

文章编号:0253-9950(2006)03-0163-06

聚合物水泥固化放射性废树脂配方的研究

夏丽丽,林美琼,包良进,范显华

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:采用环氧树脂乳液与复合水泥制备的聚合物水泥固化模拟放射性废树脂,应用正交设计法进行试验设计。首先进行复合水泥配方的正交设计,确定复合水泥中 525# 快硬硫铝酸盐水泥、硅粉、沸石和粉煤灰之比为 1 : 0.05 : 0.10 : 0.05, 然后进行固化树脂配方的正交设计。以抗压强度作为鉴定废物固化体的物性依据,应用 F 检验,选择优化的配方。最终选择优化的复合水泥作固化基质,环氧树脂乳液作胶凝材料。优化配方为:乳灰比,0.55;树脂包容量,0.3;阴阳树脂比,2 : 1。根据 GB14569.1—93 的要求对采用该优化配方的废物固化体进行了性能测试。结果表明,得到的水泥固化块(ϕ 50 mm \times 50 mm)的抗压强度大于 10 MPa, 固化体的抗冻融、抗浸泡、抗冲击、抗辐照性能满足废物近地表处置的要求。

关键词: 聚合物水泥; 正交设计; 废树脂

中图分类号: TL941.33 文献标识码: A

Formulation Study on Immobilization of Spent Ion Exchange Resins in Polymer Cement

XIA Li-li, LIN Mei-qiong, BAO Liang-jin, FAN Xian-hua

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The aim of this study is to develop a formulation of cement-solidified spent radioactive ion exchange resin form. The solidified form consists of a sort of composite cement, epoxide resin emulsion, and spent ion exchange resins. The composite cement is made up of quick-setting sulphoaluminate cement, silica powder, zeolite, and fly ash in the proportion 1 : 0.05 : 0.10 : 0.05. Sixteen combinations of composite cement, epoxide resin emulsion and mixed anion-cation exchange resins are selected according to a three-factors-four-levels normal design table with the compression strength as the evaluation criterion. The resulted formulation is as follows: the mass ratio of polymer emulsion to composite cement is 0.55 : 1, the loading of mixed anion-cation exchange resins is 0.3, and the anionic-to-cationic exchange resins ratio is 2 : 1. The polymer cement solidified forms were tested after 28 d curing for Cs^+ and Sr^{2+} leaching rates, pH and conductivity of the leaching water, and radiation-resistant property in addition to their compressive strength. The measurement results indicate that the performance of thus prepared solidified forms can meet the requirements of the National Standard GB14569.1—93 for near earth's surface disposal of low radwaste.

Key words: polymer cement; normal design; spent resin

收稿日期:2006-03-20; 修订日期:2006-05-20

作者简介:夏丽丽(1979—),女,安徽阜阳临泉人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业。

采用水泥固化放射性废离子交换树脂的研究始于 20 世纪 70 年代。水泥固化放射性废物具有诸多优点,如原料易得、操作工艺简单、固化体不易燃、密度大、抗压强度高^[1-3]。由于树脂的溶胀-收缩和其对物理化学参数的敏感性,单一的水泥固化技术不适于固化废离子交换树脂,可采用掺入添加剂加以克服。由于水泥固化不可避免地增加了废物的重量和体积,为使废物最小化和改良废物体的性能,世界有核国家对固化废离子交换树脂所需的固化基质开展了广泛的研究,其中包括聚合物、聚酯、改良特种水泥、添加剂等^[4]。本工作拟采用环氧树脂乳液与复合水泥制备聚合物水泥,并进行一系列性能测试,以确定最佳固化废树脂配方。

1 实验部分

1.1 试验仪器与设备

C616-1 普通车床,中国济南第一车床厂生产;NYL-300A 型压力试验机,中国无锡建材仪器厂生产;Jeol-733 电子探针,Jeol-日本电子产品;PT100- ϕ 4 温度传感器,北京京师新雅科技有限公司产品;DDS-11A 数显电导率仪,上海雷磁新泾仪器有限公司产品;202A-0 台式电热干燥箱,中国天津泰斯特仪器有限公司产品;ISO 水泥标准稠度测定仪,DTS-345 型水泥胶沙流动度测定仪,中国建筑材料科学研究院水泥科学与新型建筑材料研究所制造;HR-ICP-MS,德国菲尼根玛特公司制造;HI 9025 microcomputer pH meter,北京哈纳科仪科技有限公司产品。

1.2 固化基质

试验中选用 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥作基材,水泥中添加超细矿粉,如硅粉、沸石、粉煤灰等,以提高水泥固化块的性能。添加硅粉可以提高水泥块的致密度,添加沸石可以降低核素的浸出率,添加粉煤灰可以降低水泥块的温升。首先对固化基质进行正交设计,优化得出复合水泥中 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥、硅粉、沸石和粉煤灰的质量比为 1 : 0.05 : 0.10 : 0.05。

1.3 树脂固化配方

根据正交设计方法设计试验,优化选择树脂固化配方。采用 3 因素 4 水平,16 个配方进行树脂固化配方正交设计。表 1 为优选树脂固化配方的正交设计因素水平表,表 2 为树脂固化配方的正交设计表。

表 1 树脂固化配方的正交设计因素水平表
Table 1 Levels of factors for resin solidified form

水平 (Level)	因素 (Factor)		
	A	B	C
1	0.65	0.50	1 : 1
2	0.60	0.30	2 : 1
3	0.55	0.60	
4	0.50	0.40	

注(Note):A 为乳灰比(A is ratio of polymer matrix to complex cement);B 为(湿)树脂包容量(B is wet resin loading);C 为阴阳树脂比(C is ratio of anion to cation resin)

表 2 $L_{16}(4^2 \times 2^9)$ 正交表
Table 2 $L_{16}(4^2 \times 2^9)$ normal design

No.	不同因素下的各水平 (Levels of different factors)		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	1
3	1	3	2
4	1	4	2
5	2	1	1
6	2	2	1
7	2	3	2
8	2	4	2
9	3	1	2
10	3	2	2
11	3	3	1
12	3	4	1
13	4	1	2
14	4	2	2
15	4	3	1
16	4	4	1

选用环氧树脂乳液和复合水泥制备聚合物水泥固化树脂。环氧树脂乳液具有一定的粘性,可使水泥浆变得比较粘稠(同时保证一定的流动度),不容易外溅,且树脂不易上浮,使最终固化块树脂分布均匀,进一步提高水泥固化体的性能。按照 GB14569.1—93^[5] 的要求,根据表 2 的 16 个配方进行配料,在小型搅拌机中搅拌均匀后直接倒入 ϕ 50 mm \times 50 mm 试模中,用刮刀刮平上表面。在水泥树脂搅拌过程中,不添加水,聚合物乳液中的水与水泥发生水化反应。试模在温度为 (25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 90% 以上的条件下养护 28 d,

脱模,测其机械性能。

2 结果和讨论

2.1 配方筛选结果

2.1.1 流动度 试验采用 DTS-345 型水泥胶沙流动度测定仪测量水泥浆的流动度,国际上一般推荐流动度应大于 100 mm^[6]。根据正交表,16 个配方的水泥浆流动度的测定结果表明,除配方中 No. 3,9,11,13 外,其他配方的流动度均可行,具有可操作性。

2.1.2 水泥固化块的抗压强度 水泥固化块养护 28 d 以后,进行抗压强度的测定。图 1 是试验所选 3 因素各水平与其各自相对应的平均抗压强度的关系。正交设计的优点就是在每个因素都变化的情况下,仍能分清每个因素对抗压强度影响的大小。从图 1(a)得知,最佳乳灰比为 0.55。因乳液中含 25% 的聚合物,所以相应的乳灰比即为 0.41,这个数值与文献报道^[4]一致。由图 1(b)可以看出,随着树脂包容量的增加,废物体的抗压强

度持续下降。当树脂占整个配方料的 0.3 时,废物体的抗压强度最佳。从图 1(c)可以看出,阴阳树脂比对最终废物体的抗压强度也有一定的影响,阴阳树脂比为 2:1 时的抗压强度比阴阳树脂比为 1:1 时的要好。综上,树脂包容量对固化块抗压强度的影响程度最大,乳灰比对抗压强度的影响次之,阴阳树脂比对抗压强度的影响不大。

使用了软件——正交设计助手 II (v3.1),在置信度 $\alpha=0.05$ 时对试验数据进行 F 检验,考察因素的显著水平,选择优化配方。水泥固化块的抗压强度方差分析结果列入表 3。由表 3 可以得出,对水泥固化块抗压强度影响最大的是树脂包容量,与图 1 结果相符。

2.1.3 抗冻融性 把养护了 28 d 的 $\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 水泥固化块脱模,放置在乳胶手套中后装入密闭塑料袋中。当冷冻箱的温度达到 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时(温度箱内有 2 支温度计),将密闭塑料袋放入冷冻箱中,当箱内温度重新降到 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,起算冻结时间。每次冻结时间不少于 3 h,冻结温度

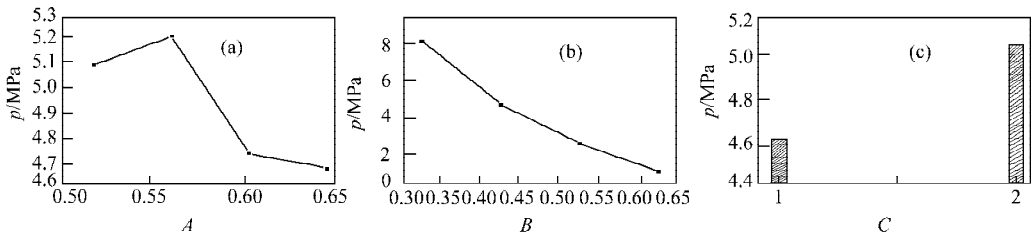


图 1 乳灰比(a)、树脂包容量(b)、阴阳树脂比(c)与抗压强度的关系

Fig. 1 Effect of ratio of polymer matrix to complex cement(a), resin loading(b) and ratio of anion to cation resin(c)

表 3 抗压强度方差分析表

Table 3 Analysis of variance on compressive strength

因素(Factor)	偏差平方和 $\Sigma(\text{Variance})^2$	自由度 (Freedom degree)	F 比 (F ratio)	F 临界值 (F value)	显著性 (Significance)
乳灰比(Ratio of polymer matrix to complex cement)	0.71	3	1.000	9.28	
树脂包容量 (Resin loading)	133.08	3	188.50	9.28	显著 (Significance)
阴阳树脂比 (Ratio of anion to cation resin)	0.76	3	1.07	9.28	
误差 (Error)	0.71	3			

应保持在 $-20 \sim -15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 后取出试样(连同塑料袋), 立即放在 $15 \sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水槽中融解, 每次融解时间不少于 4 h。融解完毕即为该次冻融循环结束。如此循环至少 5 次后取出水泥固化块, 测其抗压强度, 结果示于图 2。

从图 2 看出, 经过 5 次循环的抗冻融试验, 水泥固化块的抗压强度与未经过抗冻融试验的相比变化不大。满足国家标准的要求。说明抗冻融试验对于该水泥固化块抗压强度的影响不大。

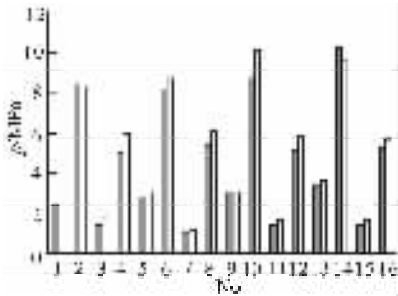


图 2 抗冻融试验前后的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength change before and after freezing and thaw cycle

■——试验后 (After test), □——试验前 (Before test)

2.1.4 抗浸泡性 经过 28 d 养护, 把水泥固化块置于 $(25 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中浸泡, 浸泡时间不少于 90 d, 观察水泥固化体是否破碎, 并测量其抗压强度。本试验浸泡时间为 115 d, 水泥固化体没有发生破碎现象。试验结果示于图 3。

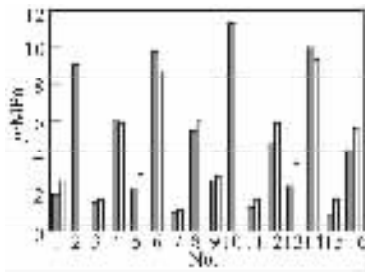


图 3 水浸泡试验前后的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength before and after water resistant test

■——试验后 (After test), □——试验前 (Before test)

从图 3 可以看出, 经过 115 d 浸泡, 水泥固化块的抗压强度与未浸泡的比较, 变化很小, 并且部分配方的水泥固化块的抗压强度还有所增长, 这里体现了复合水泥的优势。复合水泥中添加的超

细矿粉由于取代了部分水泥的质量, 对水泥块的初始抗压强度有一定的负影响, 但对水泥块后期抗压强度的增加有一定的促进作用。

2.1.5 小结 对养护了 28 d 的水泥块进行了抗压强度、抗冻融性、抗浸泡性能的测试, 推荐最佳配方为乳灰比为 0.55, 树脂包容量为 0.3, 阴阳树脂比为 2:1。该最佳配方得到的水泥固化块 ($\phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 的抗压强度大于 10 MPa。

2.2 配方验证

2.2.1 抗冲击性 固化基质采用复合水泥, 根据上述推荐的优化配方, 配制水泥浆, 养护 28 d 后进行抗冲击性能测试。将试样从 9 m 高处竖直自由下落到混凝土地面上, 水泥块未发现破碎(出现棱角小碎块和裂纹不作为破碎看待)。

2.2.2 初凝时间 根据上述推荐的优化配方, 制备水泥浆并对水泥浆进行初凝时间的测定。配方中固化基质采用了复合水泥和 525# 快硬硫铝酸盐水泥两种材料。结果表明, 上述二种水泥的初凝时间分别为 63 min 和 72 min, 终凝时间分别为 157 min 和 144 min。说明复合水泥与 525# 快硬硫铝酸盐水泥的初凝时间差别不大, 该配方固化树脂满足工艺操作要求。

2.2.3 温升 按照选择的优化配方, 在 5 L 固化桶中, 室温为 $22.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时作了固化基质分别为 525# 快硬硫铝酸盐水泥和复合水泥的固化温升比较试验, 每个固化桶中插上 3 根传感器, 用具有测温组态软件的计算机记录固化过程温度。固化过程的温升曲线示于图 4。

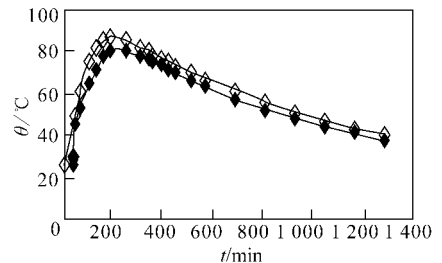


图 4 温升曲线

Fig. 4 Function of temperature

◆——复合水泥 (Polymer cement),
◇——硫铝酸盐水泥 (Quick-setting sulphoaluminate cement)

从图 4 可以看出, 以复合水泥为固化基质的水泥固化块的最高温升为 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 而以 525# 快硬硫铝酸盐水泥为固化基质的水泥固化块的最高温升达

到 90 ℃,用复合水泥固化基质得到的水泥固化块的温升要比采用 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥固化基质得到的低 10 ℃ 左右,可见采用复合水泥固化基质好于采用 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥固化基质。

2.2.4 核素浸出率

2.2.4.1 废树脂的模拟 由于试验条件所限,本试验采用模拟树脂。采用复合水泥固化基质,根据推荐的优化配方中的阴阳树脂比 2 : 1,考虑到树脂交换容量,以阴树脂中氯型与氢氧根型质量比为 8 : 2,阳树脂中钠型与氢型质量比为 8 : 2 作为模拟树脂,并使其放射性活度浓度与废树脂的相当。钠型树脂和氯型树脂分别用 2 mol/L HCl 溶液和 2 mol/L NaOH 溶液分别转型为氢

型树脂和氢氧根型树脂,再用去离子水洗成中性。配制一定浓度的硝酸铯和硝酸锶溶液,与氢型树脂进行交换,分析流出液中的铯、锶浓度,以确定树脂的交换容量。分析结果表明,Cs 的交换容量为 1.18 mmol/g,Sr 的交换容量为 1.87 mmol/g。

2.2.4.2 浸出试验 固化基质采用复合水泥,根据推荐的优化配方得到的水泥块养护 28 d 后脱模。试样用尼龙兜悬挂在装有 1 L 去离子水的聚乙烯广口塑料瓶中,密封。按国标 GB7023 - 86^[7] 的要求定期更换浸出液,采用 ICP-MS 法分析浸出液中的核素浓度,计算核素浸出率 R_t 和累积浸出分数 P 。试验结果示于图 5,6。

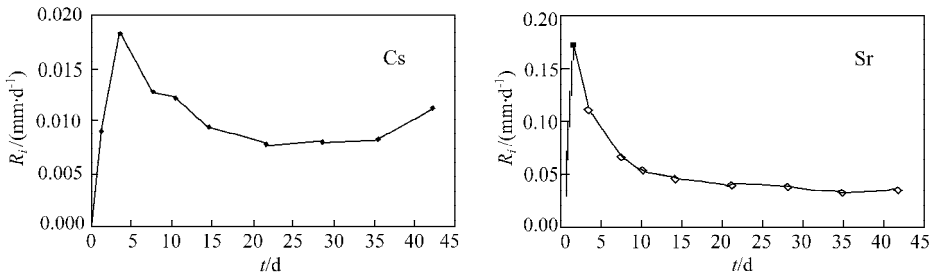


图 5 复合水泥固化体的 Sr 和 Cs 浸出曲线

Fig. 5 Curves of Sr and Cs leaching rate of the polymer cement-solidified form

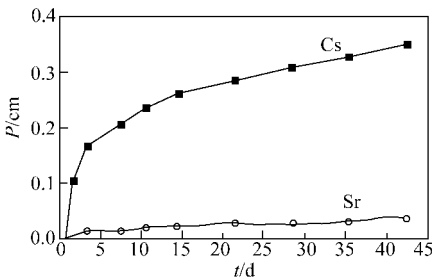


图 6 复合水泥固化体的 Sr 和 Cs 累积浸出曲线

Fig. 6 Cumulate leaching fraction curve of Sr and Cs of the polymer cement-solidified form

从图 6 可以看出,试样在 42 d 时,Cs 的累积浸出分数 P (Cs) 达到了 30% 左右,而 Sr 的累积浸出分数 P (Sr) 不到 5%。这可能是由于 Sr^{2+} 是二价金属离子,在树脂上要比一价金属离子 Cs^+ 结合的牢固,不易扩散,且 Sr 可能与水泥中的二价 Ca^{2+} 离子发生交换作用,进入水泥的晶格中,阻碍了其扩散的速度,所以 Sr 的累积浸出分数要比 Cs 的小得多。

2.2.4.3 浸出液的 pH 和电导率 浸出液的 pH 和电导率代表固化体中离子扩散在水中的数量。复合水泥固化块的浸出液的 pH 和电导率随时间的变化曲线分别示于图 7。从图 7 可以看出,固化体中的离子基本是均匀缓慢释放出来的。

2.2.5 抗辐照性 选择复合水泥和 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥,由推荐的优化配方得到的水泥固化块养护 28 d 后进行抗辐照性能对比试验。试验采用 ^{60}Co 源照射,照射总剂量达 10^5 Gy,辐照剂量率为 10^3 Gy/h。辐照后的水泥固化块的抗压强度平行测定 4 次的结果分别为:复合水泥, (11.00 ± 0.02) MPa;525[#] 快硬硫铝酸盐水泥, (12.60 ± 0.03) MPa。525[#] 快硬硫铝酸盐水泥的性能是早强高强。由此可以看出,水泥固化块经辐照后,复合水泥固化块和 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥固化块的抗压强度差不多。最佳配方的水泥块辐照前的抗压强度为 10.13 MPa,辐照后其抗压强度并没有损失,反而与辐照前相比略有增大。说明辐照试验对该配方水泥固化块的抗压强度没

有太大影响。

2.2.6 微观分析 图 8 为凝石、复合水泥和 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥固化体的形貌图。凝石是一种新型的建筑材料,其强度、密度、耐腐蚀、抗

冻融等性能优良。由图 8 可以看出,复合水泥固化体的结构比 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥固化体致密,类似于凝石结构。说明以复合水泥作为基质来固化废树脂性能比较好。

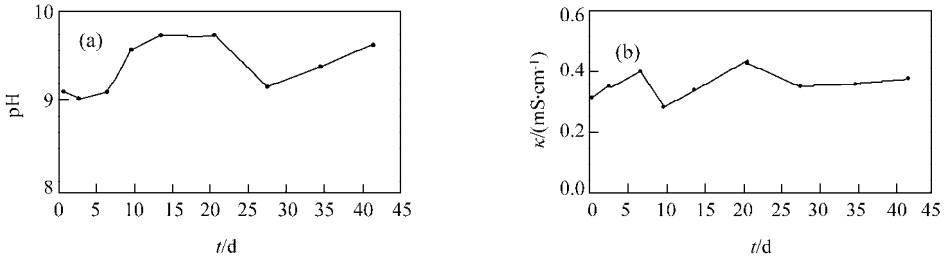


图 7 复合水泥固化体浸出液的 pH(a)和电导率(b)随时间的变化曲线

Fig. 7 pH value(a) and conductance(b) of leaching agent dependence on time for polymer cement-solidified form

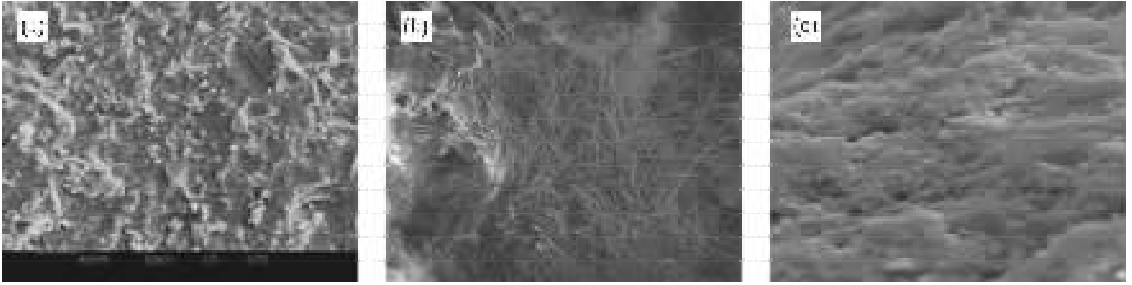


图 8 凝石(a), 525[#] 快硬硫铝酸盐水泥(b)和复合水泥(c)固化体的电镜扫描图

Fig. 8 TEM of Ningshi(a), solidified form using 525[#] aluminate sulfate cement(b) and complex cement(c) as solidified matrix

3 结论

(1) 采用了优化的复合水泥作为固化基质,选用环氧树脂乳液与复合水泥形成的聚合物水泥作为胶凝材料,解决了搅拌过程中水泥浆的外溅及树脂上浮等问题。

(2) 采用正交设计法进行聚合物水泥固化废树脂配方研究,推荐配方为:乳灰比为 0.55,树脂包容量为 30%,阴阳树脂比为 2:1。

(3) 选用最佳配方得到的水泥固化块(ϕ 50 mm×50 mm)的抗压强度大于 10 MPa,对于今后扩大试验及实际操作有一定余地。

(4) 抗冻融、抗浸泡、抗冲击、抗辐照试验等一系列的性能测试表明,在给定配方条件下,得到的水泥固化体的性能满足废物近地表处置的要求。

参考文献:

- [1] IAEA. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes With Polymers Technical Report; 289[R]. Vienna: IAEA, 1988.
- [2] 叶裕才. 放射性废离子交换树脂的水泥固化的强度和配方的研究[D]. 北京:清华大学,1981.
- [3] 洛肯 RO. 放射性废物的水泥固化评述[M]. 王锡林,译. 北京:原子能出版社,1982; 362-390.
- [4] 冯乃谦,邢 锋. 高性能混凝土技术[M]. 北京:原子能出版社,2000; 115-185.
- [5] 核工业标准化研究所. GB14569.1—93 放射性废物管理标准汇编[S]. 1995; 246-248.
- [6] IAEA. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers: 408[R]. Vienna: IAEA, 2002.
- [7] 核工业标准化研究所. GB7023—86 放射性废物管理标准汇编[S]. 1995; 256-260.