

废树脂水泥固化体辐解气体测定

李洪辉 杨仲田 杨卫兵 孙庆红 刘建琴 柳兆峰

(中国辐射防护研究院 太原 030006)

摘要 自行研制了辐解气体收集器,对该收集器进行了密封性检验,并利用检验合格的收集器及气相色谱对废树脂水泥固化体的耐 γ 辐照试验及辐解气体进行了检测。实验结果表明:当累积剂量为 10^6 Gy时,可检测到6种辐解气体,其中 H_2 占34.77%—49.75%。因此,当放射性废树脂及放射性废树脂水泥固化体贮存和处置时,必须关注贮存与处置期间产生的辐解气体。

关键词 水泥固化体, γ 辐照, 辐解气体

中图分类号 TL942, TL941, TL77

我国大部分核电站对废树脂采用水泥固化处理,由于废树脂本身的放射性,树脂水泥固化体受辐照后,其组份会发生辐射分解,废树脂水泥固化体在300年的处置寿期内累积剂量将达到一定值(约 10^6 Gy)^[1],这个过程中会产生较多的 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 NH_3 等燃爆性气体^[2,3]。其中, H_2 是放射性废树脂在贮存与处置中的主要辐解气体,废树脂含较多硫和氮,降解产物对设备和贮存容器有较强腐蚀性^[4,5]。辐照还可能会生成其他一些小分子有机物,造成水泥固化体中总有机碳(DOC)的浸出,对地下水产生有机物污染^[6,7]。目前,国内运行的核电站(大亚湾、岭澳一期、秦山二期等)产生的废树脂被固化在 2 m^3 的C1型混凝土桶内,每个水泥桶中可固化320 L(10罐)湿树脂,水泥桶的包容率(V/V)为42%。这些水泥固化体在贮存和处置过程中都可能由于自身的放射性而产生辐解气体。另外还有一

部分核电站的废树脂还没有进行处理,暂存于核电贮存设施,等待进一步处理。国内某些在建核电站将采用高整体性容器对电站最终形成的废物体进行包装^[8],对此类容器开展性能检测,特别是对一些高整体钢纤维强化混凝土容器中的废物体,开展辐解气体检测以及制定相关标准和检验制度,以确保所装废物体的300年安全包容。

本工作参照某电站废树脂水泥固化体配方,制备了水泥固化块,开展了为期一年(总辐照时间为333 h)的辐照试验,对辐解气体进行检测,为水泥固化体在处置过程中的安全提供参考。

1 辐解气体检测

1.1 仪器与设备

试验所需的仪器设备见表1。

Table 1 The equipment and apparatus

Serial number	Equipment name	Type	Purpose
1	The cement mixed equipment	JJ-5	Making sample
2	Constant temperature and constant humid maintain equipment	LHS-250-C	Maintain sample
3	Electron balance	LTBKA-1	Weigh
4	pH meter	PHS-3C	Measuring pH
5	Gas chromatogram	GC-92	Analyse the radiation gas
6	Airproof gas collecting container	—	Collect the radiation gas
7	Sulfur analyse equipment	WLS-82	Analyse the sulfur

中核集团公司优先发展技术项目“核电站废物最小化技术”(中国核工业集团公司科技与信息化部发文(2010)262号)资助
第一作者:李洪辉,男,1981年8月出生,2007年毕业于太原理工大学,硕士,化学工程专业,现从事放射性废物处理处置研究,助理研究员

Email: yz202lhh@163.com

收稿日期:初稿 2012-03-19, 修回 2012-05-10

1.2 样品制备及测定

将树脂用含硼水浸泡，待硼饱和后放在滤网中自然脱水 24 h（树脂为颗粒状，用滤网将树脂中的游离水滤干），按某核电站含硼废树脂水泥固化配方制备固化体，并养护。

将养护 28 d 的水泥固化体烘干称重后放置在密封容器中，然后抽真空，在 γ 辐照装置中辐照，辐照剂量率为 3000 Gy/h（根据钴源的活度及电离室标定），辐照时间 333 h 即累积剂量达 10^6 Gy 时取出，测容器中辐解气体的组成。辐解气体检测流程见图 1。

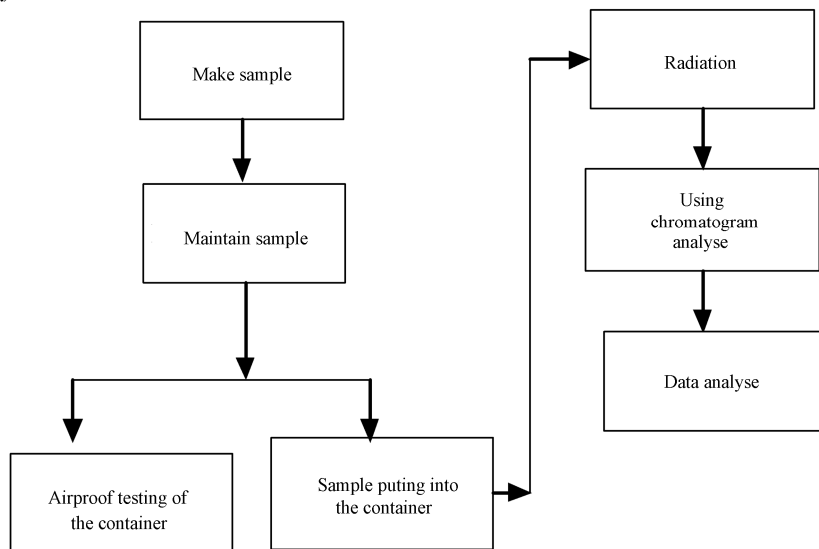


Fig.1 The testing process of the radiolytic gas

1.3 检测结果

检测结果见表 2。从表 2 中可以看出，两组样品中 H_2 的含量分别达到 49.75% 和 34.77%，并且辐解气体中有含硫化合物，有一定量的甲烷气体。

Table 2 The radiolytic gas produced from the resin waste solidified in cement

Content Ingredient	1#	2#
H_2S	No	No
COS	0.0430 mg/m^3	0.0439 mg/m^3
SO_2	No	No
H_2	49.75%	34.77%
N_2	39.80%	52.0%
O_2	10.20%	13.0%
CH_4	0.25%	0.23%
CO	Very little	Very little

2 辐解气体检测重要设备—辐解气体收集器

2.1 收集器结构

该收集器选用机械强度高、耐辐照、耐腐蚀、

耐老化和耐生物侵蚀等性能优良的 0Cr18Ni9Ti 不锈钢，主体通过螺栓与法兰连接，收集器主体与法兰盖之间用紫铜或铅密封垫圈进行密封，使用设有抽气口的耐辐照石墨针型阀，阀门与法兰盖端面焊接。该收集器操作方便，主要用于放射性废水水泥固化体、易产生辐解气体的放射性固体废物（如废树脂）、混凝土等 γ 辐照产生的气体收集，以及由于自身的放射性辐照所产生的辐解气体的收集，基本实现了收集器的长期辐照、密封、为辐解气体的检测提供了便利，结构示意图见图 2。

2.2 密封性检验^[9,10]

首先，将收集器法兰盖螺栓拧紧、关闭阀门后，进行热水检漏，无气泡产生认为合格；然后对热水域检验合格的收集器进行长期密封性检验，检验结果见表 3。

由表 3 可见，1#、2# 收集器在经过 30 d 后，真空度只下降了 6.7% 和 4.0%，被视作可以用做辐照容器。而 3# 收集器不合格，但将其密封垫圈由原来的紫铜密封垫圈换成铅密封垫圈，继续检验，30 d 后真空度没有变化，见表 3（）中的值，亦被判为合格。

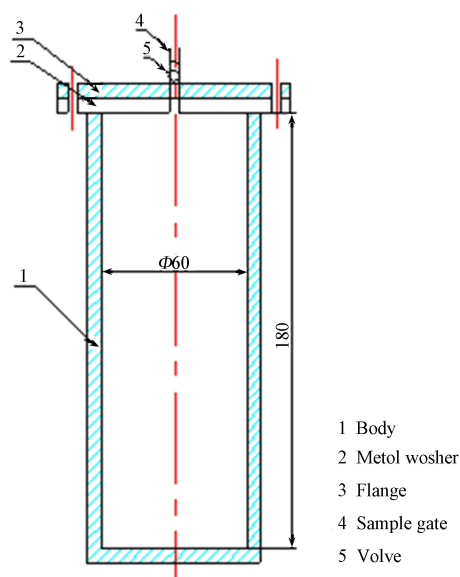


Fig.2 The designed photo of the airproof container for gas collection

Table 3 The airproof test of the airproof container for gas collection

The start vacuum degree / MPa	Time / d	The vacuum degree of the container		
		1# container	2# container	3# container*
0.075	7	0.074	0.073	0.045(0.075)
0.075	30	0.070	0.072	0.000(0.075)

*Note: () are the testing values after improving on.

3 结论

研制出检测辐解气体的特种收集器并可实现长期密封。当辐照剂量达到 10^6 Gy 时, H_2 的平均含量达到 42.26%。因此, 废树脂长期贮存和整体容器处置时, 应限制树脂的放射性活度, 并关注辐解气体的种类和产额以及由此衍生的安全性问题。

参考文献

- 1 范智文. 放射性废树脂水泥固化体性能. 清华大学博士学位论文, 2007: 1-20
FAN Zhiwen. Performance of radioactive resin waste form. Doctor Dissertation of Tsing University, 2007: 1-20
- 2 国家核安全局. 中华人民共和国国家核安全局 2005 年年报[A]. 2006: 5-10
National Nuclera Safety Administration. The 2005 Annals of the National Nuclera Safety Administration [A]. 2006: 5-10
- 3 IAEA. Applicaiton of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent IonExchangers [R]. Vienna, 2002: 8-16
- 4 张绮霞. 压水反应堆的化学化工问题[M]. 北京: 原子能出版社, 1984: 250-260
ZHANG Qixia. The chemistry and chemical engineer problem of the PWR [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 250-260
- 5 周耀中. 放射性废离子交换树脂的水泥固化技术与机理探讨. 清华大学博士学位论文, 2002: 1-30
ZHOU Yaozhong. The cemented solidified technology and mechanism study of the spent radioactive ion-exchange resin waste form. Doctor Dissertation of Tsing University, 2002: 1-30
- 6 GB 9133-1995. 放射性废物分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 1-4
GB 9133-1995. Classification of radioactive waste [S]. Beijing: China Standard Press, 1996: 1-4
- 7 GB 14569. 1-1993. 中低水平放射性废物水泥固化体性能要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994: 1-3
GB 14569. 1-1993. Characteristic requirements for solidified waste of low and intermediate level radioactive waste cement solidified waste [S]. Beijing: China Standard Press, 1994: 1-3

- 8 海阳核电站厂址废物处理设施技术方案[R]. 海洋核电站内部文件. 2009: 1-30
The waste treatment facility technic scheme of Haiyang Npp[R]. The Document of Haiyang Npp. 2009: 1-30
- 9 GB 4075-1983. 密封放射源分级[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984: 1-5
GB 4075-1983. Classification of the sealed radiocative sources [S]. Beijing: China Standard Press, 1984: 1-5
- 10 EJ/T 1096-1999. 密封箱室密封性分级及其检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000: 1-4
EJ/T 1096-1999. Classification and testing method of theairproof of the sealed chamber [S]. Beijing: China Standard Press, 2000: 1-4

The measurement of the radiolytic gas produced from resin waste solidified in cement

LI Honghui YANG Zhongtian YANG Weibing SUN Qinghong LIU Jianqin LIU Zhaofeng
(China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT Airproof steel container for measurement of radiolytic gas produced from resin waste solidified in cement were manufactured and tested. Waste resin was sealed in container and irradiated by γ -rays at room temperature with 10^6 Gy. Qualitative and quantitative analysis of gaseous products produced from irradiation were carried out by using gas chromatography. Six kinds of radiolytic gas can be detected and the yield of H_2 is 34.77%–49.75%. The radiolytic gas must be concerned when the resin waste or resin waste solidified in cement is stored or treated.

KEYWORDS Resin waste solidified in cement, γ -rays, Radiolytic gas

CLC TL942, TL941, TL77