增加。后者可能是一种滞后硬化现象。

#### 4.5 辐照稳定性

将试验用固化体分别封装在几何条件基本相同的玻璃管内, 用剂量率为  $1.5 \times 10^5 \text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$  的  $^{60}\text{Co}$  源照射, 总吸收剂量为 1.06 MGy。以气相色谱仪分析辐照后各样品管中的辐解气体组份。结果列于表 5。结果表明, 固化体抗辐照性能良好。同时测定的固化体的体积、质量和抗压强度的变化, 三者均不明显。

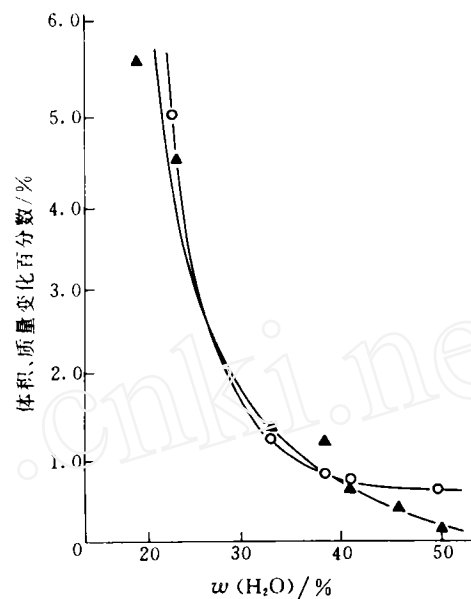


图6 聚酯固化体的抗水性

Fig. 6 Waterproof property of solidified forms

▲——体积变化;○——质量变化

表 3 固化体的升温试验结果

Table 3 Results of elevated temperature test for solidified forms

$w(\text{H}_2\text{O})$ /%	$w(\text{树脂})$ /%	添加剂 <sup>1)</sup>	体积变化 /%	质量变化 /%	升温试验后的抗压强度 /MPa
50	40	—	-15.2	-20.9	19.4
50	50	—	-19.8	-22.5	12.2
37	40	—	-7.6	-18.7	27.4
37	50	—	-6.6	-16.6	8.7
50	40	CaCO <sub>3</sub>	-17.1	-26.4	11.3
50	40	膨润土	-13.9	-24.5	19.7
50	40	硅胶	-6.3	-20.4	26.9

1) 添加剂加入量  $w$ (添加剂)均为 10%。

表 4 冻融试验后固化体的性能变化

Table 4 Performance change of solidified forms after thermal cycle test

$w(\text{H}_2\text{O})$ /%	$w(\text{树脂})$ /%	添加剂 <sup>1)</sup>	体积变化百分数 /%	质量变化百分数 /%	抗压强度/MPa	
					试验前	试验后
50	40	—	-0.4	-8.8	14.4	23.2
50	50	—	-1.0	-8.6	21.1	30.8
37	40	—	-0.4	-3.1	18.5	23.5
37	50	—	-0.4	-6.5	12.8	13.7
50	40	CaCO <sub>3</sub>	-0.4	-3.2	15.3	17.3
50	40	膨润土	-1.0	-5.0	28.6	27.3
50	40	硅胶	-0.4	-4.7	34.4	29.9

1) 添加剂加入量  $w$ (添加剂)均为 20%。

表 5 固化体<sup>1)</sup>辐照试验结果

Table 5 Radiation results of polyester waste forms

含有不同官能团的废树脂	体积变化百分数 /%	质量变化百分数 /%	辐解气体含量/mol·g <sup>-1</sup> (固化体)			
			H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
Li <sup>+</sup>	-0.42	-0.29	$3.4 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-8}$	$2.3 \times 10^{-6}$
OH <sup>-</sup>	-0.03	-4.5	$5.1 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-6}$
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-0.86	-1.2	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-6}$
H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup> (1:1)	+3.32	-1.58	$3.2 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-7}$	$3.9 \times 10^{-6}$
Li <sup>+</sup> /HO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (1:1)	-1.50	-1.25	$2.0 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-6}$

1)  $w(\text{H}_2\text{O}) = 49\%$ ;  $w(\text{树脂}) = 40\%$ 。

#### 4.6 浸出试验

固化体浸出行为的研究按照 ISO 推荐方法<sup>[6]</sup>进行。浸出剂为去离子水。温度为室温。废树脂预先用<sup>85</sup>Sr、<sup>134</sup>Cs 和<sup>60</sup>Co 示踪剂混合示踪,按前面叙述的固化工艺和配方进行固化后作浸出试验。180 d 的浸出率和累积浸出份数列于表 6。Sr、Cs 和 Co 等核素在聚酯固化体中的浸出率和累积浸出份数均较低,特别是 Cs 的累积浸出份数比苯乙烯固化体约低 2 个数量级<sup>[7,8]</sup>。

表6 固化体在去离子水中浸泡180 d的浸出结果

Table 6 Leaching results of immobilized waste forms with polyester after leached for 180 days

$w(\text{H}_2\text{O})$ / %	$w(\text{树脂})$ / %	添加剂 <sup>1)</sup>	浸出率/ $\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$			累积浸出份数		
			<sup>85</sup> Sr	<sup>60</sup> Co	<sup>134</sup> Cs	<sup>85</sup> Sr	<sup>60</sup> Co	<sup>134</sup> Cs
40	40	—	$6.5 \times 10^{-8}$	$7.9 \times 10^{-8}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$8.1 \times 10^{-4}$
40	50	—	$6.6 \times 10^{-8}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-3}$
50	40	—	$6.7 \times 10^{-8}$	$5.1 \times 10^{-8}$	$5.2 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-4}$
50	50	—	$1.0 \times 10^{-7}$	$5.2 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-4}$
50	40	CaCO <sub>3</sub>	$3.5 \times 10^{-8}$	$9.1 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-3}$
50	40	膨润土	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$4.2 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-4}$
50	50	膨润土	$1.2 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-8}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$6.7 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-4}$
50	50	硅胶	$2.4 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-3}$

1) 添加剂加入量  $w(\text{添加剂})$  均为 20%。

## 5 结论

研究表明, 国产 196 号不饱和聚酯固化核电站废树脂的工艺是可行的, 固化体性能良好。在给定的基础配方参数范围内, 固化体抗水性强、溶胀性小, 抗压强度一般大于 10 MPa, 耐温升性能和抗辐射性能良好, 耐冻融性能强, 浸出率和累积浸出份数低。以上性能达到了中、低放废物固化体的贮存、运输和处置要求。与苯乙烯固化体系相比, 聚酯固化包容量略低些, 固化剂成本稍高, 但其固化过程简单、对固化温度无特殊要求(室温下进行固化)、固化剂不需预聚合、固化体不需在特定条件下养护。这些特点对放射性操作尤为有利。需要特别指出的是, 对评价抗浸出性能优劣具有本质意义的累积浸出份数, 聚酯固化明显低于苯乙烯固化体系。显然, 以不饱和聚酯作固化基质处理放射性废树脂具有较强的竞争力。

## 参 考 文 献

- 1 Anon. Treatment of Spent Ion-Exchange Resins for Storage and Disposal: Technical Reports Series No. 254. Vienna: IAEA, 1985.
- 2 Pottier PE. Treatment and Conditioning of Spent Ion-exchangers in France. In: IAEA Third RCM on the Treatment of Spent Ion-exchange Resins. Cairo, Egypt. 1983.
- 3 Balu K. Treatment of Spent Ion-exchange Resins. In: IAEA RCM. Otaniemi, Finland, 1980, and Toronto, Canada, 1981.
- 4 Filter HE. The Dow Process for Solidification of Low-Level Radioactive Wastes From Nuclear Power Plants, On-site Management of Power Reactor Wastes: OECD/NEA. Paris: 1979, 379-393.
- 5 龚立, 杜大海, 程理, 等. 不饱和聚酯固化模拟放射性废物的可行性研究. 辐射防护, 1991, 11(5):352.
- 6 Hespe ED. Atomic Energy Review, 1971, 9:195.
- 7 罗上庚, 李秀芳, 姜耀中. 废树脂苯乙烯固化研究(I). 核化学与放射化学, 1984, 6(4):207—212.
- 8 罗上庚, 姜耀中, 李秀芳, 等. 废树脂苯乙烯固化研究(II). 核化学与放射化学, 1985, 7(4):211—216.

## A STUDY ON IMMOBILIZATION OF SPENT RESINS WITH POLYESTER

FAN XIANHUA LIN MEIQONG LI HUAZHI  
TAN JIALI CHANG YUHUA LIU LU

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

### ABSTRACT

The process for immobilization of spent resins generated from NPPs with polyester is described. The results obtained show that the polyester system process is feasible to solidify spent resins by means of dewatering or drying if necessary. The performance, such as waterproof property, compressive strength, leaching rates, thermal stability and radiation resistance etc. of solidified forms can meet the requirements of storage, transportation and final disposal. As compared with the styrene system, the polyester system possesses its own advantages, such as no special requirement of solidification temperature, relative short period of solidification needed and lower leaching rates and cumulative fractions, though the styrene system process may have a maximum loading capacity of as high as  $w(\text{resin}) = 65\%$ , which is more than that of the polyester system, and a little cheaper cost.

**Key words** Polymerization Spent resin Polyester