

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

粒狀離子交換樹脂固化及固化體品質長期穩定測試  
期末結案報告

**A Study on Geopolymer Solidification of Radioactive Granular  
Ion-Exchange Resins and Long-time Test of the solidified Waste  
Forms**

計畫編號：107A016

受委託機關(構)：國立臺北科技大學 資源工程研究所

計畫主持人：鄭大偉 教授

聯絡電話：02-2771-2171 分機號碼 2730

E-mail address：twcheng@ntut.edu.tw

研究期程：中華民國 107 年 04 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 陸拾參 萬元

核研所聯絡人員：陳欣妤

報告日期：107 年 12 月 14 日



## 目 錄

目 錄.....	i
表目錄.....	iii
圖目錄.....	vi
中文摘要.....	1
Abstract.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、無機聚合物.....	7
二、廢陽離子交換樹脂.....	9
三、廢樹脂之處理技術.....	12
四、前期研究成果.....	21
五、研究目的.....	24
貳、研究方法與過程.....	25
一、實驗材料.....	25
二、實驗方法及流程.....	33
三、固化體測試項目.....	55
四、實驗設備.....	63
參、結果與討論.....	71

一、前導試驗 - 高錳酸鉀粉體添加比例( $\Phi 3 \times 6$ cm 圓柱) .....	71
二、比較不同高錳酸鉀添加量試驗 .....	78
三、提升固化體陽離子型交換樹脂含量試驗 .....	89
四、降低反應熱之製程改善試驗.....	99
五、模擬實廠大型試驗(20180821 核研所).....	104
六、增加工作性之製程改善試驗.....	107
七、添加模擬核種之大型試驗.....	117
八、增容比評估.....	125
肆、結論與建議.....	127
一、結論.....	127
二、建議.....	129
伍、參考文獻.....	130

## 表目錄

表 1-1 國內外固化樹脂之研究成果比較表 .....	22
表 2-1 離子交換樹脂基本性質 .....	25
表 2-2 爐石粉之 XRF 成分分析.....	28
表 2-3 矽灰石之 XRF 成分分析.....	30
表 2-4 前導試驗之鹼液配比 .....	36
表 2-5 前導試驗之實驗配比 .....	36
表 2-6 比較不同高錳酸鉀添加量試驗鹼液配比 .....	39
表 2-7 比較不同高錳酸鉀添加量試驗實驗配比 .....	39
表 2-8 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之鹼液配比 .....	42
表 2-9 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之實驗配比 .....	42
表 2-10 降低反應熱之製程改善試驗鹼液配比 .....	45
表 2-11 降低反應熱之製程改善試驗實驗配比 .....	45
表 2-12 模擬實場大型試驗之鹼液配比 .....	48
表 2-13 模擬實場大型試驗之實驗配比 .....	48
表 2-14 增加工作性之製程改善試驗鹼液配比 .....	51
表 2-15 增加工作性之製程改善試驗實驗配比 .....	51
表 2-16 添加模擬核種之大型試驗之鹼液配比 .....	54

表 2-17 添加模擬核種之大型試驗之實驗配比 .....	54
表 2-18 低放射廢棄物均勻固化體測試項目、方法及標準 .....	55
表 2-19 耐候性試驗溫、濕度試驗範圍 .....	62
表 3-1 實驗配比對照表 .....	72
表 3-2 添加高錳酸鉀粉體樹脂表 .....	74
表 3-3 比較不同高錳酸鉀添加量試驗實驗配比 .....	78
表 3-4 比較不同高錳酸鉀添加量試驗自由水(28 天).....	79
表 3-5 比較不同高錳酸鉀添加量試驗外觀(28 天).....	80
表 3-6 耐候性試驗前後之固化體表面 .....	83
表 3-7 耐水性試驗前後之固化體表面 .....	86
表 3-8 比較不同陽離子型交換樹脂含量之實驗配比 .....	89
表 3-9 不同陽離子型交換樹脂含量固化體表面 .....	91
表 3-10 不同陽離子型交換樹脂含量耐候性試驗前後固化體表面 .....	93
表 3-11 不同陽離子型交換樹脂含量耐水性試驗前後之固化體表面 .....	96
表 3-12 比較不同製作流程之實驗配比 .....	100
表 3-13 不同製作流程之固化體表面(28 天).....	101
表 3-14 模擬實場大型試驗之實驗配比 .....	104
表 3-15 不同製作流程反應溫度 .....	107

表 3-16 不同製作流程之實驗配比 .....	108
表 3-17 不同製作流程之固化體表面(28 天).....	110
表 3-18 不同製作流程之固化體耐候性試驗前後固化體表面 .....	113
表 3-19 添加模擬核種之大型試驗實驗配比 .....	117
表 3-21 水泥固化體與爐石基無機聚合固化體之增容比比較 .....	125

## 圖目錄

圖 1-1 無機聚合物之基本結構 .....	8
圖 1-2 強酸性陽離子交換樹脂之結構 .....	10
圖 1-3 樹脂之架構 .....	10
圖 1-4 樹脂中 $\text{Na}^+$ 與 $\text{Ca}^{2+}$ 之交換比率 .....	16
圖 1-5 水泥固化體於不同相對濕度之影響 .....	17
圖 2-1 爐石粉外觀 .....	27
圖 2-2 爐石粉之粒徑分佈圖 .....	28
圖 2-3 爐石粉之 XRD 晶相分析 .....	28
圖 2-4 矽灰石外觀 .....	29
圖 2-5 矽灰石之粒徑分佈圖 .....	30
圖 2-6 矽灰石之 XRD 晶相分析 .....	30
圖 2-8 比較不同高錳酸鉀添加量試驗製作流程 .....	38
圖 2-9 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之製作流程 .....	41
圖 2-10 降低反應熱之製程改善試驗製作流程 .....	44
圖 2-11 模擬實場大型試驗製作流程 .....	47
圖 2-12 增加工作性之製程改善試驗 .....	50
圖 2-15 半自動控制抗壓試驗機 .....	59



圖 2-16 固化體之耐水性試驗 .....	60
圖 2-17 體積變化及環境控制試驗儀 .....	62
圖 2-18 耐候性試驗溫度控制流程圖 .....	62
圖 2-19 攪拌器.....	63
圖 2-20 X 射線螢光能譜儀.....	64
圖 2-21 雷射粒度測定儀 .....	65
圖 2-22X 光繞射分析儀.....	66
圖 2-23 電子比重計 .....	68
圖 2-24 水平雙軸強制式拌合機 .....	69
圖 2-25 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 .....	70
圖 3-1 前導試驗高錳酸鉀添加比例對陽離子型交換樹脂固化體之機械強度結果.....	76
圖 3-2 比較不同高錳酸鉀添加量試驗機械強度結果 .....	81
圖 3-3 耐候性試驗前後機械強度圖 .....	84
圖 3-4 耐水性試驗前後機械強度圖 .....	87
圖 3-5 提升樹脂量之自由水(28 天).....	90
圖 3-6 不同陽離子型交換樹脂含量固化體之機械強度比較 .....	91

圖 3-7 不同陽離子型交換樹脂含量固化體耐候性試驗前後機械強度 比較.....	94
圖 3-8 不同陽離子型交換樹脂含量固化體耐水性試驗前後機械強度 比較.....	97
圖 3-9 不同製作流程之固化體機械強度 .....	102
圖 3-10 模擬實場大型試驗固化體製作情形 .....	105
圖 3-11 增加工作性之製程改善試驗之自由水(28 天).....	109
圖 3-12 不同製作流程機械強度比較圖 .....	111
圖 3-13 不同製作流程之固化體耐候性試驗前後機械強度比較 .....	114
圖 3-14 AK-60L 系列(大型試驗)製作情形 .....	118
圖 3-15 AK-60L 系列(大型試驗) 5x10 cm 圓柱固化體自由水(28 天).....	119
圖 3-16 AK-60L 系列(大型試驗)大型固化體之自由水(28 天).....	120
表 3-20 兩系列固化體表面(28 天).....	121
圖 3-17 AK-60L 系列(大型試驗)固化體剖面圖 .....	121
圖 3-18 兩系列機械強度比較圖 .....	122

## 中文摘要

核能工業產生的放射性廢離子交換樹脂的減容與安定化處理是國際上亟待解決的課題。近年來，有一種新的材料—無機聚合材料，逐漸受到各國的重視。無機聚合材料為類似沸石的一種三維架構鋁矽酸鹽材料。其具有優良的耐火絕熱、抗酸鹼性與機械性質。無機聚合材料的基本原料取得容易，製程及設備簡單，在常溫環境下即可製得，因此逐漸受到各界的重視，將其發展成為新一代放射性廢棄物處理材料具有相當的潛力。本研究團隊將奠基於先前的研究成果，利用強氧化劑預處理後離子交換樹脂，再以無機聚合技術開發一個新的放射性廢料的固化材料並放大試體的尺寸至 60 L 以上，並以  $\Phi 5 \times 10$  cm 試體之固化體測試其機械強度與耐久性質研究。根據實驗結果顯示，陽離子型交換樹脂經高錳酸鉀前處理後，透過無機聚合技術製作成固化體後，並無自由水之產生、其機械強度達 10.5 MPa、經耐候性試驗之試體抗壓強度達 3.3 MPa，均符合規範要求。將同配比進行單批次 60 L 之模擬實廠級固化試驗時，發現其固化體放大尺寸後，仍能符合 FCMA-WFC-410 之規範要求。故可證明透過無機聚合技術進行離子交換樹脂固化，實為可行。且經計算增容比後，其值為 4.28，相較於水泥固化時，能減

少 3/4 之儲存空間。因此，透過無機聚合技術進行離子交換樹脂固化，不僅能有效符合低放射性廢棄物固化體品質規範，更能增加單位體積內之離子交換樹脂固化量，進而幫助有效空間內能儲存更多之離子交換樹脂。

## **Abstract**

The volume reduction and stabilization of radioactive ion-exchange resins waste produced by the nuclear industry are international problems to be solved. In recent years, there is a new material called Geopolymer. It has been gradually attracting world attention. Geopolymer, similar to natural zeolite minerals, is a class of three-dimensionally networked aluminosilicate materials. Due to its superior mechanical and physical properties, such as non-combustible, heat resistant, fire/acid resistant, easily making, and forming at room temperature. Therefore, it has gradually caught people eyes and has great potential as the new generation materials on radioactive waste treatment. Our team, based on previous research, will use a strong oxidant to pretreat the ion-exchange resins, and develop a new form material which can solidify radioactive waste through geopolymer technology. At the same time, we will enlarge the size of the test specimen to more than 60 L, and its mechanical strength and durability will also be conducted by  $\Phi 5 \times 10$  cm samples. According to the results, after the cation-exchange resins pretreated by potassium permanganate and formed into a form by geopolymer technology, there was no free water phenomenon. Besides, the compressive strength could reach to 10.5 MPa, and after resistant test it still could reach to 3.3 MPa, which was cope with the standards. The single-batch solidification for 60L, which simulated the actual condition of mixing in the factory, was carried out in the same ratio, and it was found that the form was still

consistent with the requirements at FCMA-WFC-410 after being enlarged. Consequently, it can be proved that solidification of ion-exchange resins using geopolymer technology is feasible. Other than that, compared with solidification using cement, its capacity ratio was 4.28, which reduced the storage by 3/4. Therefore, using geopolymer technology to solidify the ion-exchange resins is not only effectively keeping with the rules of the low-radioactive waste form, but also increasing the amount of solidification by volume for the ion-exchange resins, thereby helping to store more ion exchange in the effective space.

## 壹、計畫緣起與目的

離子交換樹脂被廣泛的使用於廢水淨化系統，核子反應爐中異於一般冷卻水與廢水除礦系統中使用粒狀離子交換樹脂。核子反應爐中使用過之粒狀離子交換樹脂屬於濕性固體之低放射性廢棄物。根據放射性廢棄物處理貯存及其設施安全管理規則十五條之一，若廢樹脂未經安定化處理可脫水暫貯，但年限為五年，因此廢樹脂是一項迫切需處理的低放射性廢棄物。我國目前擁有的核子反應爐除台電公司之核能發電廠外，亦有兩座研究用反應爐，分別位於原子能委員會核能研究所及清華大學。我國核電廠累計至目前共貯放待處理之脫水樹脂有18,346桶[行政院原子能委員會，2018]。另外，核能研究所執行TRR燃料池清理計畫，其中廢離子交換樹脂(13 m<sup>3</sup>)，已全數由TRR燃料池清出安全貯存，待進行安定化處理。

廢樹脂之處理技術包括減容與直接固化。固化法依其固化劑的材料包括水泥、瀝青或高分子聚合物等[Li et al., 2006]。過去台灣的廢樹脂曾以水泥固化法進行處理，因為水泥固化法具有操作簡單和成本低廉等優勢，但是鑒於長期貯存後水泥固化體有產生膨脹龜裂之虞，故台灣自1987年7月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存。另外高分子聚合物與瀝青的固化可以固化

較高含量之樹脂，但是高分子聚合物價格高，操作成本高；瀝青則強度低，而且具有可燃性，故應用於實廠中仍須評估。鑒於上述因素，固化劑之研發尚為一重要議題。



## 一、無機聚合物

無機聚合物(Geopolymer)為一種非晶質或半晶質的材料，其結構與沸石相似 [Davidovits, 1999]。如圖1-1所示。本研究使用爐石粉為主要基材，此粉體是由煉鐵高爐高溫熔漿直接以冷水急速淬冷，使其中之矽酸鹽無法形成良好之結晶，化學性質不穩定，具有極高的活性[邱俊萍，2002]，可作為無機聚合物之主要粉體。將粉體置於鹼性溶液中，使Si和Al膠體由粉體顆粒表面析出，形成無機聚合物之前驅物膠體。隨後添加鹼金屬矽鋁酸鹽溶液以提供足夠矽鋁離子觸發聚合反應，形成無機聚合物的主幹，生成之產物以 $\text{SiO}_4^-$ 及 $\text{AlO}_4^-$ 組成之三維架狀結構；整體持續進行聚合反應，最後多餘的 $\text{Ca}^{2+}$ 離子與 $\text{SiO}_4^-$ 及 $\text{AlO}_4^-$ 生成針狀C-S-H膠體( $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )[Robayoa et al., 2016]。C-S-H 膠體填塞架狀結構之孔隙，使結構更為緻密且強度提升[邱仔安，2016]。其與水泥最大不同是水泥鍵結形式為水合鍵結，無機聚合物則是化學鍵結。

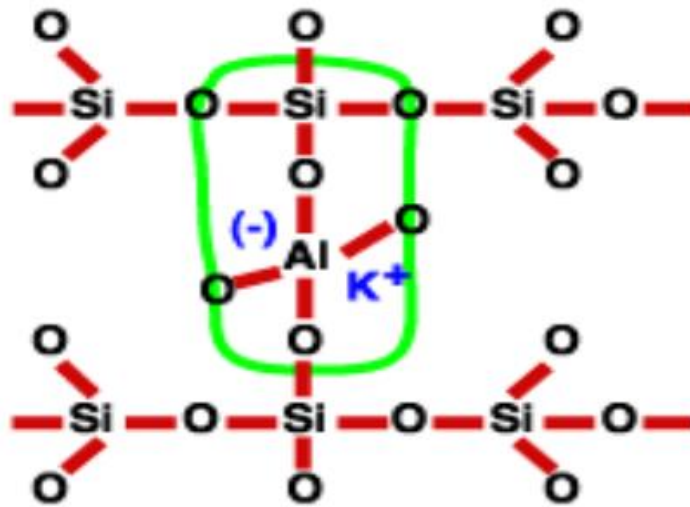


圖 1-1 無機聚合物之基本結構

無機聚合物可固定化低電荷陽離子，大部分的金屬將以氫氧化物形式沉澱於無機聚合物中，且兼具良好的抗溶出能力，但不適用於酸性環境下[Provis, 2009]。低階及中階放射性廢棄物可作為無機聚合物固化之潛勢。另因核能研究所執行TRR燃料池清理所產生之廢樹脂主要放射性伽瑪射線核種為半衰期較 $^{60}\text{Co}$ 長之 $^{137}\text{Cs}$ ，且其比活度及表面輻射劑量率亦高，考量安定化系統之設備成本與作業簡便性等及國際上已有相關應用實例（如SIAL<sup>®</sup>），利用無機聚合技術固化離子交換樹脂具有技術可行性。

## 二、廢陽離子交換樹脂

### (一)廢樹脂來源

核電廠係使用鈾作為燃料，使其反應產生大量熱能，將循環水加熱成蒸氣後，以其作為動力使渦輪機運轉，而反應爐中的循環水都須保持高純度，水中的核種濃度亦需符合規定。本研究使用核能級混合離子交換樹脂中的陽離子樹脂，其大量使用在核電廠的冷卻水與除礦系統，以及放射性廢液處理系統 [曹師維，2017]。使用一次即不再使用，必須更換。

### (二)廢樹脂之特性

核電廠所使用之離子交換樹脂，主要是由聚苯乙烯 (polystyrene) 和二乙烯苯(divinyl benzene, DVB)聚合而成，簡稱 PS-DVB，其中陽離子交換樹脂屬於強酸性，如圖 1-2 所示[Jianlong et al.,2015]。根據不同之官能基團鍵結，決定其樹脂之容量(交換能力)大小及強酸性或強鹼性之差別[高瑞廷等人，2012]。陽離子樹脂的離子交換基位於六角環形上，為磺酸根，聚苯乙烯在置入離子交換基位時易溶於水，固須加入二乙烯苯形成交聯，使整體形成堅固的三維網狀結構，如圖 1-3 所示。

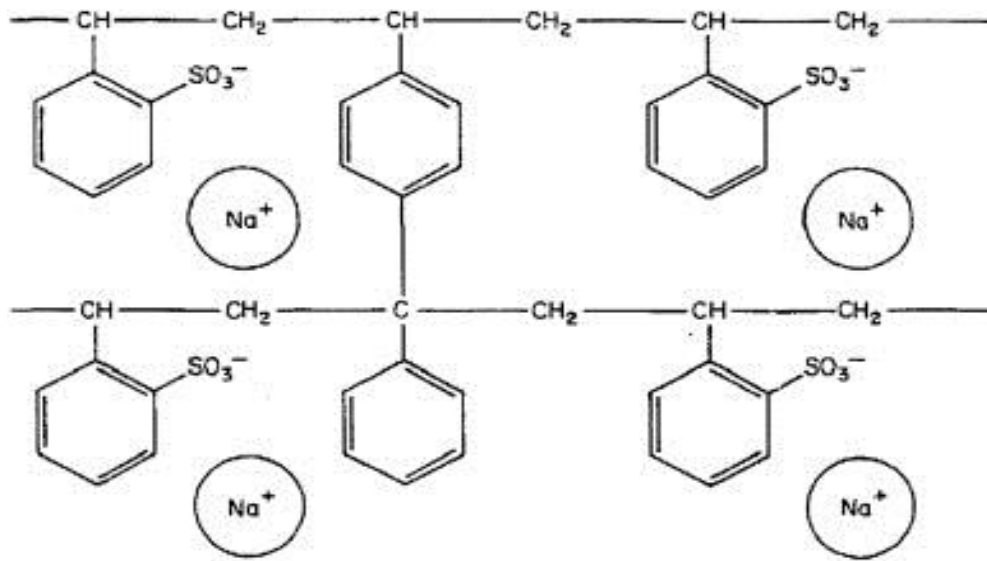


圖 1-2 強酸性陽離子交換樹脂之結構[Jianlong et al.,2015]

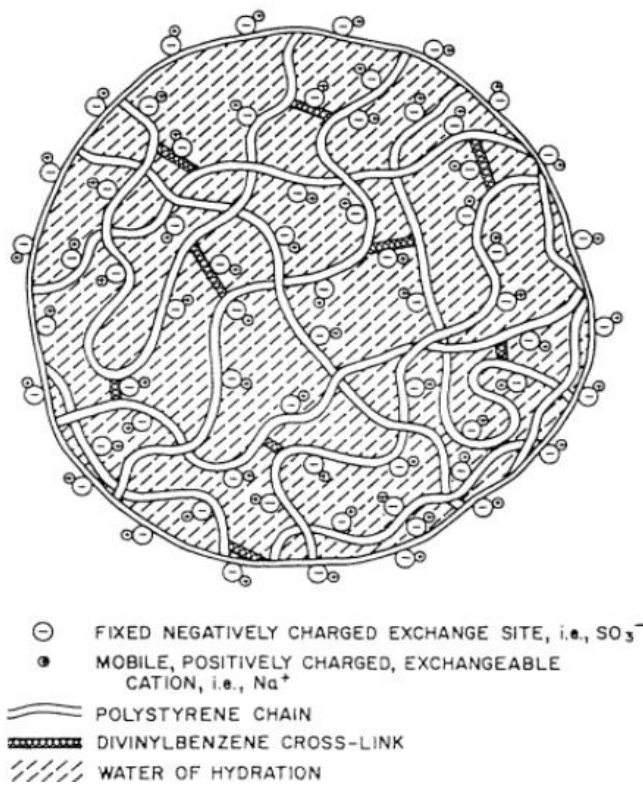
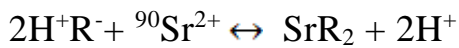


圖 1-3 樹脂之架構[Rideaux, 1999]

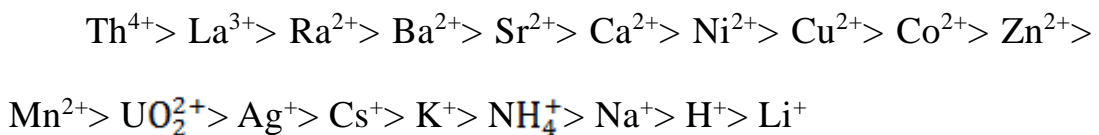
核電廠對於水質有嚴格要求，核能級的離子交換樹脂所含之有機雜質較低，形狀為均勻顆粒狀，其轉換所需的離子型式程度較高，固交換能力強[曹師維，2017]。本研究使用之強酸性陽離子交換樹脂之官能基為磺酸(R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>H<sup>+</sup>)，在溶液中會解離出氫離子(H<sup>+</sup>)，解離出之氫離子會與欲交換之陽離子置換，被置換之陽離子則會被帶負電基團(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)吸附，達到交換效果，以銻(<sup>90</sup>Sr)舉例，其公式(1-1)如下[Jianlong et al., 2015]



(1-1)

其中 H<sup>+</sup>為氫離子，R<sup>-</sup>為帶負電之官能基，Sr<sup>2+</sup>為欲置換之陽離子，反應之後 Sr<sup>2+</sup>與 R<sup>-</sup>結合，達到置換效果。

無論是陽離子或陰離子交換樹脂，其對不同離子吸附的親和力都與:(1)欲交換離子的價數，(2)溶液中離子的濃度，(3)欲交換離子之物理化學性質有關[Park et al., 2014]，陽離子交換樹脂之親和力如下:



### 三、廢樹脂之處理技術

近年來廢樹脂之處理技術仍在尋求妥善的方法。廢樹脂係由核電廠廢水淨化處理所產生的低放射性廢棄物，處理技術包括減容與固化(Solidification)，減容技術分為乾法與濕法。乾式氧化法包括焚化法(Incineration)及熱裂解法(Pyrolysis)，濕式氧化法則是酸解法(Acid boiling degradation)、氧化水解法、芬頓法(Fenton)、超臨界水氧化法(Super-critical water oxidation, SCWO)及電漿法(Plasma)。而這些減容技術處理樹脂仍有些顧慮，因高溫會產生NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、戴奧辛與尾渣等問題，材料腐蝕的問題也較嚴重[黃慶村等人，2006]。直接固化法依其固化劑種類分為水泥固化法(Cementation)、瀝青固化法(Bituminization)及高分子聚合物固化法。

#### (一)減容技術

減容技術係將廢樹脂破壞使其體積減少而達到處理之目的。乾式氧化法可分為焚化法及熱裂解法，其中差別在於有無氧氣參與反應。焚化法為將廢樹脂與一般可燃廢棄物混合焚燒。焚化後的減容效果極佳，減容因子約在50~100之間，減重比率可達1/10。熱裂解法為在無氧氣之情況下，操作於502~752°C分解廢樹脂。但此方法陽離子樹脂較難分解，其中含有硫化物性質穩定。兩種技術之減容效果

良好，但會產生二次廢棄物有焚化後的煙氣( $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{HCl}$ 、酸霧及戴奧辛)、焚化後的底渣、空氣污染控制系統所產生之洗滌廢水及集塵灰，再加上揮發性之放射性核種會逸散，因此以袋式集塵器(bag house)、高效率空氣過濾器(High Efficiency Particulate Air Filter, HEPA)單元可去除粒狀物所含之核種，使用濕式洗滌的程序移除污染物質，經偵檢符合放射性氣體的外釋標準後排放。

濕式氧化法可分為酸分解法、芬頓法、超臨界水氧化法及電漿法。酸分解法為廢樹脂與沸騰之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 或是沸騰之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 混合於 $200\sim 260^\circ\text{C}$ 進行反應。Matsuzuru等人在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 系統之下，陽離子樹脂之去除率為100%，陰離子樹脂之去除率為95%，而在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 系統中陽離子樹脂去除率為100% [Matsuzuru et al., 1983]，但處理後之廢液具腐蝕性，故後續處理程序較困難。芬頓法又稱為高級氧化技術(Advanced oxidation processes, AOPs)，利用觸媒(亞鐵離子或銅離子)催化過氧化氫生成氫氧自由基，有機物與該自由基反應，即會進行一系列的分解作用。此技術在國內外皆有學者投入研究，Wu等人以 $\text{FeSO}_4$ 及 $\text{CuSO}_4$ 作觸媒，在操作溫度 $97\sim 102^\circ\text{C}$ 下，陽離子樹脂及TOC去除率可大於99%；陰離子樹脂去除率大於99%，TOC去除率則是大於85%，但所產出之殘留液相當龐大 [Wu et al.,

2003]，後續須將其固化處理。超臨界水氧化法為操作在高於水之臨界溫度及臨界壓力下使其具有高溶解度，將水、有機物、氧氣或氧化劑溶為一相，降解機制為先溶解釋出官能基，接著除甲酸生成酚，具有腐蝕性且設備及材料需求高[Leybros, 2012]。電漿法係以直流放電機制產生電漿，透過高能電漿加熱分解廢樹脂。若以直流式電漿技術，在850°C操作一小時後，樹脂剩下原體積之35%，重量則剩二分之一[王智正，2003]。

## (二)直接固化技術

直接固化係直接將廢樹脂以適當固化劑固化之，全球許多核電廠多半使用此方法處理廢樹脂，所使用之固化劑包括水泥、瀝青或高分子聚合物。此技術從早期就開始發展，因此技術成熟，如法國、美國、日本、德國和中國大陸等。這些固化方法各有優劣點，一般而言，高分子聚合物與瀝青可固化較高含量之樹脂，其固化效益良好，但是高分子聚合物價格高，操作成本也較高，而瀝青則強度低，而且具有相當危險之可燃性，但其固化體之溶出率低[黃慶村，2005]。

### 1.水泥固化法

水泥固化法操作簡單且成本低廉，台灣在過去是使用此技術固化



處理廢樹脂，然而放射性核種在水泥中易溶出，廢樹脂其膨脹力為導致固化體破裂之主要原因。樹脂係一種有機聚合物，具多孔性與吸水性強的特性。在固化初期，由於水泥需較多的水分促進反應，會先從樹脂中吸水進行水化反應，使樹脂失水而收縮，之後漿體會因水化放熱將多餘的水分釋放出來，造成樹脂吸水膨脹，當膨脹壓力大於固化體之強度則會造成破裂[莊文壽，1993]。因上述之疑慮，自1987年7月以後，台灣停止水泥固化粒狀廢樹脂，且僅能固化乾基樹脂約6 wt.%，需再研究水泥改質之固化效果，或是換另一種固化劑，故本研究採用無機聚合技術來固化廢樹脂。

中國大陸之水泥固化概況，自1994-2002年之間，大亞灣核電廠水泥固化62.6 m<sup>3</sup>之廢樹脂，固化後體積為378 m<sup>3</sup>，總體積增加6倍，再加上久置後廢樹脂與水泥固化體內之鈣離子進行離子交換，樹脂會吸收水分，使固化體膨脹收縮，導致固化體龜裂[Wang et al., 2005]。

Lafond等人先將樹脂浸泡於氫氧化鈉溶液中，使樹脂先與溶液進行離子交換，從原本H<sup>+</sup>型轉換成Na<sup>+</sup>型的樹脂，探討樹脂在水泥固化體中之離子交換能力，由圖1-4所示，離子交換常數(log K)與交換比率( $\xi$ )幾乎沒有差異，表示在實驗中可達到平衡。而log K皆為正值，樹脂對Ca<sup>2+</sup>的親和力高於Na<sup>+</sup>；陽離子的電荷越高，樹脂就會對該陽

離子的親和力越高。由圖1-5所示，由左至右其相對濕度分別為95%、60%及45%，可明顯看出樹脂於越低的相對濕度環境，其與固化體基材之間的縫隙越大，表示樹脂體積變化大且不穩定[Lafond et al., 2015]

水泥固化法在早期即開始發展，由 Li 等人整理出添加不同物質對水泥固化體之影響[Li et al., 2006]。以鹼活化礦渣水泥(ASC)進行放射性廢離子交換樹脂的固化，經養護 28 天後機械強度可達 15 MPa，另外以 XRD 分析，發現  $\text{Sr}^{2+}$  會參與鈣礬石之反應，進入結構中達到固化效果[周耀中等人，2004]

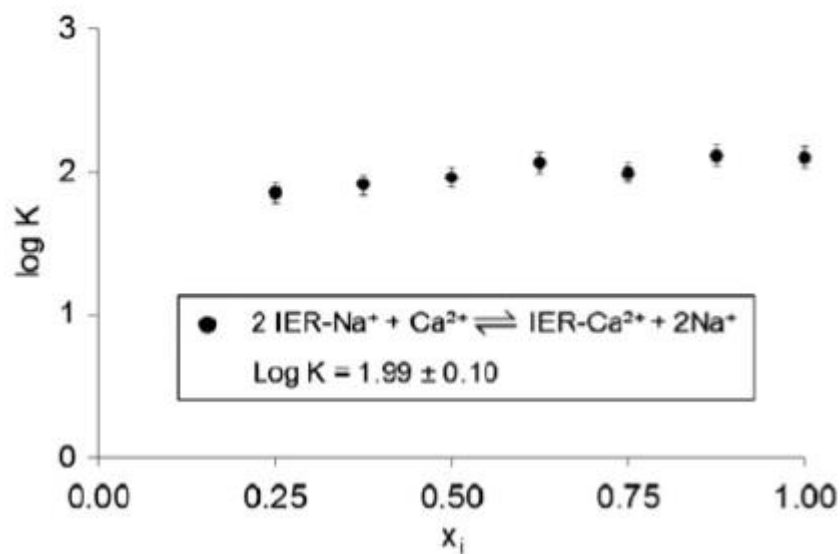


圖 1-4 樹脂中  $\text{Na}^+$  與  $\text{Ca}^{2+}$  之交換比率[Lafond et al., 2015]

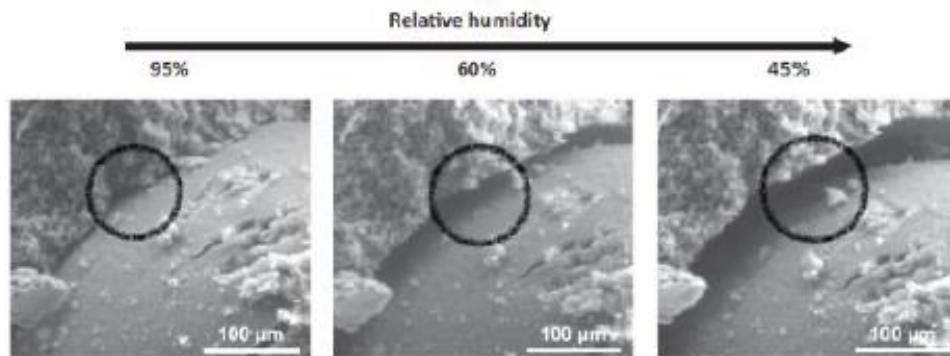


圖 1-5 水泥固化體於不同相對濕度之影響[Lafond et al., 2015]

## 2. 瀝青及高分子聚合物固化法

瀝青固化法其溶出率低，但操作過程較複雜，且易燃危險性高。在 1997 年日本東海村曾經發生瀝青固化之火災事件，造成部份放射性物質逸散到空氣中。另外學術研究偏向瀝青固化之改質，將瀝青混合濕基 40 wt.% 之樹脂，並添加 10 wt.% 聚乙烯使其能更安定包埋於固化體中，銫及鈷離子之溶出指數分別為 11.7 及 13.8 [Kook et al., 2004]。高分子聚合物其材料及操作成本昂貴，無法應用於實廠中[Ghattas, 1983]。

## 3. 以無機聚合固化放射性廢棄物

無機聚合物可固化低電荷陽離子，但對於過渡金屬或高度氧化態物質仍有問題。一般而言，大部分的金屬將以氫氧化物形式沉澱於

無機聚合物中，且兼具良好的抗溶出能力，但不適用於酸性環境下 [Provis, 2009]。將低階及中階放射性廢棄物用於無機聚合固化技術時，其關鍵特性為無機聚合物之水分溶出行為。

Fernandez-Jimenez 等人利用 F 級燃煤飛灰與 8 M 氫氧化鈉溶液以液固比 0.4 之比例進行混拌後，添加 1 wt.% CsOH · H<sub>2</sub>O 進行固化，試體經過 7 天養護後，其抗彎強度可達 11 MPa 以上，且經 ANS 16.1 試驗規範進行溶出試驗，結果顯示，Cs 離子僅溶出 0.25%，固化效果相當顯著 [Fernandez-Jimenez et al., 2005]。

盧忠遠等人利用燃煤底灰與水玻璃混拌後，添加 1 wt.% 硝酸銦進行固化，同時製作高早期強度水泥之試體，做為對照組。實驗結果顯示，利用 GB7023-1986 試驗規範進行溶出試驗，於固化第一天時，水泥試體之 Sr 離子溶出率為  $292.7 \times 10^{-5}$  cm/day，而無機聚合試體之 Sr 離子溶出率為  $19.0 \times 10^{-5}$  cm/day，溶出率減少約 15 倍，而當固化第 42 天時，水泥固化體之 Sr 離子溶出率仍有  $3.78 \times 10^{-5}$  cm/day，而無機聚合試體 Sr 離子溶出率則降至  $0.25 \times 10^{-5}$  cm/day [盧忠遠等人，2009]。

Li 等人利用燃煤飛灰與 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=1.5 之鹼液混拌後，添加 2 wt.% CsNO<sub>3</sub> 進行無機聚合固化，同時利用製作水泥固化體做為對照

組。經過長時間溶出測試，連續溶出 40 天後，利用水泥固化體其  $^{133}\text{Cs}^+$  溶出量約為無機聚合固化試體溶出量 14 倍；將兩種試體浸泡於 pH 值為 3.6 冰醋酸溶液中，水泥固化試體重量損失達 35 wt.%，而無機聚合固化試體僅 2.5 wt.%；機械強度方面，無機聚合試體之機械強度約為 57 MPa，水泥固化試體僅約 33 MPa，且兩種試體加熱至 1000°C 後，無機聚合試體之機械強度為水泥固化體之兩倍[Li et al., 2013]。

Khairudin 等人利用燃煤飛灰與 12 M 鹼液以液固比為 0.52 之比例進行混拌後，固化濕基 10 wt.% 之廢樹脂。經過 28 天養護齡期，機械強度為 6.1 MPa。溶出試驗方面，偵測到的放射性元素有  $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{60}\text{Co}$  及  $^{40}\text{K}$ 。而在溶出第 15 天後，只有天然放射性元素  $^{40}\text{K}$  會持續增加，其他放射性元素皆為下降趨勢[Khairudin et al., 2015]。整體而言，廢樹脂吸水會膨脹，進而使試體產生微裂紋，甚至使試體斷裂崩解，這些是導致溶出率增加的主要因素。再者，若在拌合過程中液固比太高，樹脂會與漿體進行反應[IAEA, 2002]。

Kryvenko 等人利用爐石粉與鹼性溶液、黏土礦物及 Ca 的助益性粉體進行混拌後，灌模於圓柱模具( $\Phi 4.6 \times 6$  cm)。初凝時間設定不早於 2 小時，終凝時間不超過 36 小時。研究結果顯示，在改變鹼性

溶液方面，以矽酸鈉溶液作為鹼液，其 6 天的機械強度可達 15.2 MPa；以碳酸鈉作為鹼液，其 6 天的機械強度可達 8.2 MPa。在黏土礦物的選用方面，以添加 5.5 wt.% 膨潤土其工作性質較佳，其坍塌度可達 180 mm。在添加 Ca 元素的助益性粉體方面，若添加水泥 (8.4~9.9 wt.)，其 14 天機械強度可達 6.4~10 MPa；若添加氫氧化鈣 (4~5.6 wt.)，其機械強度為 9.25~12.6 MPa。故實驗之最佳參數為添加矽酸鈉溶液、膨潤土及氫氧化鈣。樹脂添加量為濕基 45 wt.%，7 天機械強度為 11.4 MPa，28 天機械強度為 15.6 MPa，耐水性 19 MPa，耐候性 12.8 MPa，耐真菌性 16 MPa，累積溶出百分數第 42 天  $Cs=9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $Sr=6.3 \times 10^{-4} \text{ cm}$  [Kryvenko et al., 2015]。

鄺子薇以溶膠-凝膠法合成無機聚合物成分之多孔膠囊材料，鋁矽基質系列經吸附試驗後，Sr 離子吸附率最佳，吸附效果可達 95.8 mg/g，而其吸附效率隨著礦物包覆量增加而降低；Cs 離子則不受礦物包覆量之影響。若作為雙離子吸附劑同時吸附 Cs 及 Sr 離子時，吸附量分別可達 68.9 mg/g 及 150.1 mg/g。經過  $^{27}\text{Al}$  NMR 結構分析，在六配位 Al 離子所鍵結的 Na 離子強度較低，使 Na 離子較易與 Sr 離子進行離子交換，其離子交換效率會隨著六配位結構比例而增加 [鄺子薇，2016]。

Majersky 等人以 SIAL-無機聚合物固化樹脂含量為乾基 20 wt.%，機械強度 $\geq 15$  MPa，溶出指數 $>10$ [Majersky et al., 2006]。Lichvar 等人以相同技術固化樹脂含量為乾基 17.5 wt.%，機械強度 11.2~37.5 MPa[Lichvar et al., 2013]

#### 四、前期研究成果

國內外固化樹脂之研究成果比較結果顯示如表 1-1，本團隊前期研究之爐石基固化體，樹脂添加量為乾基 22.1 wt.%，28 天機械強度為 7 MPa，耐水性試驗後機械強度為 6.2 MPa，耐候性試驗後機械強度為 6.4 MPa，耐真菌性試驗後機械強度為 4.8 MPa，耐輻射性試驗後機械強度為 7.9 MPa；溶出試驗後之溶出指數  $C_s=13.48$ 、 $S_r=16.44$ ，累積溶出百分數在第 90 天  $C_s=6.26 \times 10^{-4}$  cm、 $S_r=1.07 \times 10^{-4}$  cm。相較水泥固化體，以無機聚合技術具備優越的耐水性、耐候性、耐真菌性及耐輻射性等，且溶出指數符合規範值。

表 1-1 國內外固化樹脂之研究成果比較表

作者	固化劑	研究成果
本研究團隊-2017	爐石基無機聚合物 (Φ5x10 cm)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 樹脂添加量為乾基 22.1 wt.%，相當於濕基 45 wt.%。</li> <li>2. 28 天機械強度為 7 MPa。</li> <li>3. 耐水性 6.2 MPa。</li> <li>4. 耐候性 6.4 MPa。</li> <li>5. 耐真菌性 4.8 MPa。</li> <li>6. 耐輻射性 7.9 MPa。</li> <li>7. 溶出指數 Cs=13.48、Sr=16.44，累積溶出百分數第 90 天 Cs=6.26 x10<sup>-4</sup> cm、Sr=1.07 x10<sup>-4</sup> cm。</li> </ol>
Khairudin et al.-2015	C 級飛灰基 無機聚合物	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 樹脂添加量為濕基 10 wt.%。</li> <li>2. 28 天機械強度為 6.1 MPa。</li> </ol>
Kryvenko et al.-2015	爐石粉添加矽酸鈉溶液、膨潤土及氫氧化鈣(Φ4.6x6 cm)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 樹脂添加量為濕基 45 wt.%。</li> <li>2. 7 天機械強度為 11.4 MPa，28 天 15.6 MPa。</li> <li>3. 耐水性 19 MPa。</li> <li>4. 耐候性 12.8 MPa。</li> <li>5. 耐真菌性 16 MPa。</li> <li>6. 累積溶出百分數第 42 天 Cs=9.3 x10<sup>-4</sup> cm、Sr=6.3 x10<sup>-4</sup> cm。</li> </ol>
Lichvar et al.-2013	SIAL-無機聚合物 (15x15x15 cm)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 樹脂添加量為乾基 17.5 wt.%。</li> <li>2. 機械強度 11.2~37.5 MPa。</li> </ol>



作者	固化劑	研究成果
Majersky et al. -2006	SIAL-無機聚合物	1. 樹脂添加量為乾基 20 wt.%。 2. 機械強度 $\geq 15$ MPa，溶出指數 $>10$
周耀中等人-2004	鹼活化礦渣水泥 (ASC)( $\Phi 5 \times 5$ cm)	1. 樹脂添加量為乾基 20.5 wt.%。 2. 28 天機械強度為 15 MPa。
魏保范等人-1995	鹼活化礦渣水泥 (ASC)添加矽灰 ( $\Phi 5 \times 5$ cm)	1. 樹脂添加量為濕基 35.4wt.%。 2. 28 天機械強度為 14.6 MPa。
Sun et al.-2011	硫鋁酸鹽水泥(SAC) 添加聚丙烯短纖維 ( $\Phi 5 \times 5$ cm)	3. 樹脂添加量為乾基 17.8 wt.%。 4. 28 天機械強度為 18.8 MPa。 5. 耐水性 18.3 MPa。 6. 耐候性 21.4 MPa。 7. 耐輻射性 17.6 MPa。 8. 溶出指數 $C_s=5.65\sim 8.16$ 。
潘榕光等人-2004	中度抗硫水泥添加 爐石粉及飛灰 ( $\Phi 5 \times 10$ cm)	1. 樹脂添加量為濕基 13 wt.%。 2. 機械強度為 3.07 MPa。
本研究團隊-2017	普通水泥( $\Phi 5 \times 10$ cm)	1. 樹脂添加量為乾基 6 wt.%。 2. 28 天機械強度為 10.2 MPa。 3. 耐候性 11.3 MPa。 4. 耐輻射性 18.1 MPa。
孫金星-1998	普通水泥添加爐石粉 及飛灰( $\Phi 5 \times 10$ cm)	1. 樹脂添加量為乾基 17 wt.%。 2. 浸水前機械強度為 4.1 MPa，浸水後 7 MPa。

作者	固化劑	研究成果
		3. 添加碳纖維浸水前 4.2 MPa, 浸水後 4.6 MPa。
周敦仕-1999	普通水泥添加爐石粉及飛灰( $\Phi 5 \times 10$ cm)	1. 樹脂添加量為濕基 13 wt.%。 2. 28 天機械強度為 3.1 MPa。

## 五、研究目的

1. 改善現今水泥固化技術, 期望提升固化劑之樹脂荷載率及漿料之工作性質。
2. 建立無機聚合固化粒狀樹脂的製程技術 SOP, 提升固化體之性能, 並建立單一批次可配製 60 L 以上固化體之製程。
3. 將前導試驗之最佳配比及最高樹脂之添加量, 針對強氧化劑處理後之放射性陽離子交換樹脂, 以無機聚合技術開發一個新的放射性廢料的固化材料, 並測試其機械強度與耐久性質。
4. 計算爐石基固化體之增容比, 並與現今水泥固化體進行比較。

## 貳、研究方法與過程

### 一、實驗材料

本研究固化核能級離子交換樹脂，係使用爐石粉作為主要粉體原料，並添加一定比例之矽灰石作為抗裂粉體；鹼性溶液係以氫氧化鈉(片鹼)、矽酸鈉溶液及鋁酸鈉溶液配置；陽離子交換樹脂之前處理劑為高錳酸鉀，因高錳酸鉀為強氧化劑，可使陽離子交換樹脂失去活性，再與粉體原料混拌製成爐石基固化體。

#### (一)陽離子型交換樹脂

本研究使用之樹脂，是普特樹脂公司的核能級陽離子型交換樹脂(NRW100)，基本性質如表 2-1 所示。

表 2-1 離子交換樹脂基本性質[普特樹脂公司，2018]

樹脂型態	陽離子型	型號	NRW100
聚合物結構	聚苯乙烯與二乙烯苯膠體		
官能基(理論)	磺酸	酸鹼性	強酸性
表面外觀	棕色凝膠球形粒狀	離子型態	H <sup>+</sup> (99.9%)
交換容量	1.8 eq/L	含水率	51-55%
比重	1.2	粒度範圍	425 – 1200 μm

溫度限制	120°C	雜質-鐵(最大)	50 ppm
雜質-納(最大)	40 ppm	雜質-重金屬(最大)	40 ppm

## (二)爐石粉

本研究使用中聯資源股份有限公司之 S4000 爐石粉 (CNS1259 120 級)，如圖 2-1 所示。此粉體是爐渣從高爐流出後，以高壓冷卻水急速冷卻而得，由於迅速冷卻使其中矽酸鹽類無法形成良好之結晶，其性質不穩定，具有高度活性[中國鋼鐵公司，2000]，可作為無機聚合材料之主要粉體原料。表 2-2 為 XRF 成分分析結果，主要以 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為主，其中以 CaO 含量最高約為 57.42 wt.%。圖 2-2 為粒徑分佈圖，其中位徑(D<sub>50</sub>)為 12.02 μm。圖 2-3 為 XRD 晶相分析，從圖譜可看出其為非晶質相。



圖 2-1 爐石粉外觀

表 2-2 爐石粉之 XRF 成分分析

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Others	L.O.I
wt.%	57.42	27.36	10.81	0.30	0.57	1.15	1.31	1.08

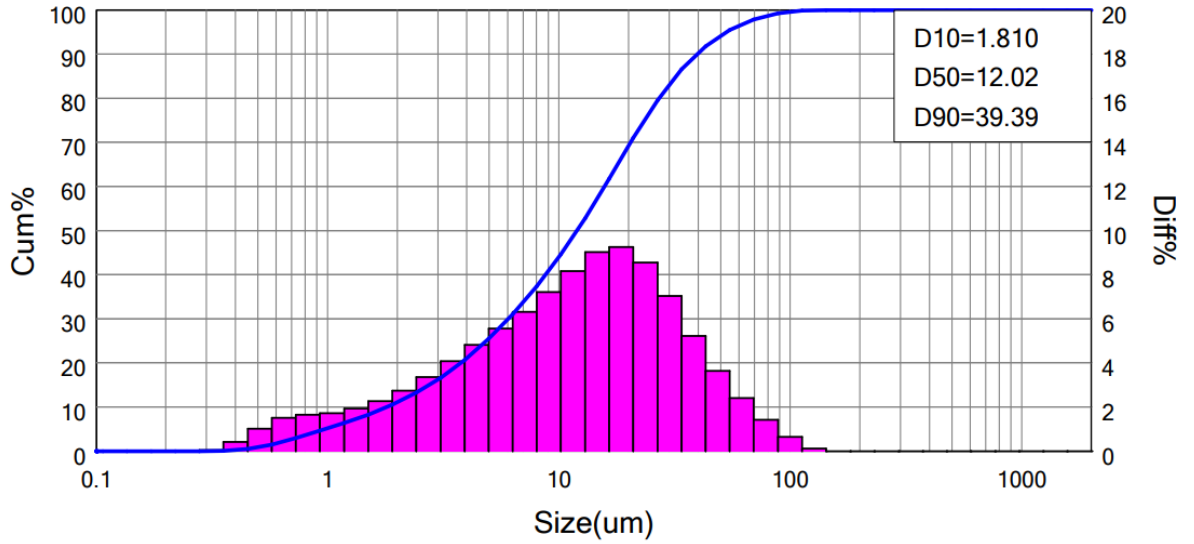


圖 2-2 爐石粉之粒徑分佈圖

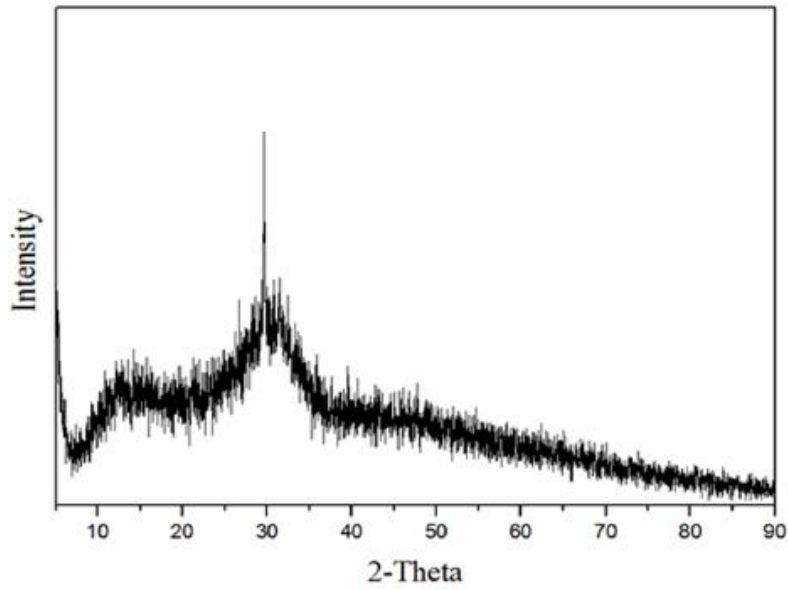


圖 2-3 爐石粉之 XRD 晶相分析

### (三)矽灰石

本研究使用矽灰石作為抗裂粉體，其化學式為  $\text{CaSiO}_3$ ，外觀為白色細微粉末狀，如圖 2-4 所示。由於此粉體為纖維針狀，可填補固化體之空隙，減少收縮，進而增強固化體機械強度[楊立昌，2014]。添加矽灰石之無機聚合物固化體較未添加之固化體，強度可增加 62.5%[曹師維，2017]。表 2-3 為矽灰石之 XRF 成分分析結果，其主要以  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  為主，其中以  $\text{CaO}$  含量最高，約為 58.1 wt.%。圖 2-5 為矽灰石之粒徑分析圖，中位徑( $D_{50}$ )為 44  $\mu\text{m}$ 。圖 2-6 為矽灰石之 XRD 晶相分析，從圖譜可看出其主要礦物相為矽灰石相。

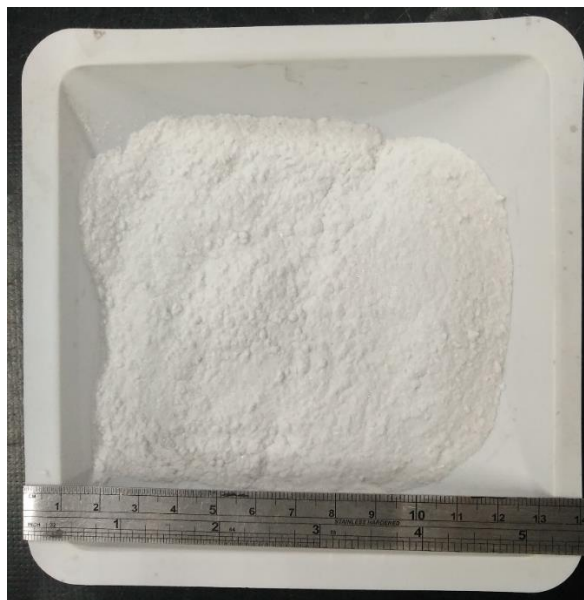


圖 2-4 矽灰石外觀

表 2-3 矽灰石之 XRF 成分分析

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
wt. %	58.1	37.5	2.3	0.8	1.3

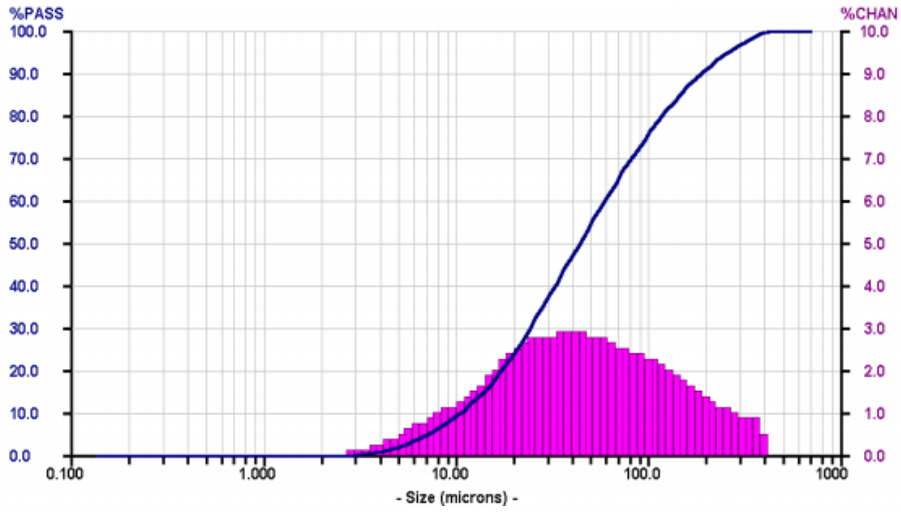


圖 2-5 矽灰石之粒徑分佈圖

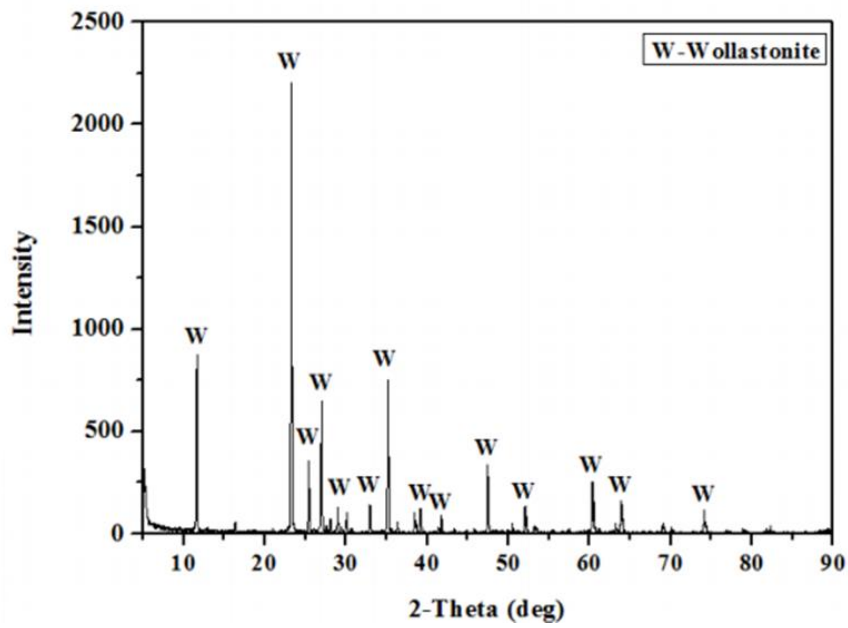


圖 2-6 矽灰石之 XRD 晶相分析



#### (四) 硼砂(緩凝劑)

本研究使用之硼砂於第一化工原料股份有限公司購買，其外觀為白色粉末，將其充分溶解於鹼性溶液中，可使其形成膠體包覆粉體，延長凝結時間。

#### (五) 氫氧化鈉溶液(NaOH)

本研究使用之工業級片鹼於城乙化工有限公司購買，其純度達98%以上，將其溶解於水中並充分放熱後使用。主要用途為溶出原料粉體中之 Si、Al 離子，形成無機聚合前導物。

#### (六) 矽酸鈉溶液

本研究使用之矽酸鈉溶液(3 號水玻璃)於榮祥股份有限公司購買，其成分為  $\text{Na}_2\text{O}$ (9.5%)及  $\text{SiO}_2$ (29%)，主要用途為額外提供無機聚合反應中之 Si 離子，增加膠體聚合之能力。

#### (七) 鋁酸鈉溶液

本研究使用之鋁酸鈉溶液於台友化學有限公司購買，其  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  莫爾比約為 1.8，用途為額外提供無機聚合反應中之

Al 離子，增加膠體聚合之能力，使反應更加完整。

#### (八)高錳酸鉀

本研究使用之高錳酸鉀於第一化工原料股份有限公司購買，其純度達 99%，化學式為  $\text{KMnO}_4$ ，比重為 2.7，屬於強氧化劑，將其作為陽離子型交換樹脂前處理劑，將其與樹脂混拌後使樹脂失去活性，不再進行離子交換反應，使固化體更加穩定[Ahmad et al., 2006]。

## 二、實驗方法及流程

本研究團隊以無機聚合技術固化陽離子型交換樹脂，其實驗流程分為四部分：

1. 以  $\Phi 3 \times 6$  cm 尺寸之固化體進行高錳酸鉀配比前導試驗，探討高錳酸鉀之最佳添加量，並以此為基礎進行後續實驗。
2. 以前導試驗之結果，比較不同高錳酸鉀添加量、不同離子交換樹脂添加量、更改製作順序等參數，進行自由水、機械強度、耐水性及耐候性試驗，探討其性質影響與變化。
3. 綜觀以上實驗結果，將尺寸放大，進行單批次 60 L 之模廠級固化試驗，探討其結果與可行性。
4. 計算其增容比，並與現今水泥固化體進行比較。

## (一)前導試驗 - 高錳酸鉀粉體添加比例( $\Phi 3 \times 6$ cm 圓柱)

### 1.前導實驗流程

此實驗為探討添加不同比例之高錳酸鉀粉體與陽離子型交換樹脂混拌後，對製作之固化體機械強度影響。實驗流程如圖 2-7 所示，將粉體原料爐石粉與矽灰石混拌 1 分鐘，而陽離子型交換樹脂與不同比例之高錳酸鉀攪拌 2 分鐘，接著將兩者攪拌 2 分鐘後，加入已攪拌 5 分鐘之鹼液與硼砂，再進行攪拌 3 分鐘，呈均勻漿體後，灌入  $\Phi 3 \times 6$  cm 圓柱模中，在室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度。

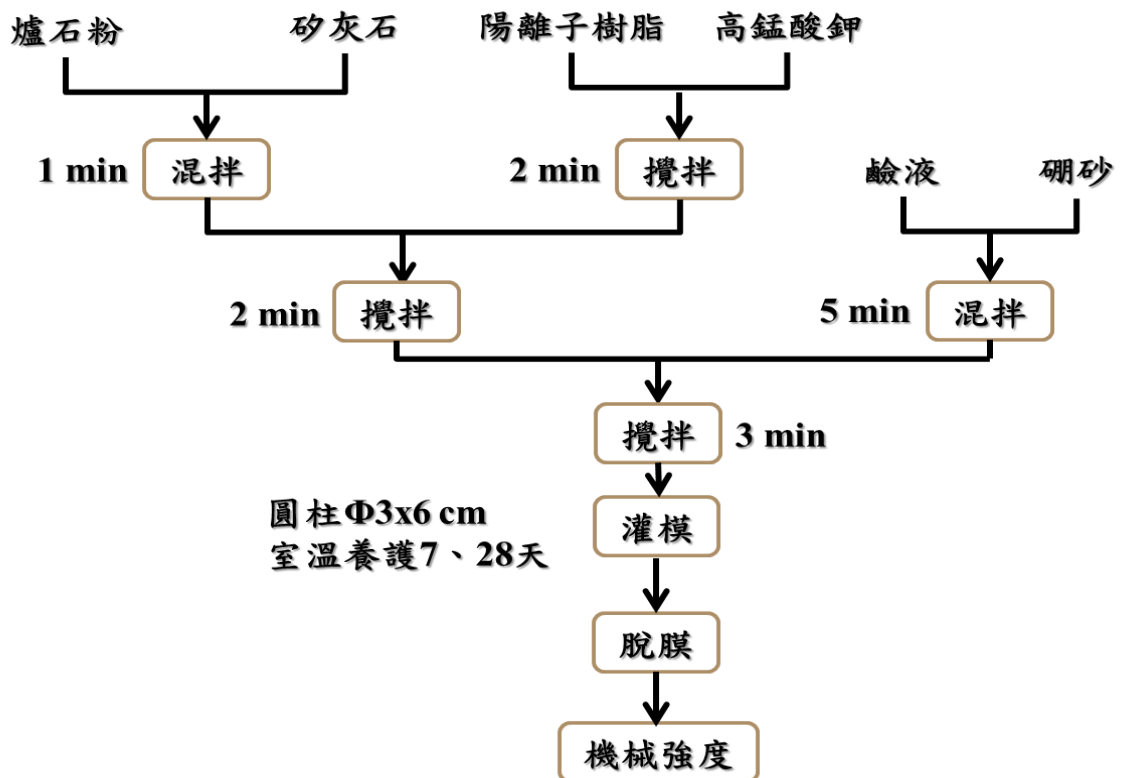


圖 2-7 前導試驗製作流程

## 2. 前導實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，配比參數如表 2-4 所示， $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。前導試驗配比如表 2-5 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50%，額外添加高錳酸鉀粉體量分別為陽離子型交換樹脂之 1、3、5、7 和 9 wt.%，液固比(L/S)為 0.72 (包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 0.57(鹼液與粉體之比例)。

表 2-4 前導試驗之鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-5 前導試驗之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%) 含水 率	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%) (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
P-1	0.72	0.57	31.7	6.7	20.7	1.3	50	40.0 (20.0)	1
P-3									3
P-5									5
P-7									7
P-9									9

## (二) 比較不同高錳酸鉀添加量試驗

本實驗根據前導試驗之結果，製作不同高錳酸鉀添加量之固化體，測試其機械強度、自由水、耐候性及耐水性，觀察其影響與變化。高錳酸鉀粉體添加量分別為 5 wt.%、7 wt.% 及無添加。

### 1. 實驗流程

本實驗參照前導試驗之配比，製成  $\Phi 5 \times 10$  cm 試體，並比較不同配比之影響。實驗流程如圖 2-8 所示，將爐石粉與矽灰石混拌 1 分鐘，樹脂與不同比例之高錳酸鉀粉體攪拌 2 分鐘，接著將兩者攪拌 2 分鐘，之後加入經攪拌 5 分鐘之鹼液與硼砂，最後攪拌 3 分鐘，呈均勻漿體後，再將其灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱模，在室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度、耐水性及耐候性。

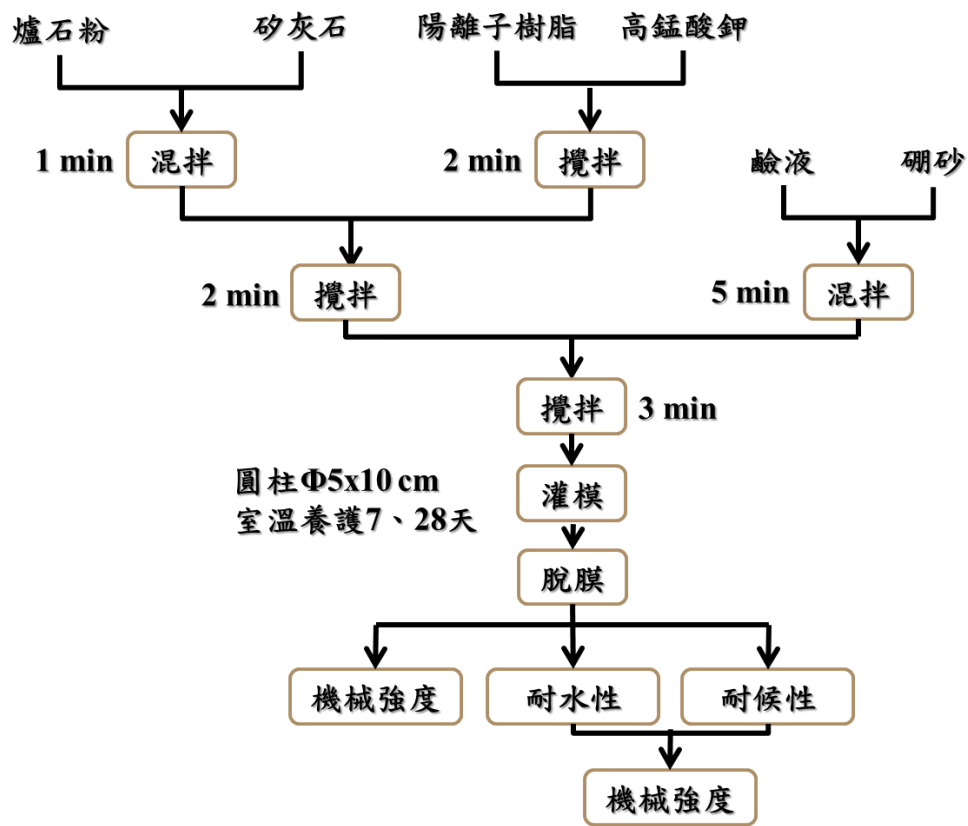


圖 2-8 比較不同高錳酸鉀添加量試驗製作流程

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-6 所示， $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比如表 2-7 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50 wt.%，額外添加高錳酸鉀粉體分別為陽離子型交換樹脂之 0、5 和 7 wt.%，液固比(L/S) 為 0.8(包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 0.7(鹼液與粉體之比例)。



表 2-6 比較不同高錳酸鉀添加量試驗鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-7 比較不同高錳酸鉀添加量試驗實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
N0	0.8	0.7	28.3	7.0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	0
N5									5
N7									7

### (三) 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之試驗

根據先前實驗結果，N5 系列(高錳酸鉀粉體添加量 5 wt.%，樹脂含量 40 wt.%)強度符合標準，有提高樹脂含量之可能性。因此本實驗參考其配比，進一步提升固化體內樹脂含量至 50 wt.%，並測試其機械強度、耐候性及耐水性。

#### 1. 實驗流程

本實驗為提高固化之樹脂量，並探討增加陽離子型交換樹脂使用量之影響。實驗流程如圖 2-9 所示，與前導試驗相同，將鹼液與硼砂攪拌 5 分鐘，陽離子型交換樹脂與高錳酸鉀粉體攪拌 3 分鐘，接著將兩者攪拌 3 分鐘，之後加入已經 1 分鐘混拌之粉體原料(爐石粉與矽灰石)，再入鹼液攪拌 3 分鐘，呈均勻漿體後，灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱模，在室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度、耐候性及耐水性。

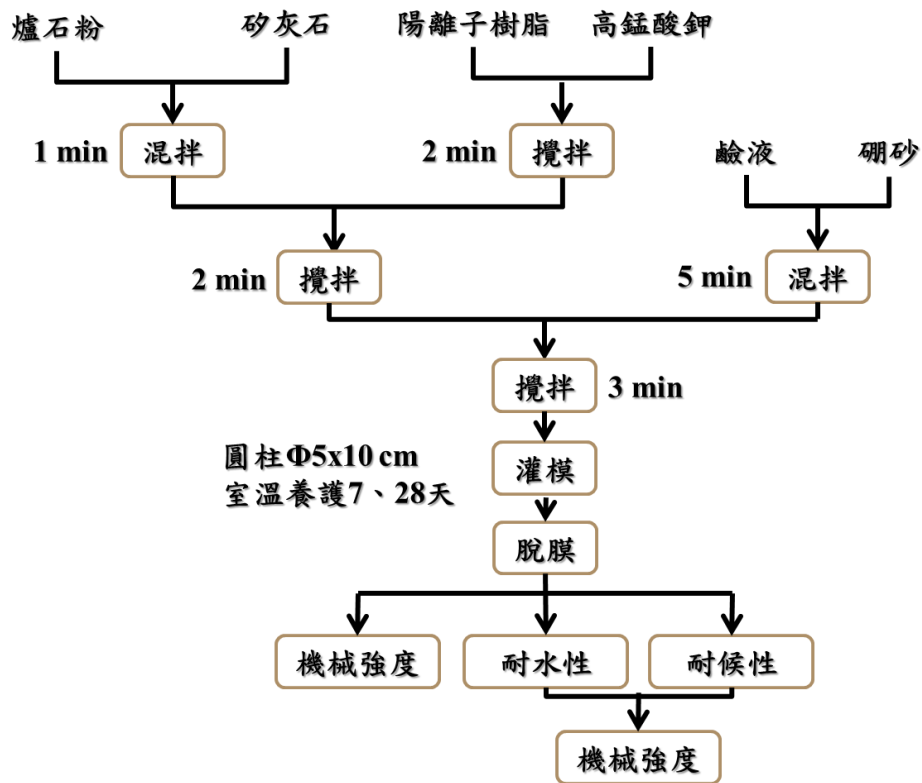


圖 2-9 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之製作流程

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-8 所示， $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比如表 2-9 所示，添加之樹脂含水率為 50 wt.%，額外添加高錳酸鉀粉體為陽離子型交換樹脂之 5 wt.%，液固比(L/S)為 1.14(包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 1.32(鹼液與原料粉體之比例)。

表 2-8 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-9 提升固化體中陽離子型交換樹脂含量之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
50%R	1.14	1.32	16.3	4.1	25.9	1.2	50	52.5 (26.25)	5

#### (四)降低反應熱之製程改善試驗

由於固化體製程中，於陽離子型交換樹脂與高錳酸鉀粉體攪拌，及添加原料粉體攪拌時，均有放熱現象發生，其反應時最高溫度可達 80°C，不利於操作，本實驗希望藉由改善製程來減少此現象發生。

##### 1.實驗流程

此試驗改變實驗流程為鹼液與經前處理之陽離子型交換樹脂先行混拌，作為改善製程降低反應熱，並探討改善製程對固化體之影響。實驗流程如圖 2-10 所示，先將鹼液與硼砂攪拌 5 分鐘，陽離子型交換樹脂與不同比例之高錳酸鉀攪拌 3 分鐘，接著將兩者攪拌 3 分鐘，之後加入已混拌 1 分鐘之爐石粉與矽灰石，攪拌 3 分鐘，呈均勻漿體後，再將其灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱模，在室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度、耐候性及耐水性。

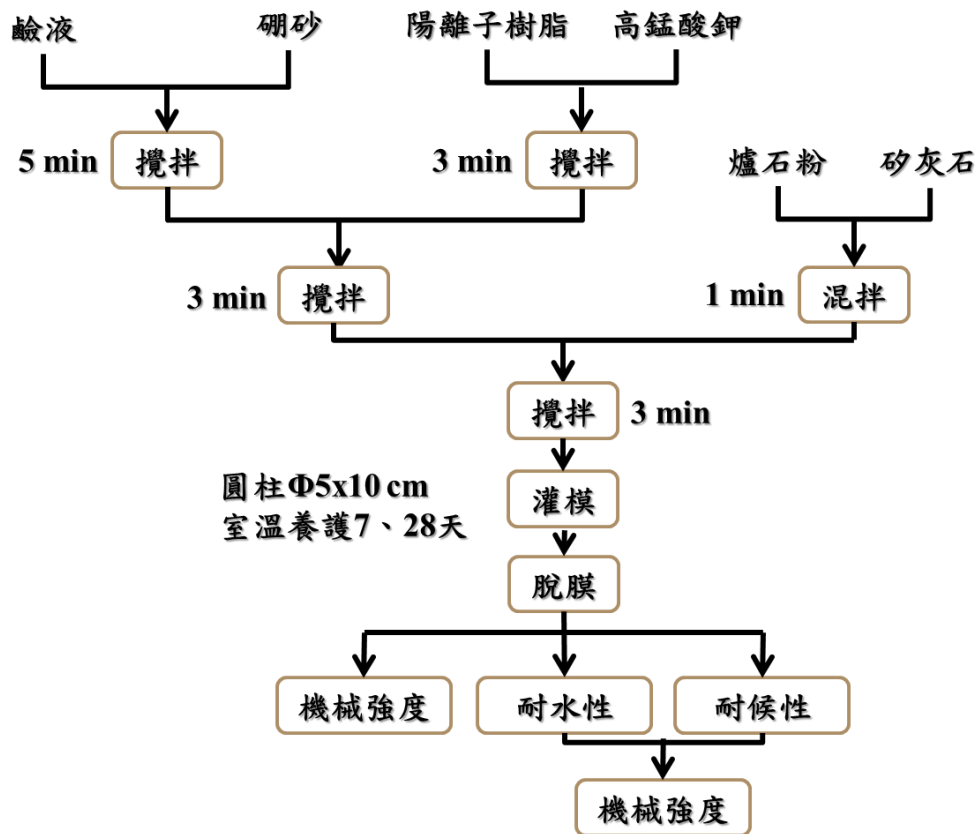


圖 2-10 降低反應熱之製程改善試驗製作流程

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-10 所示， $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比參數如表 2-11 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50 wt.%，額外添加高錳酸鉀粉體為陽離子型交換樹脂之 5 wt.%，液固比(L/S)為 0.82(包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 0.71(鹼液與粉體之比例)。

表 2-10 降低反應熱之製程改善試驗鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-11 降低反應熱之製程改善試驗實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
C5	0.82	0.71	28.0	7.0	23.0	2.0	50	40.0 (20.0)	5

## **(五)模擬實場大型試驗(20180821 核研所)**

根據先前實驗結果，N5 系列各項試驗結果皆符合標準，因此本實驗參照其配比，於核研所內配置單一批次 60 L 之大型固化體，模擬實廠拌合情形，並測試其機械強度、耐候性、耐水性及溶出試驗。

### **1.實驗流程**

本實驗增加單一批次固化量至 60 L，配置成大型固化體，並探討其影響。實驗流程如圖 2-11 所示，將爐石粉與矽灰石混拌 1 分鐘，樹脂與不同比例之高錳酸鉀粉體攪拌 2 分鐘，接著將兩者攪拌 2 分鐘，之後加入經攪拌 5 分鐘之鹼液與硼砂，最後攪拌 3 分鐘，呈均勻漿體後，在室溫養護分別於 7、28 天後取樣，測試其機械強度、耐水性、耐候性及溶出試驗。



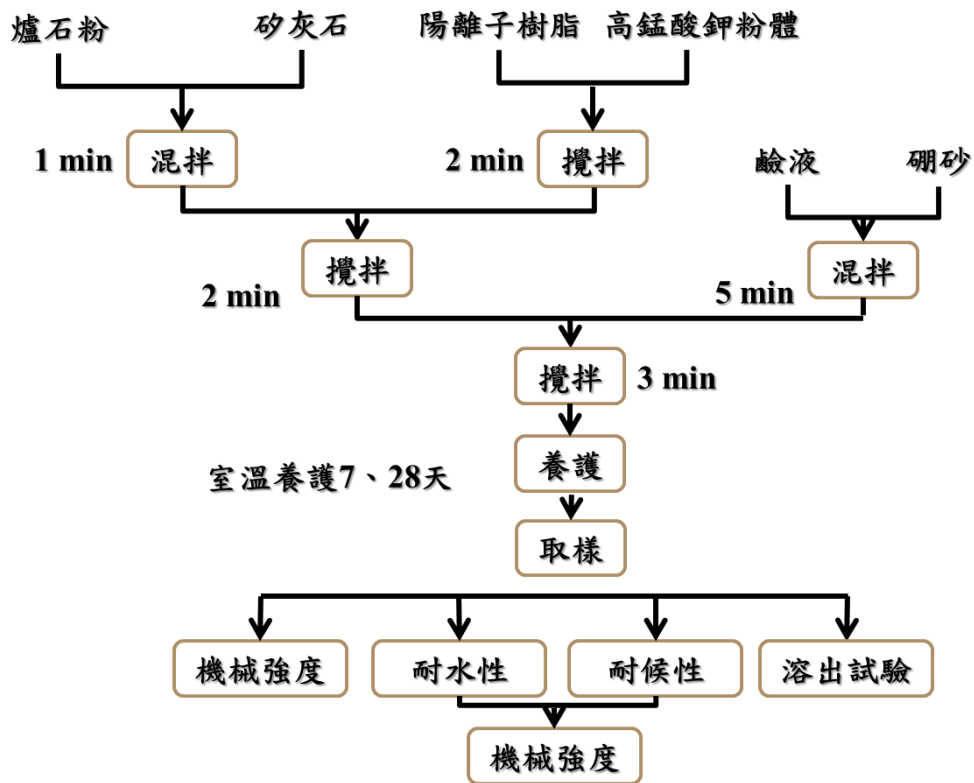


圖 2-11 模擬實場大型試驗製作流程

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-12 所示， $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比如表 2-13 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50 wt.%，額外添加高錳酸鉀粉體為陽離子型交換樹脂之 5 wt.%，液固比(L/S)為 0.8(包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 0.7(鹼液與粉體之比例)。

表 2-12 模擬實場大型試驗之鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-13 模擬實場大型試驗之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
B5	0.8	0.7	28.3	7.0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	5

## (六)增加工作性之製程改善試驗

根據先前實驗結果，於實場配置單一批次 60 L 之固化體時，其過程有放熱、白煙、攪拌不均、速凝等問題，無法順利配置成固化體。因此本實驗為改善上述問題更改製程，期望降低反應溫度，提高工作性，並測試其自由水、機械強度及耐候性。

### 1. 實驗流程

本實驗為改善製作時之放熱、白煙等問題，將更改流程並探討其影響。實驗流程如圖 2-12 所示，將高錳酸鉀粉體與鹼液(前處理)攪拌 2 小時，接著加入樹脂攪拌 2 分鐘，之後加入經混拌 1 分鐘之爐石粉與矽灰石攪拌 3 分鐘，最後加入鹼液攪拌 1 分鐘，呈均勻漿體後，再將其灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱模，在室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度。

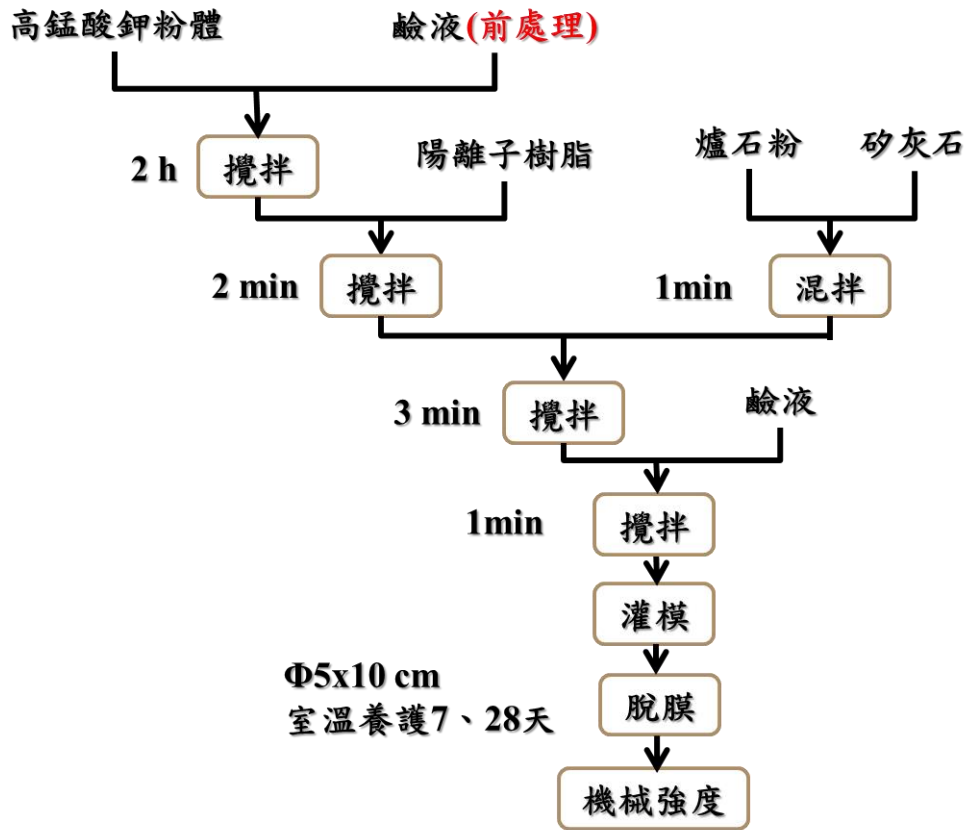


圖 2-12 增加工作性之製程改善試驗

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-14 所示， $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比如表 2-15 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50 wt.%，額外添加高錳酸鉀為陽離子型交換樹脂之 5 wt.%，液固比(L/S)為 1.0(包含陽離子型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 1.0(鹼液與粉體之比例)。

表 2-14 增加工作性之製程改善試驗鹼液配比

鹼液濃度	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12 M	0.8	50

表 2-15 增加工作性之製程改善試驗實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性 溶液 (wt.%) (前處理)	鹼 性溶 液 (wt. %)	樹脂 含水 率 (wt. %)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)					
AK	1.0	1.0	24	6	21	9	50	40.0 (20.0)	5

## (七)添加模擬核種之大型試驗

根據先前實驗結果，AK 系列強度符合標準。固本實驗參照其配比，並添加模擬核種，配置成單一批次 60 L 之大型固化體，模擬實廠固化情形，並測試其機械強度、耐候性、耐水性及溶出試驗。

### 1.實驗流程

本實驗模擬實廠拌合情形，放大尺寸配置成單一批次 60 L 之固化體，並添加模擬核種，探討其影響。模擬核種配置流程如圖 2-13，首先配置氯化銫與氯化鋇溶液，離子濃度皆為 1000 ppm，攪拌 3 分鐘，接著加入樹脂攪拌 10 分鐘，靜置 5 日，每日固定時間攪拌 5 分鐘，瀝乾 3 天並取樣，測量其含水率及離子濃度，最後封存。實驗流程如圖 2-14，將高錳酸鉀粉體與鹼液(前處理)攪拌 2 小時，接著加入樹脂攪拌 2 分鐘，樹脂內銫離子與鋇離子濃度皆為 1000 ppm，之後加入經混拌 1 分鐘之爐石粉與矽灰石攪拌 3 分鐘，最後加入鹼液攪拌 1 分鐘，呈均勻漿體後，灌入 60 L 固化箱中，再從中取部分漿體灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱模，室溫養護分別於 7、28 天後脫模，測試其機械強度、耐候性、耐水性及溶出試驗。

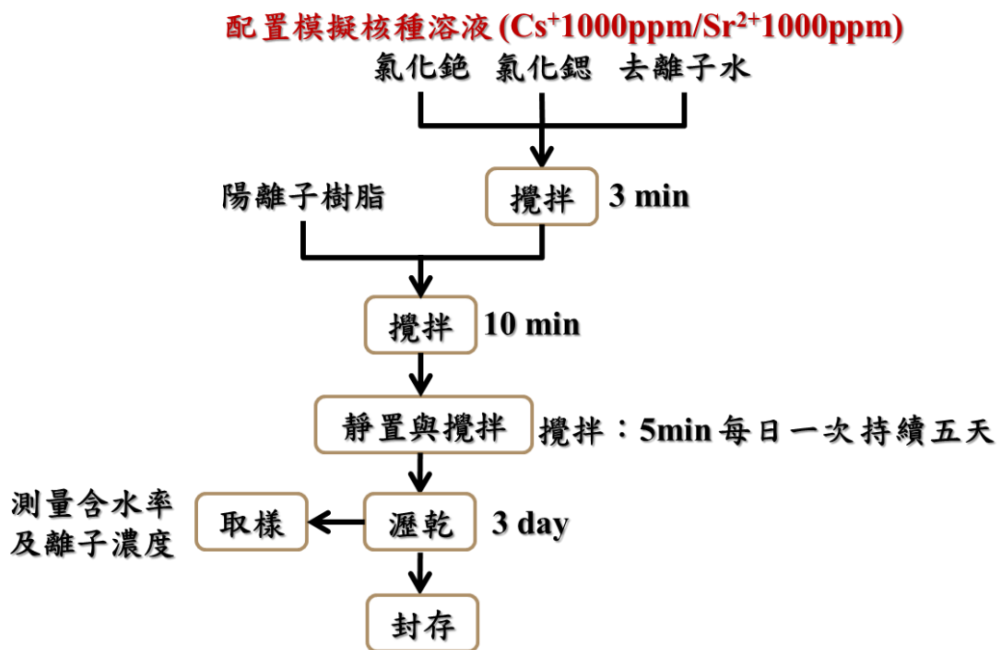


圖 2-13 模擬核種混合樹脂流程圖

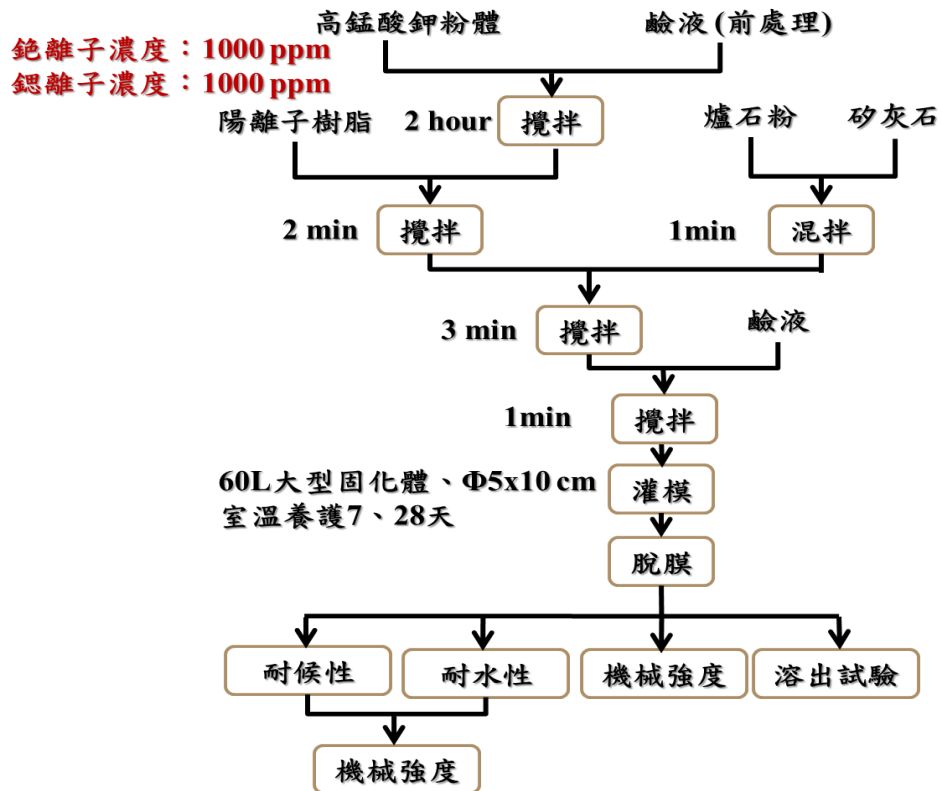


圖 2-14 添加模擬核種之大型試驗固化體製作流程

## 2. 實驗配比

此實驗使用之鹼液濃度為 12 M，其配比參數如表 2-16 所示，  
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  莫爾比為 0.8， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫爾比為 50。實驗配比如表  
 2-17 所示，陽離子型交換樹脂含水率為 50wt.%，額外添加高錳酸  
 鉀為陽離子型交換樹脂之 5 wt.%，液固比(L/S)為 1.0(包含陽離子  
 型交換樹脂之水分)，水膠比(W/B)為 1.0(鹼液與粉體之比例)。

表 2-16 添加模擬核種之大型試驗之鹼液配比

鹼液濃度	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
12 M	0.8	50

表 2-17 添加模擬核種之大型試驗之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性 溶液 (wt.%) (前處理)	鹼 性溶 液 (wt. %)	樹脂 含水 率 (wt. %)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)					
AK-6 0L	1.0	1.0	24	6	21	9	50	40.0 (20.0)	5



### 三、固化體測試項目

由於放射性廢棄物具有一定之危險性，為了安全地貯存這些危險物質，國際原子能總署制定了處置放射性廢棄物的規範，作為其在操作、運送、貯存過程至最後處置時安全評估的重要考量因素。各國對於放射性固化體之品質要求及測試標準皆有所不同，而我國主要是參考美國的測試項目，規範要求良好之機械、化學、耐輻射、耐生物及穩定等性質，僅機械強度的要求有所不同，依照表 2-18 所示，低放射性廢棄物固化體測試項目、方法及標準進行試驗。

表 2-18 低放射廢棄物均勻固化體測試項目、方法及標準

[放射性物料管理局，2011]

項次	測試項目	標準方法	標準內容
一	自由水	ANSI/ANS55.1	1.自由水含量小於固化體體積之百分之零點五。 2.自由水之 pH 值應介於 4 ~11。
二	溶出指數	ANS16.1	固化體內各核種溶出指數應大於 6。

項次	測試項目	標準方法	標準內容
三	機械強度	ASTM-C39	固化體之抗壓強度應大於每平方公分 15 公斤。
四	耐水性	固化體須浸水 90 天後測試機械強度(常溫下)。	經耐水性測試後，固化體之機械強度應大於每平方公分 15 公斤。
五	耐候性	固化體經溫、濕度循環變化後測試機械強度。	經耐候性測試後，固化體之機械強度應大於每平方公分 15 公斤。

### (一)自由水

依 ANSI/ANS55.1 與 FCMA-WFC-110 固化體自由水測定方法，檢測固化體自由水含量。試體灌模養護後，待硬化後測量體積。養護 28 天後，目測是否有自由水產生，若有水分泌出則倒出量測水分體積，並檢測其 pH 值。將水分體積與固化體體積之比例即為自由水比例。

## (二)溶出試驗

依 ANS16.1 及 FCMA-WFC-310 固化體溶出指數測定方法，實驗分為短期(5 天)以及後續長期(90 天)。廢棄物固化體釋出放射性核種之指標，並不能代表廢棄物固化體長期(數百至數千年)於處置場環境試驗的溶出情形，只能做為參考。模擬核種固化體養護 28 天後，先以水洗淨固化體，再浸泡於試體表面積 10 倍之去離子水容器中，依規範之時間間隔取樣和更新溶出液，再以整個試驗期間所取樣的樣品，以 ICP-MS 測定其溶出數據，計算出試體的溶出指數( $L_i$ )。試體中欲測定之核種  $i$  的有效擴散率  $D$ (effective diffusivity)可由質量傳送方程式來表示，如公式(2-1)，其中溶出間隔之平均時間  $T$  如公式(2-2)，最後試體中欲測定之核種  $i$  的溶出指數  $L_i$  定義為公式(2-3)。

$$D = \pi \left[ \frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \right] \left[ \frac{V}{S} \right]^2 T \quad (2-1)$$

$D$ ：有效擴散率( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$a_n$ ：核種自試體在  $n$  次溶出間隔時釋放出之總量

$A_0$ ：核種在試體中第一次溶出間隔開始之總量

$(\Delta t)_n = t_n - t_{n-1}$ ：第  $n$  次溶出間隔時間( $\text{s}$ )

$V$ ：試體體積( $\text{cm}^3$ )

S：試體之表面積( $\text{cm}^2$ )

T：溶出間隔之平均時間(s)，即

$$T = \left[ \frac{1}{2} (t_n^{1/2} + t_{n-1}^{1/2}) \right]^2 \quad (2-2)$$

$t_n$ ：浸泡至第 n 次溶出間隔時間(s)

$t_{n-1}$ ：浸泡至第 n-1 次溶出間隔時間(s)

$$L_i = \frac{1}{7} \sum_1^n [\log(\beta/D_i)]_n \quad (2-3)$$

$\beta$ ：常數( $1.0\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_i$ ：核種 i 之有效擴散率

### (三)機械強度試驗

本實驗以半自動控制抗壓試驗機(50-A22A03)進行測定，如圖 2-15 所示。將漿料灌入  $\Phi 5 \times 10$  cm 之圓柱體 PE 模具，每組參數製作 5 個試體後，於 7 及 28 天室溫養護後脫模後進行抗壓試驗。其抗壓公式如(2-4)所示。

$$P = \frac{W}{A} \quad (2-4)$$

P=機械強度(MPa)

W=最大荷重(kgf)

A=受力面積( $\text{cm}^2$ )



圖 2-15 半自動控制抗壓試驗機

#### (四)耐水性試驗

依 FCMA-WFC-510 固化體耐水性試驗方法，將室溫養護 28 天後脫模之試體浸泡於固化體 10 倍表面積之去離子水中，如圖 2-16 所示，待 90 天後，以目視檢試試體外觀有無變化，再進行機械強度測試。



圖 2-16 固化體之耐水性試驗

## (五)耐候性試驗

依 FCMA-WFC-610 固化體耐候性試驗方法，將室溫養護 28 天脫膜之試體進行耐候試驗。本實驗使用台灣可造企業生產之體積變化及環境控制試驗儀，如圖 2-17 所示。利用溫、濕度變化關係模擬實際氣候環境，以研判固化體經長期季節循環後所受之影響。實驗開始之溫度為 20~30°C，濕度為 60~80%，持續一小時；在 20 分鐘內升溫至 50~60°C，濕度提高至 85~95%，持續一小時；在 40 分鐘內降溫至初始溫度及濕度，持續一小時；在 40 分鐘內降溫至-10°C，持續一小時；最後 20 分鐘內升溫至初始溫度，以上為一次循環。每一循環時間為 6 小時，試驗次數為 30 次，共計 180 小時，試驗結束後再進行機械強度測試。溫、濕度控制如表 2-19、圖 2-18 所示。



圖 2-17 體積變化及環境控制試驗儀

表 2-19 耐候性試驗溫、濕度試驗範圍

溫度(°C)	-10	20~30	50~60
濕度(%)	-	60~80	85~95

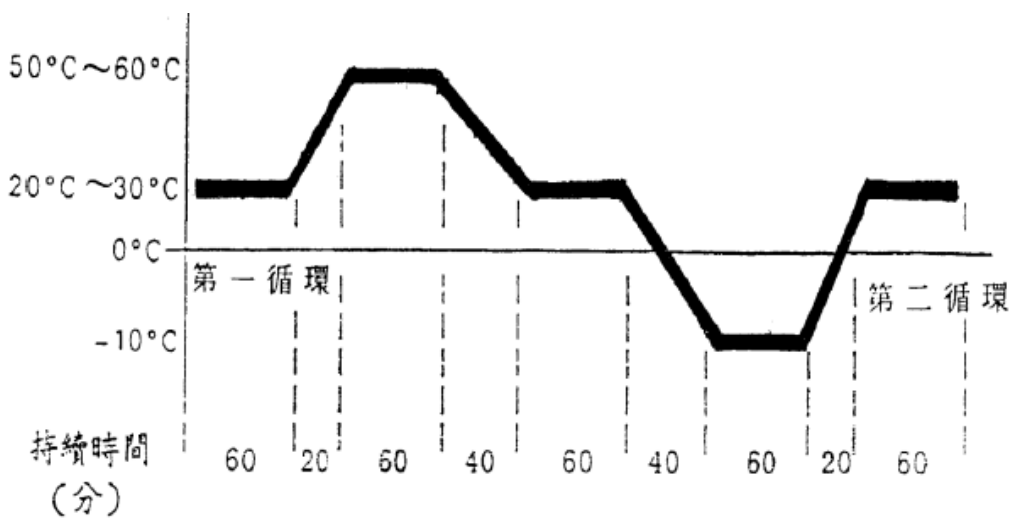


圖 2-18 耐候性試驗溫度控制流程圖[放射性物料管理局，2011]



#### 四、實驗設備

##### (一)攪拌器

本實驗型之攪拌器係使用由金慶和企業有限公司所出品之10公升桌上型攪拌器，型號為 SP-500A，如圖 2-19 所示。樣品製備時，將轉速控制於 132 rpm，將粉體原料(離子交換樹脂、爐石粉、矽灰石)和鹼性溶液置於容器內攪拌，製成爐石基固化體。



圖 2-19 攪拌器

## (二)射線螢光能譜儀 (XRF)

本研究使用 X 射線螢光能譜儀 (EX-XRF, Rigaku NEXCG) 作為成分分析，如圖 2-20。檢測原理是樣品在 X 射線照下，特定元素的內層電子吸收能量躍遷後，外層電子回到基態並放出螢光 (特徵 X 光)，藉由此特徵光譜便可分析樣品中所含的元素種類，進一步定出成分含量。



圖 2-20 X 射線螢光能譜儀

### (三)雷射粒度測定儀

本研究原料之粒徑分析係採用雷射粒徑分析儀測定，為 Bettersizer S2 研究級雷射粒徑分析儀，如圖 2-21 所示。本設備測定之粒徑範圍 0.02  $\mu\text{m}$  至 2000  $\mu\text{m}$ ，樣品分析之前，必須與分散劑（六聚磷酸鈉）混合製備成漿體，且經超音波震盪器震盪，確認樣品分散後即可取樣倒入循環器內進行測定。分析原理係藉由一個發散的雷射光束作光源，並且在樣品池前後放置兩個透鏡，其中樣品池後面的透鏡同時具有兩個作用，一是將發散的雷射光束變成平行光（二次準直），二是接收後，向大角度散射光（聚光）。樣品池前面的透鏡，接收前向散射光。在兩個透鏡的對焦平面上各放置一個光電偵測器，用來接收前向和後向散射信號，這樣就可以將前向和後向散射光同時接收，對前向和後向散射光進行分別處理整合運算，並引入小角度散射光和大角度散射光集合兩種處理技術，進行動態光散射粒徑分析之檢測。



圖 2-21 雷射粒度測定儀

#### (四)X 光繞射分析儀 (XRD)

本研究中，原料之晶相分析，係使用X光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD)，如圖2-22所示，進行主要礦物結晶相之鑑定。鑑定前需先將試樣研磨至粉體，再將粉末置於載台進行晶相分析。本研究所使用之X光繞射分析儀型號為BRUKER D2 PHASER X-ray，儀器之操作設定電壓30 kV及電流30 mA，所用之靶金屬材料為銅 ( $\text{CuK}\alpha, \lambda=1.54060 \times 10^{-10} \text{ m}$ )。本實驗所使用之繞射角度範圍設為5度至90度，掃描速率為 $12^\circ/\text{min}$ 。繞射後，數據配合電腦資料庫 (JCPDS)來比對結晶相。



圖 2-22X 光繞射分析儀

### (五)比重計 (物理性質試驗)

本研究係使用日本 Alfa Mirage 公司所出產之電子比重計，型號為 SD-200L，如圖 2-23 所示。根據 CNS 619/R3013 之規範，利用阿基米德原理測得試體的體密度、試比重、孔隙率及吸水率。量測前先將同一配比之五個試體置於燒杯中，裝滿去離子水並靜置室溫一天。再將試體放至於水中之秤台上，精秤至 0.1 毫克，量測其懸浮重  $S(g)$ 。接著將試體於水中取出，以乾布將試體表面之水分擦乾，經秤至 0.1 毫克，量測其重量為飽和重量  $W(g)$ 。隨後將試體放置於  $100^{\circ}\text{C}$  烘箱中一天，使水分完全烘乾；烘乾後，放置於乾燥箱中待其冷卻至室溫，精秤至 0.1 毫克，量測其乾燥重量  $D(g)$ 。將量測之數值帶入公式(2-5)~(2-9)後，即可求得其體密度、視比重、孔隙率及吸水率。

$$\text{試體體積 } V = W - S \quad (2-5)$$

$$\text{體密度 } B = \frac{D}{V} \quad (2-6)$$

$$\text{視比重 } T = \frac{D}{D-S} \quad (2-7)$$

$$\text{孔隙率 } P = \frac{W-D}{V} \times 100\% \quad (2-8)$$

$$\text{吸水率 } A = \frac{W-D}{D} \times 100\% \quad (2-9)$$

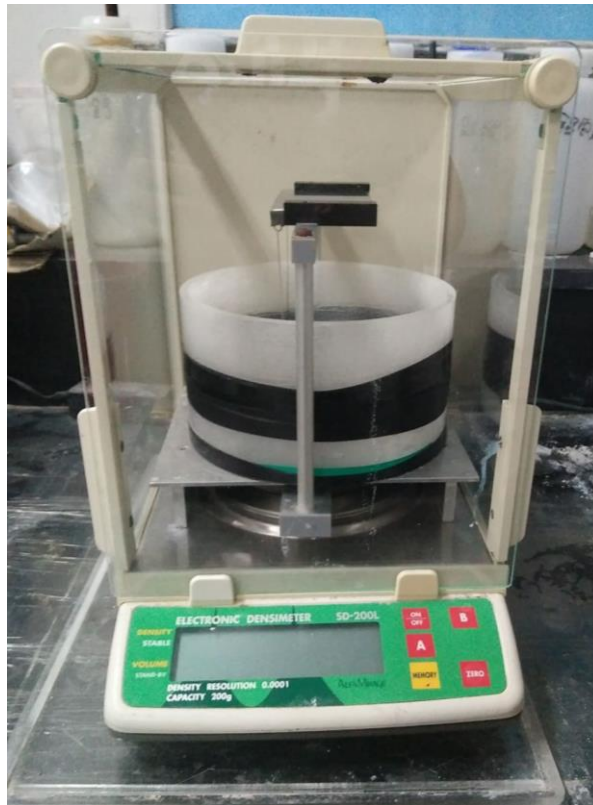


圖 2-23 電子比重計

## (六)水平雙軸強制式拌合機

水平雙軸強制式拌合機係使用台灣計器科技有限公司所出品之 100~120 公升拌合機，型號為 YS/5S100/60，如圖 2-24 所示。製備樣品時，以雙軸交叉拌合，將轉速控制於 30~32 rpm，將樹脂、爐石粉、矽灰石與鹼性配方液置於容器內攪拌，使其形成固化體。



圖 2-24 水平雙軸強制式拌合機



### (七) 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀

本實驗使用之感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 ( Inductively Coupled Plasma- Optical Emission spectrometry, ICP-OES), 如圖 2-25 所示, 由美國珀金埃爾默公司出產, 型號為 Optima 8000 , 用於液態樣品之元素分析, 可同時偵測多種元素。發射光譜分析法的基本原理, 是利用每一元素均具有特定的能階, 且原子自基態被提升至激發態後, 激發態的原子再回到基態的過程中, 放出之能量相當於此能階差的光, 故可經由量測這些發射光譜及光譜強度, 進行化學元素組成的判定。本儀器偵測極限可達 ppm 至 ppb 等級。

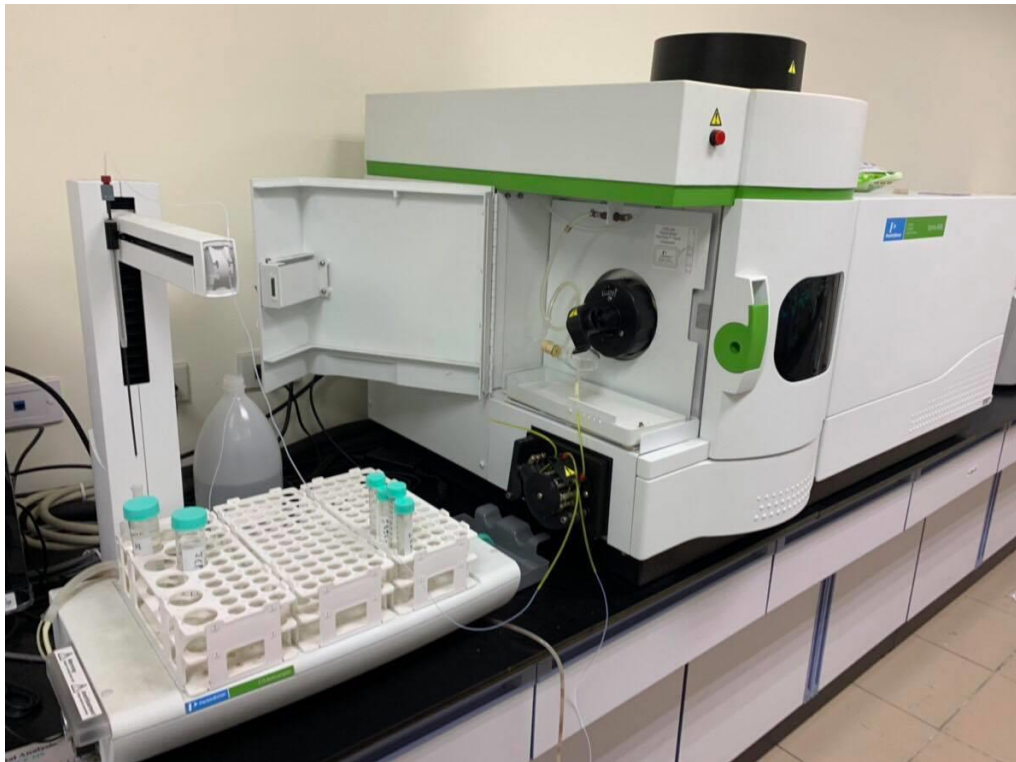


圖 2-25 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀



## 參、結果與討論

### 一、前導試驗 - 高錳酸鉀粉體添加比例( $\Phi 3 \times 6$ cm 圓柱)

此實驗是探討添加不同比例之高錳酸鉀粉體，與陽離子型交換樹脂進行前處理後，製成固化體探討 7、28 天機械強度之影響，再根據其結果進行後續實驗。

此試驗之配比是參考曹師維之實驗配比，如表 3-1 所示[曹師維，2017]。為由於本試驗使用之樹脂為陽離子型樹脂，與前人使用之混合樹脂不同，且高錳酸鉀粉體添加量越高，均會使漿體更為黏稠，降低工作性，需添加較多之鹼液調整工作性，以致前導試驗之陽離子型交換樹脂於固化體含量減少為 40%。





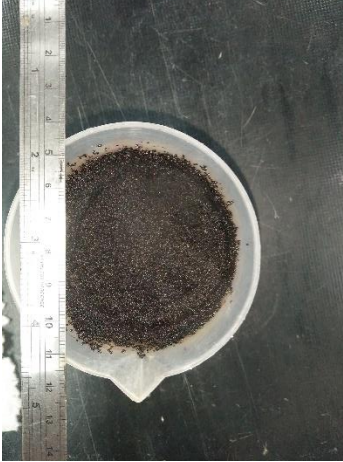
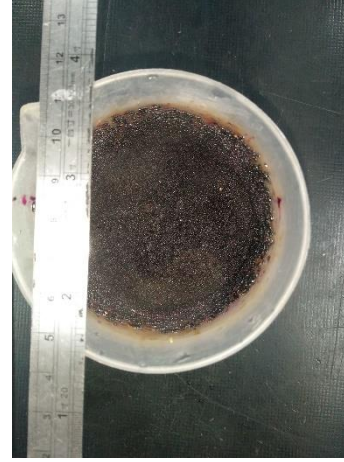
表 3-1 實驗配比對照表

作者	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 (wt.%)	高錳酸鉀粉 體添加量(樹 脂添加量 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)		
本實驗	0.72	0.57	31.7	6.7	20.7	1.3	(陽離子 樹脂) 40.0	1~9
曹師維 (2017)	0.66	0.35	32	8	12	2	(混合 樹脂) 46	(高錳酸鉀溶 液) 2

### (一)高錳酸鉀添加比例對陽離子型交換樹脂影響

為了解高錳酸鉀添加比例對陽離子型交換樹脂之影響，此試驗將陽離子型交換樹脂與不同比例之高錳酸鉀粉體混拌，並以肉眼觀察陽離子型交換樹脂外觀之變化。從表 3-2 可知，添加高錳酸鉀粉體混拌後，使陽離子型交換樹脂外觀變色，當高錳酸鉀粉體添加量越多，陽離子型交換樹脂顏色越顯深邃。

表 3-2 添加高錳酸鉀粉體樹脂表

未添加高錳酸鉀粉體	添加 1 wt.% 高錳酸鉀粉體	添加 3 wt.% 高錳酸鉀粉體
		
添加 5 wt.% 高錳酸鉀粉體	添加 7 wt.% 高錳酸鉀粉體	添加 9 wt.% 高錳酸鉀粉體
		

## (二)機械強度

高錳酸鉀添加比例對陽離子型交換樹脂固化體機械強度如圖 3-1 所示，隨高錳酸鉀粉體添加量增加，於七天時固化體強度也隨之上升，P-7 系列(高錳酸鉀添加量 7 wt.%)最高可達 13.4 MPa，直到添加量增加至 9wt.%後下降，推測為過量的高錳酸鉀粉體添加使鹼度下降，以至固化體反應較差，因此早期強度發展較慢。大多系列至 28 天時強度有些微下降，但強度仍達規範要求。從結果可得知，高錳酸鉀添加量不同，固化體之強度有所差異，過多的高錳酸鉀添加量使得早期強度較低。另外此試驗之固化體是以  $\Phi 3 \times 6$  cm 圓柱模少量製作，為避免與規範要求之  $\Phi 5 \times 10$  cm 有所差異，後續會增加每組固化體數量，並以  $\Phi 5 \times 10$  cm 之固化體進行試驗。

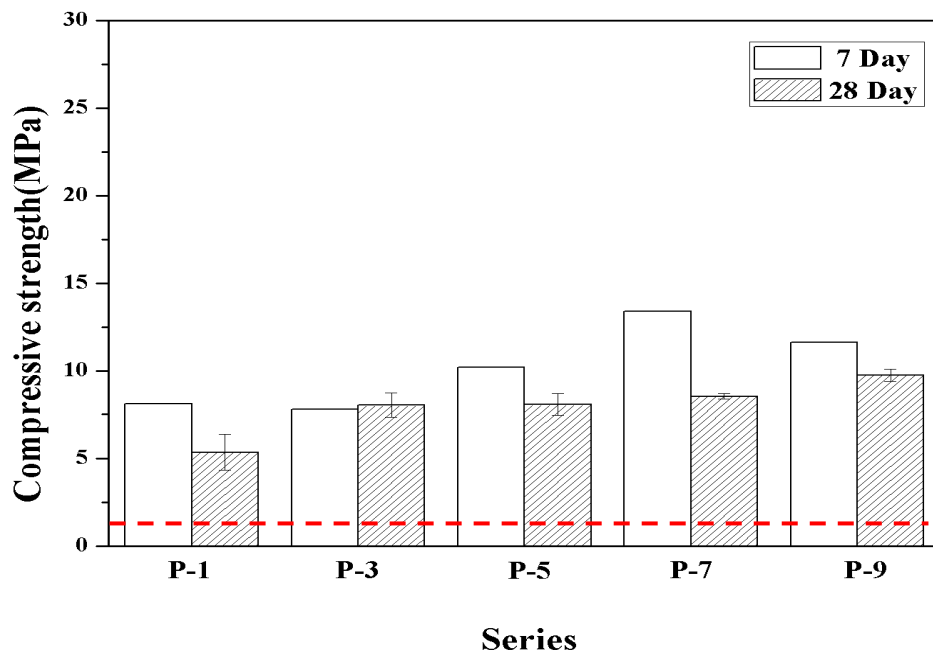


圖 3-1 前導試驗高錳酸鉀添加比例對陽離子型交換樹脂固化體  
之機械強度結果

(高錳酸鉀粉體添加量分別為 1、3、5、7、9 wt.%，樹脂添加量為  
40 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

### (三)小結

1. 前人試驗以混合樹脂進行固化體製作，而本試驗使用僅以陽離子型樹脂與高錳酸鉀粉體前處理，會使固化體漿體更為黏稠，降低工作性，因此需添加較多之鹼液調整工作性，使陽離子型交換樹脂於固化體含量減少為 40 wt.%。
2. 陽離子型交換樹脂與高錳酸鉀粉體混拌後，不同添加比例外觀亦有所差異，高錳酸鉀粉體添加量越多，陽離子型交換樹脂顏色越顯深邃。
3. 從固化體之機械強度結果可得知，過多的高錳酸鉀粉體添加量使得早期強度較低。P-7 系列(高錳酸鉀添加量 7wt.%)於 7 天時可達 13.4 MPa；至 28 天時大多系列強度有些微下降，但強度仍高於規範要求。

## 二、比較不同高錳酸鉀添加量試驗

根據前導試驗的結果，有添加高錳酸鉀粉體之固化體，不同添加量之固化體機械強度均達到規範要求。為保持強度穩定性，本實驗之高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.% 及 7 wt.%，且為避免過多高錳酸鉀粉體添加，降低固化體之早期強度，因此不使用至 9 wt.% 之高錳酸鉀粉體添加量。

本實驗以高錳酸鉀粉體添加量 5 wt.% 及 7 wt.%，與無添加高錳酸鉀粉體之固化體作為對照組，並根據規範製作  $\Phi 5 \times 10$  cm 之固化體，並探討其機械強度、自由水、耐水性和耐候性之影響。配比如表 3-3 所示。

表 3-3 比較不同高錳酸鉀添加量試驗實驗配比

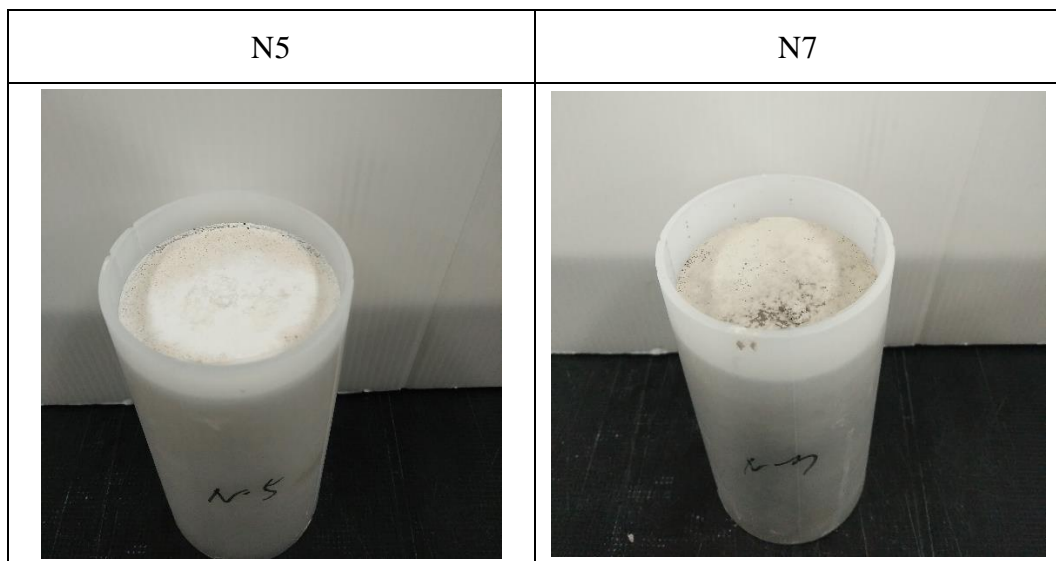
試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
N0	0.8	0.7	28.3	7.0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	0
N5									5
N7									7



### (一)自由水

固化體若分泌液體，可能會將放射性核種釋出，因此固化體必須排除自由水現象。各國標準不同，但皆期望排除此現象，我國標準依照 ANSI/ANS55.1 方法，自由水含量必須小於 0.5%。從表 3-4 得知，N5 及 N7 均無產生自由水，而 N0 系列因固化體無法硬化而不進行討論。

表 3-4 比較不同高錳酸鉀添加量試驗自由水(28 天)

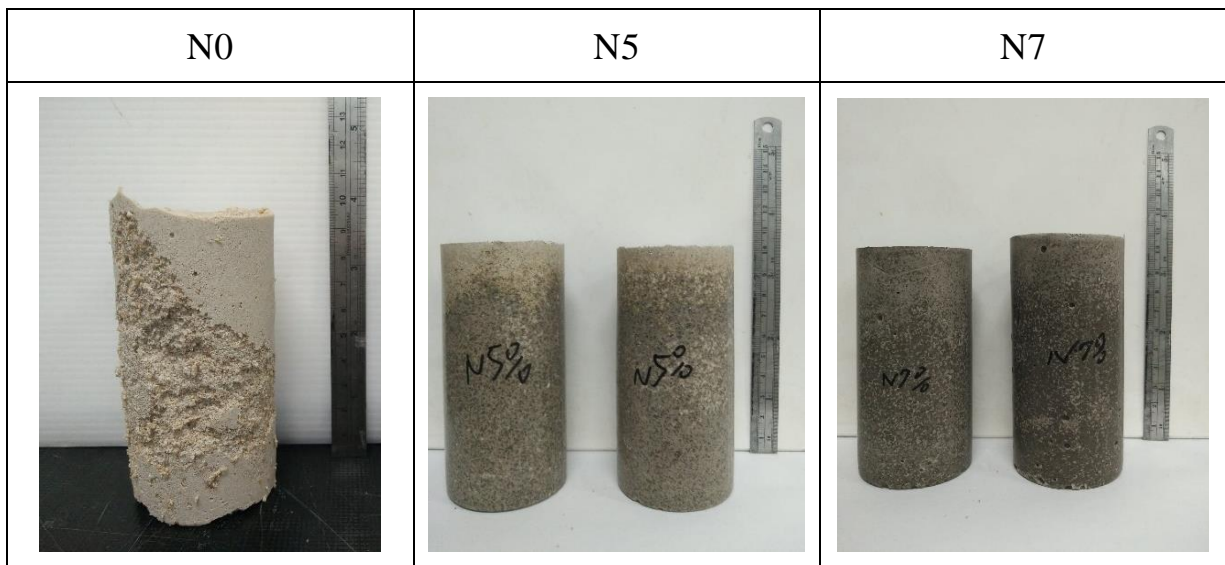


(高錳酸鉀粉體添加量分別為 5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

## (二)機械強度

表 3-5 為三系列之固化體外觀，由於無添加高錳酸鉀粉體進行前處理之 N0 系列，其固化體於 28 天仍無硬化，因此無法完整脫模進行強度檢測。而從圖 3-2 為機械強度結果得知，N5 系列 28 天強度可達 14.9 MPa，N7 系列 28 天強度可達 10.8 MPa。兩系列皆符合規範之 28 天機械強度的標準。由此可知添加高錳酸鉀粉體進行前處理，可有效使陽離子型交換樹脂失去活性。

表 3-5 比較不同高錳酸鉀添加量試驗外觀(28 天)



(高錳酸鉀粉體添加量分別為 0、5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

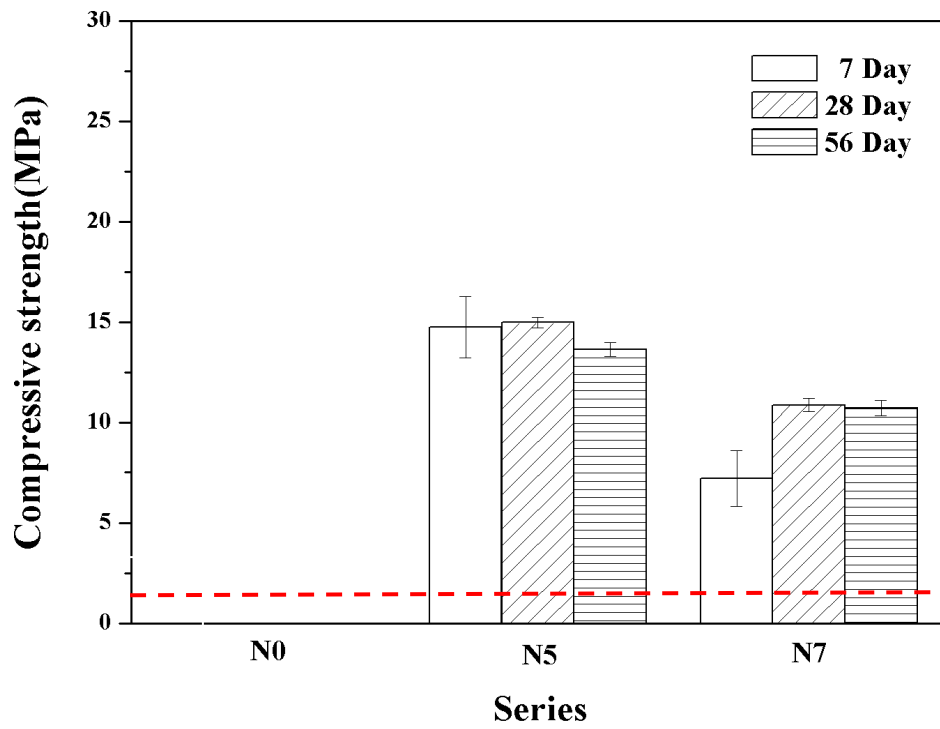


圖 3-2 比較不同高錳酸鉀添加量試驗機械強度結果

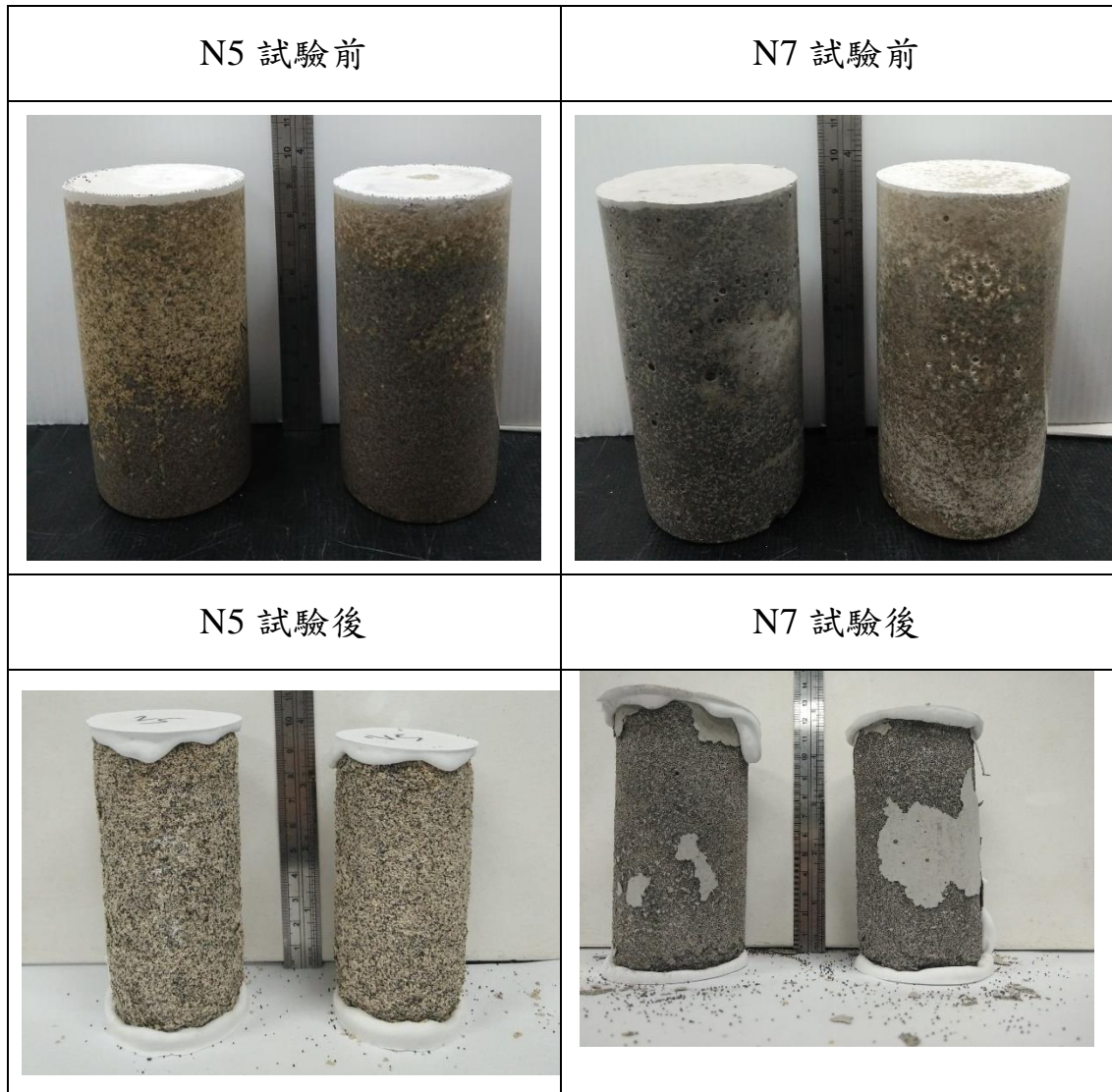
(高錳酸鉀粉體添加量分別為 0、5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

### (三)耐候性試驗

為了解陽離子型交換樹脂經前處理後，製做之固化體耐候性質，本試驗依照規範 FCMA-WFC-610 固化體耐候性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行溫、濕度變化循環模擬實際氣候環境試驗，於實驗後觀察固化體表面差異並進行機械強度測定。表 3-6 為試驗前後之固化體表面，圖 3-3 為試驗前後機械強度結果。試驗後固化體表面雖有剝落之現象，但強度與耐候試驗前並無明顯差異，N5 系列試驗後強度達 10.5 MPa，N7 系列試驗後強度達 10.7 MPa，兩系列機械強度高於規範要求之 1.5 MPa。

表 3-6 耐候性試驗前後之固化體表面



(高錳酸鉀粉體添加量分別為 5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，鹼

液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

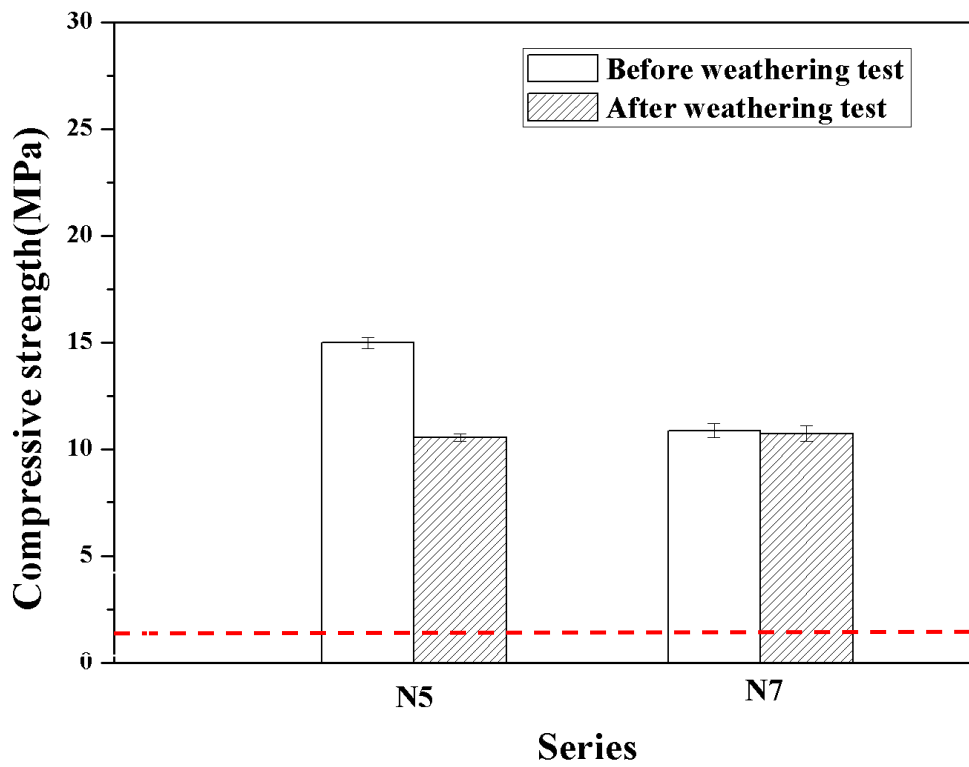


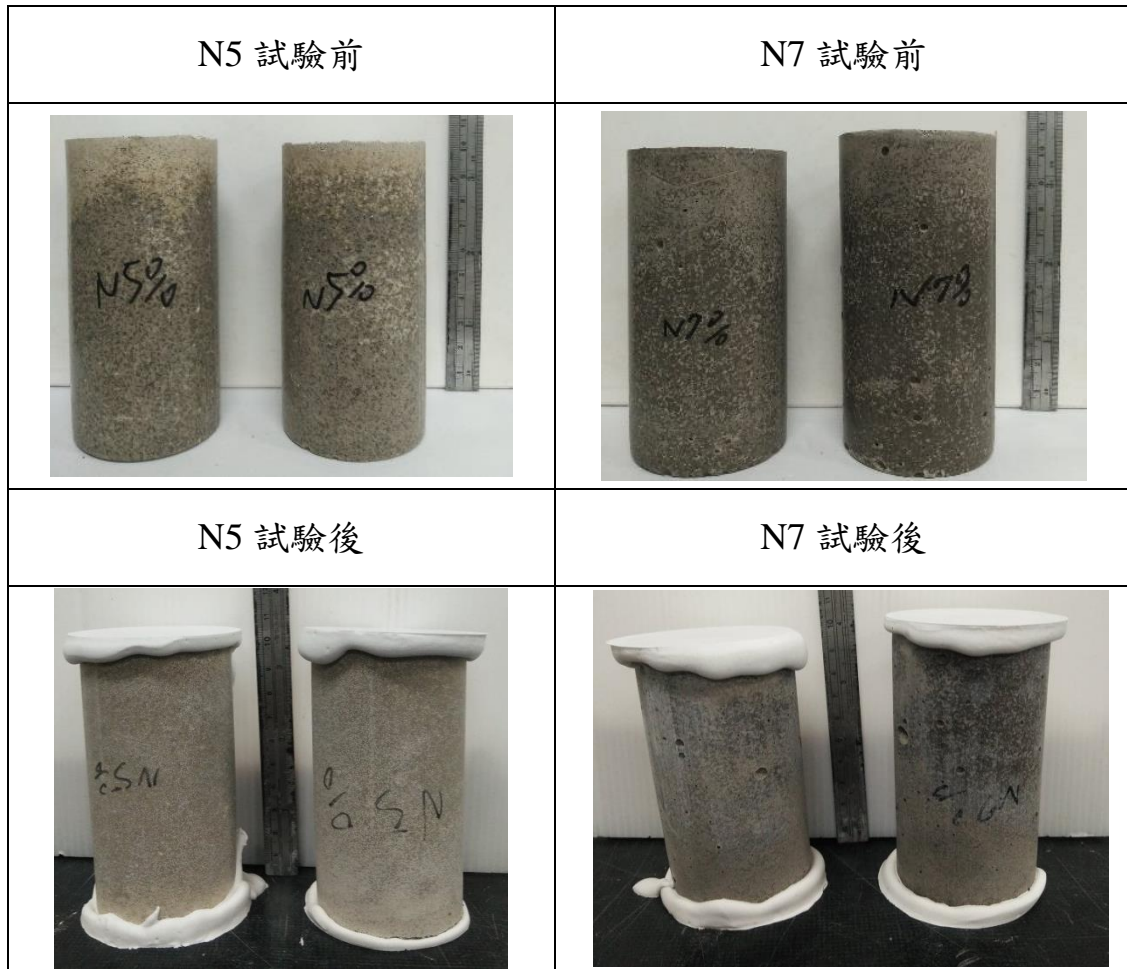
圖 3-3 耐候性試驗前後機械強度圖

(高錳酸鉀粉體添加量分別為 5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

#### (四)耐水性試驗

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-510 固化體耐水性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行耐水性試驗，浸泡於水中待 90 天後，取出觀測表面變化及測量機械強度。表 3-7 為試驗前後之固化體表面，圖 3-4 為試驗前後機械強度結果。試驗前後固化體表面及強度皆無明顯差異，N5 系列試驗後強度達 14.1 MPa，N7 系列試驗後強度達 13.2 MPa，兩系列機械強度皆高於規範要求之 1.5 MPa。

表 3-7 耐水性試驗前後之固化體表面



(高錳酸鉀粉體添加量分別為 5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，鹼

液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)



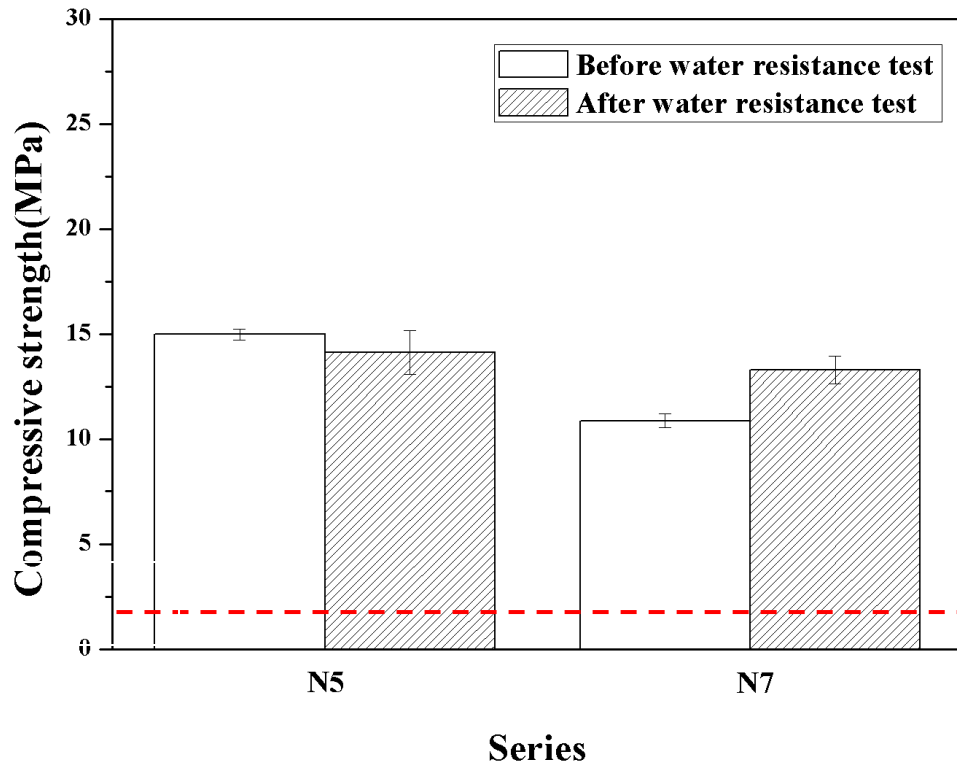


圖 3-4 耐水性試驗前後機械強度圖

(高錳酸鉀粉體添加量分別為 5、7 wt.%，樹脂添加量為 40 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

## (五)小結

1. 本實驗依照 ANSI/ANS55.1 方法，測定之自由水含量必須小於 0.5%。而 N5 及 N7 皆未產生自由水。
2. N0 系列固化體於 28 天無硬化，無法進行機械強度測量，不探討。N5 系列 28 天強度 14.9 MPa，N7 系列 28 天強度 10.8 MPa。機械強度均符合規範之標準。
3. 經耐候性試驗後，固化體表面均有剝落之現象，但強度並未下降太多，N5 系列試驗後強度 10.5 MPa，N7 系列試驗後強度 10.7 MPa，兩系列皆達到規範要求之 1.5 MPa。
4. 經耐水性試驗後，固化體表面並未有明顯差異，N5 系列試驗後強度 14.2 MPa，N7 系列試驗後強度 13.1 MPa，兩系列皆達到規範要求之 1.5 MPa。
5. 結果顯示，陽離子型交換樹脂經高錳酸鉀粉體前處理後，製做之固化體可成型，且自由水、機械強度、耐候及耐水性，均符合規範要求，表示以高錳酸鉀粉體作為陽離子型交換樹脂前處理之藥劑，為可行的方法。

### 三、提升固化體陽離子型交換樹脂含量試驗

根據先前實驗結果，發現 N5 系列(固化體陽離子型交換樹脂含量 40 wt.%)之機械強度大幅超過標準需求，且自由水、耐水及耐候試驗均符合規範，因此本實驗將固化體陽離子型交換樹脂含量由 40 wt.% 提升至 50 wt.%，探討提升固化體陽離子型交換樹脂含量後之機械強度、自由水、耐水性和耐候性之影響。配比如表 3-8 所示。

表 3-8 比較不同陽離子型交換樹脂含量之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
50% R	1.14	1.32	16.3	4.1	25.9	1.2	50	52.5 (26.25)	5

### (一)自由水

將陽離子型交換樹脂含量由 40 wt.% 提升至 50 wt.%，製成之固化體從灌模養護直到 28 天後脫模，表層皆未產生自由水，符合規範之標準。如圖 3-5 所示。



圖 3-5 提升樹脂量之自由水(28 天)

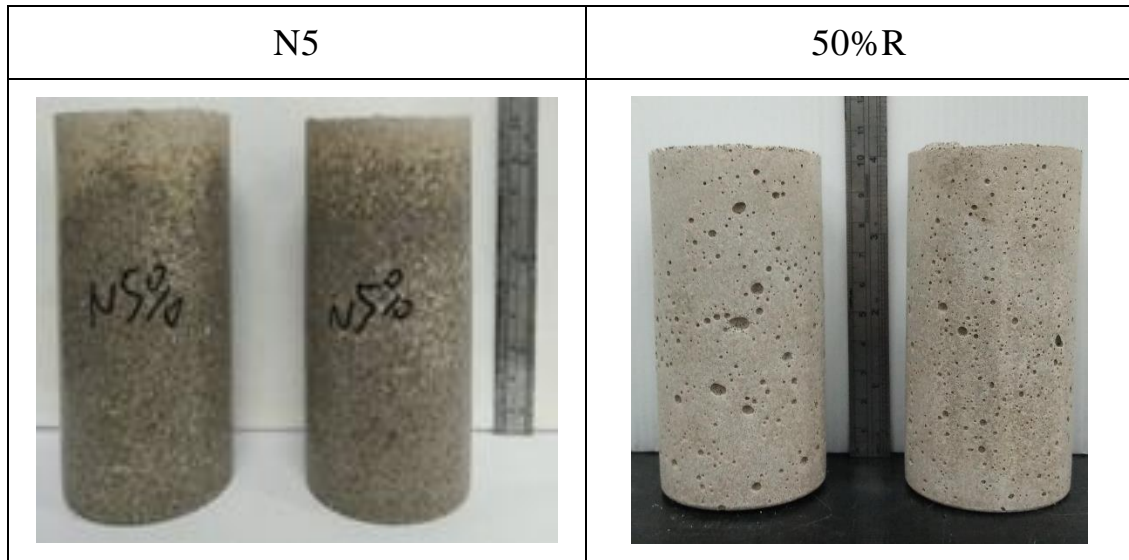
(樹脂添加量為 50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ )

### (二)機械強度

表 3-9 為不同陽離子型交換樹脂含量固化體之表面。從圖 3-6 之機械強度結果圖可以看出，固化體提升陽離子型交換樹脂含量後，與 N5 做比較，50%R 固化體強度下降至 4.5 MPa，依然符合標準。

表 3-9 不同陽離子型交換樹脂含量固化體表面



(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

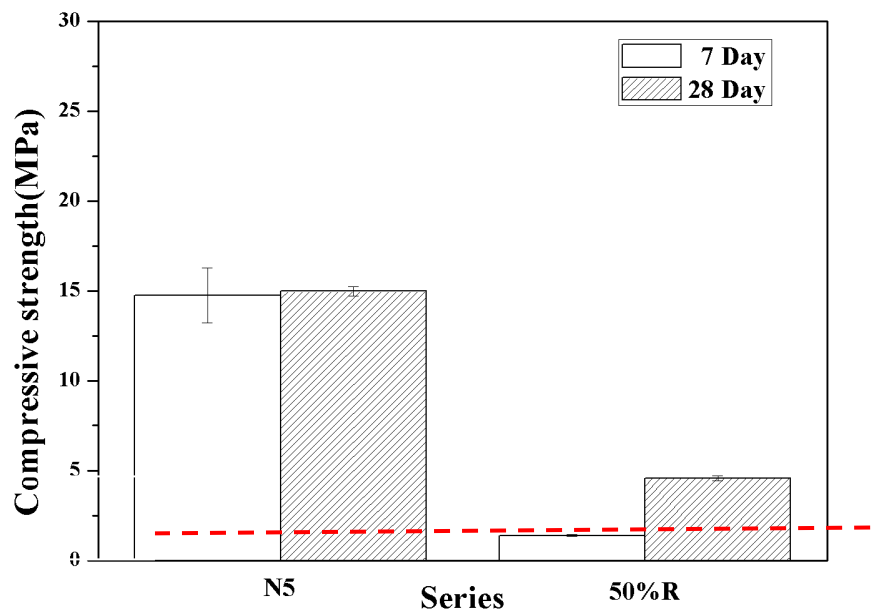


圖 3-6 不同陽離子型交換樹脂含量固化體之機械強度比較

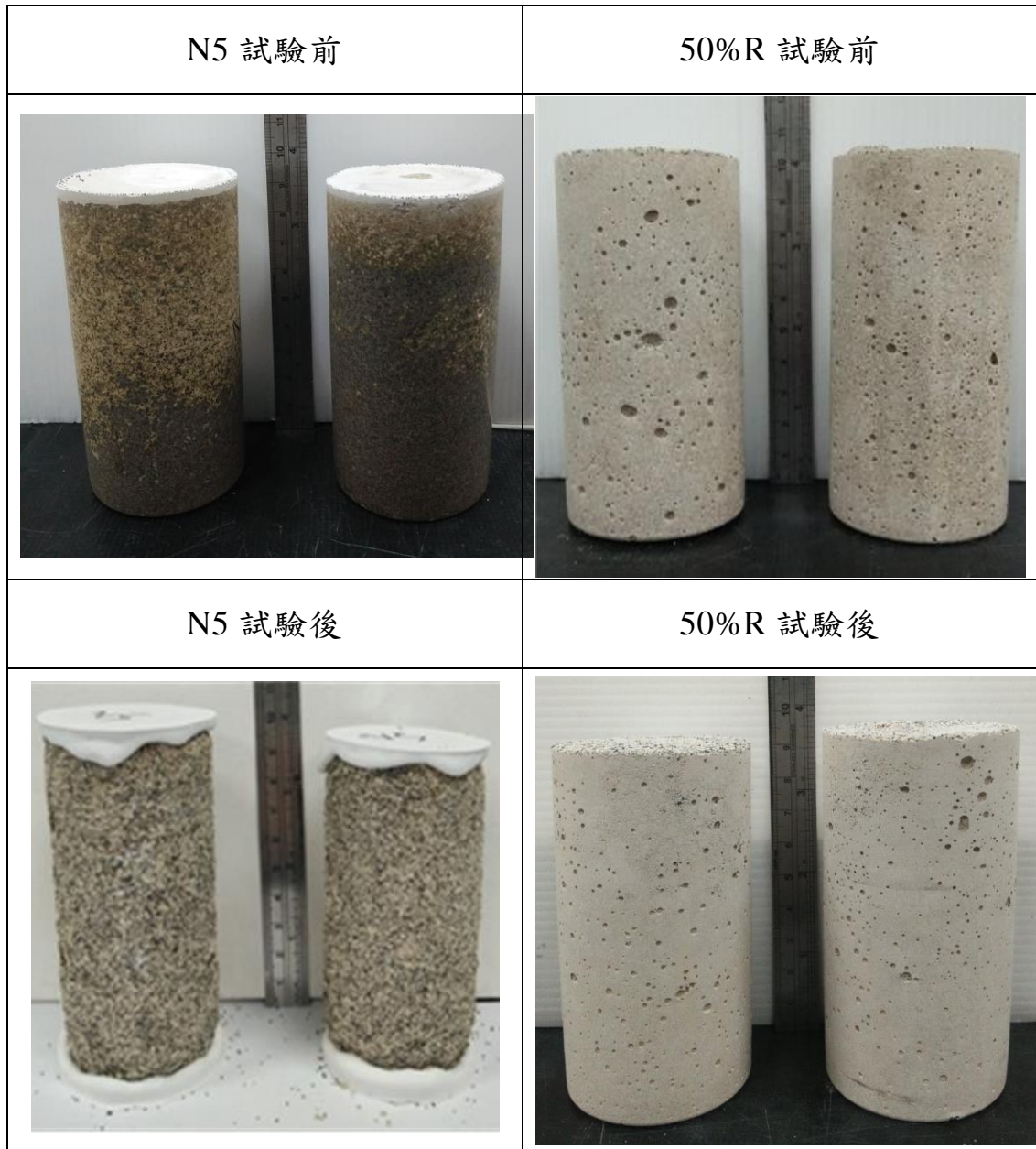
(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

### (三)耐候性試驗

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-610 固化體耐候性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之試體進行溫、濕度變化循環模擬實際氣候環境試驗，再觀察其表面變化並進行機械強度測定。表 3-10 為不同陽離子型交換樹脂含量之固化體試驗前後表面，固化體表面經耐候性試驗後並無剝落之現象。從圖 3-7 之機械強度結果圖可以看出，固化體提升陽離子型交換樹脂含量後，與 N5 做比較，50%R 固化體經耐候性試驗後強度下降較多，經耐候性試驗後強度僅 1.8 MPa，尚在標準之內。

表 3-10 不同陽離子型交換樹脂含量耐候性試驗前後固化體表面



(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

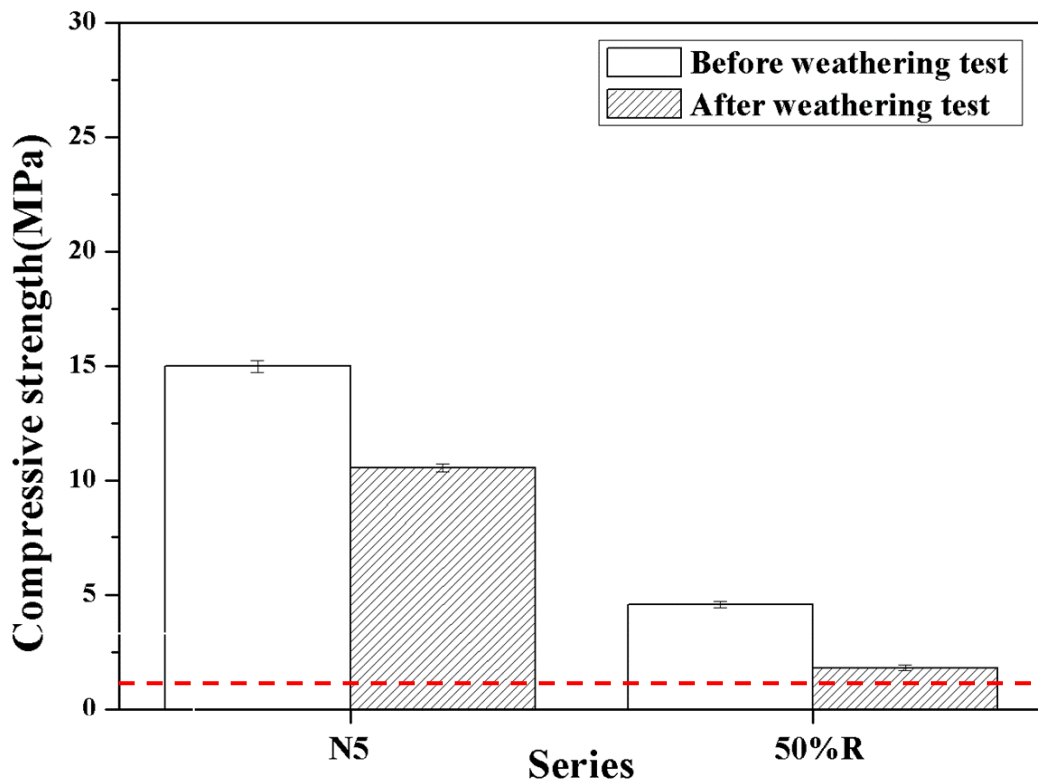


圖 3-7 不同陽離子型交換樹脂含量固化體耐候性試驗前後機械強度比較

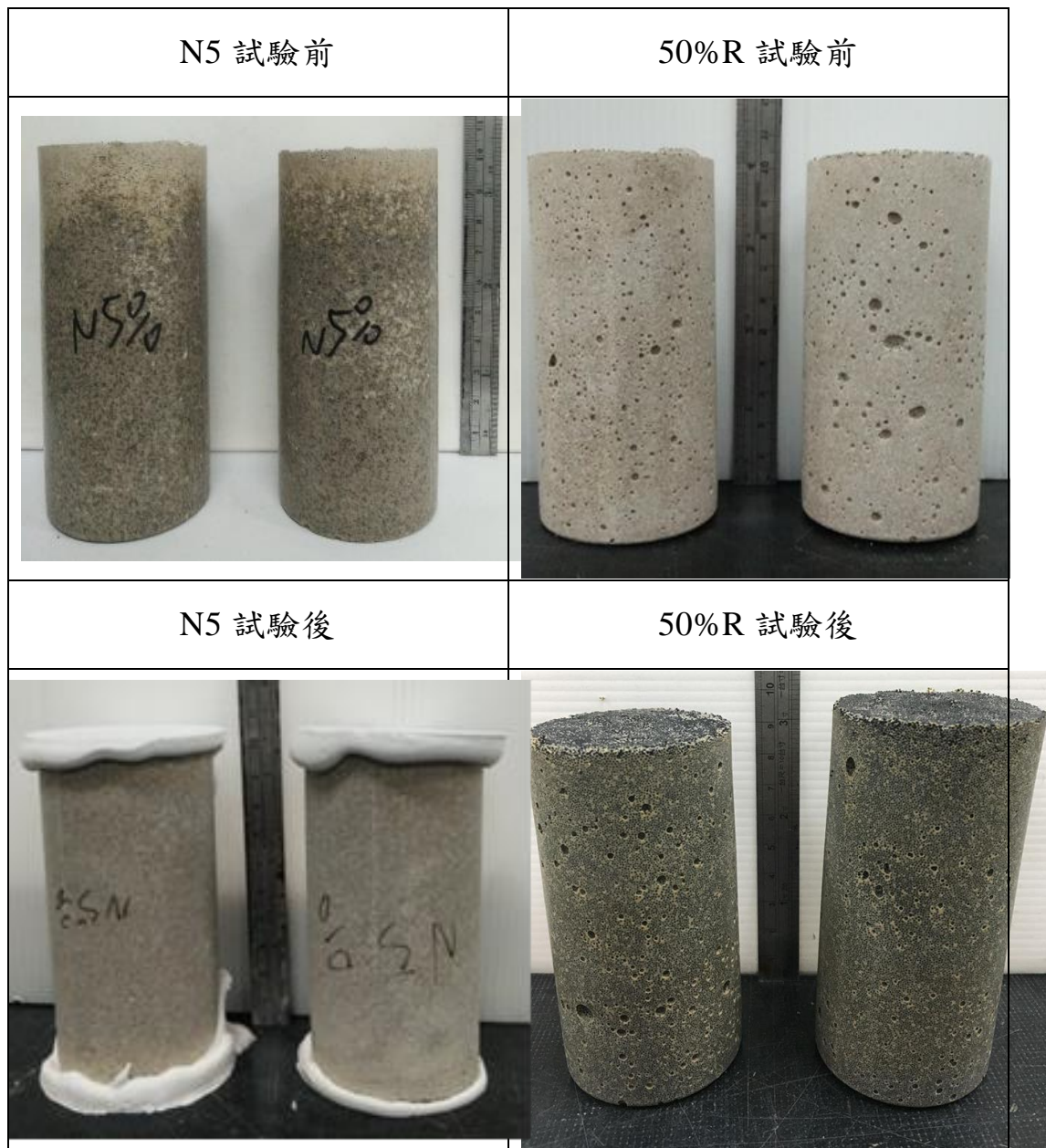
(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)



#### (四)耐水性試驗

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-510 固化體耐水性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行耐水性試驗，浸泡於水中待 90 天後，取出觀測表面變化及測量機械強度。表 3-11 為不同陽離子型交換樹脂含量之固化體試驗前後表面，圖 3-8 為試驗前後機械強度結果。固化體經試驗後表面稍顯深邃，強度則下降到 2.9 MPa，其強度仍高於規範要求之 1.5 MPa。

表 3-11 不同陽離子型交換樹脂含量耐水性試驗前後之固化體表面



(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，

鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

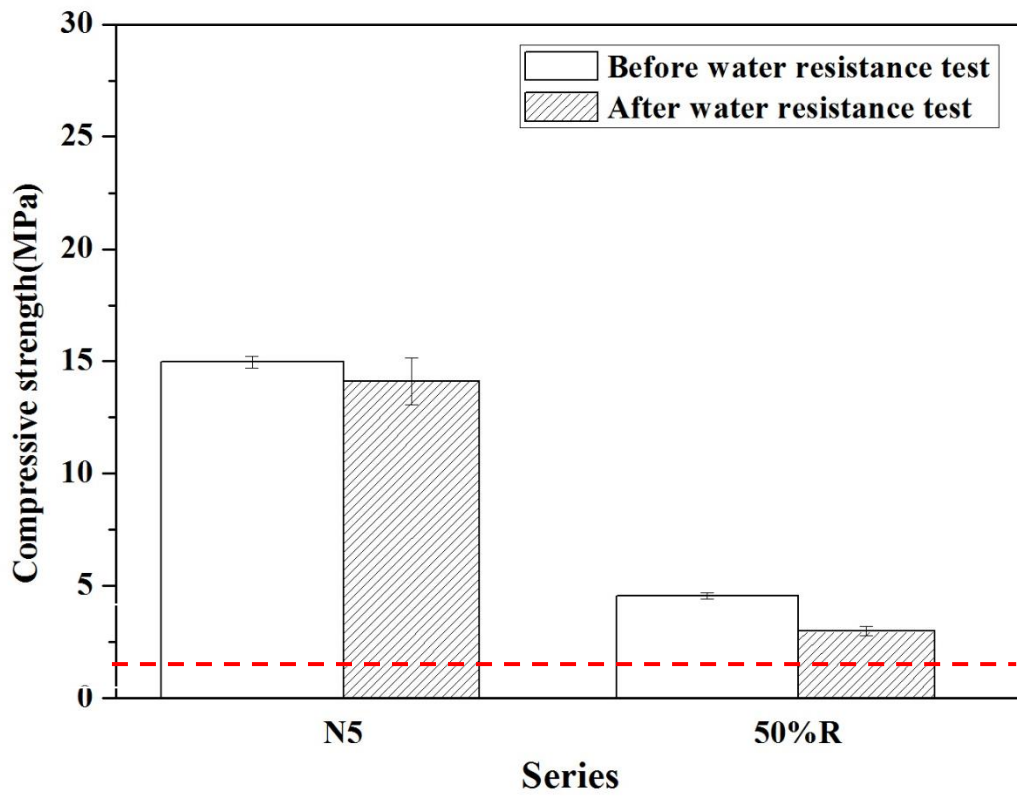


圖 3-8 不同陽離子型交換樹脂含量固化體耐水性試驗前後機械強度比較

(樹脂添加量分別為 40、50 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50)

## (五)小結

1. 從自由水試驗得知，增加固化體陽離子型交換樹脂含量 50 wt.% 之固化體，仍無自由水現象發生。
2. 提升固化體之陽離子型交換樹脂含量後，50%R 系列 (50 wt.% 陽離子型交換樹脂含量)相較 N5 系列(40 wt.%陽離子型交換樹脂含量)強度下降至 4.5 MPa，但依然符合強度標準。
3. 經耐候性試驗後，50%R 系列(50 wt.%陽離子型交換樹脂含量)表面較無明顯剝落，但強度下降僅剩 1.8 MPa，些微高於強度標準。
4. 經耐水性試驗後，50%R 系列(50 wt.%陽離子型交換樹脂含量)表面無明顯裂痕，顏色則較為深邃，強度下降至 2.9 MPa，符合強度標準。
5. 結果顯示，提升固化體之陽離子型交換樹脂含量後，各項試驗結果皆高於標準，符合規範要求。

#### 四、降低反應熱之製程改善試驗

由於製作固化體製程中，於陽離子型交換樹脂與高錳酸鉀粉體攪拌，及添加原料粉體攪拌時，均有放熱之現象發生，其反應時最高溫度可達 80°C，不利於操作，因此本實驗更改製程，將陽離子型交換樹脂與高錳酸鉀粉體混合攪拌後，再加入鹼液先行攪拌混合，最後才加入膠結粉體，希望藉此來減少放熱現象發生。而從實驗結果得知，更改流程後，其強度大幅下降。推測是因為更改流程後，高錳酸鉀粉體與鹼液先行酸鹼中和，導致鹼度不足，強度因而降低。配比如表 3-12 所示。

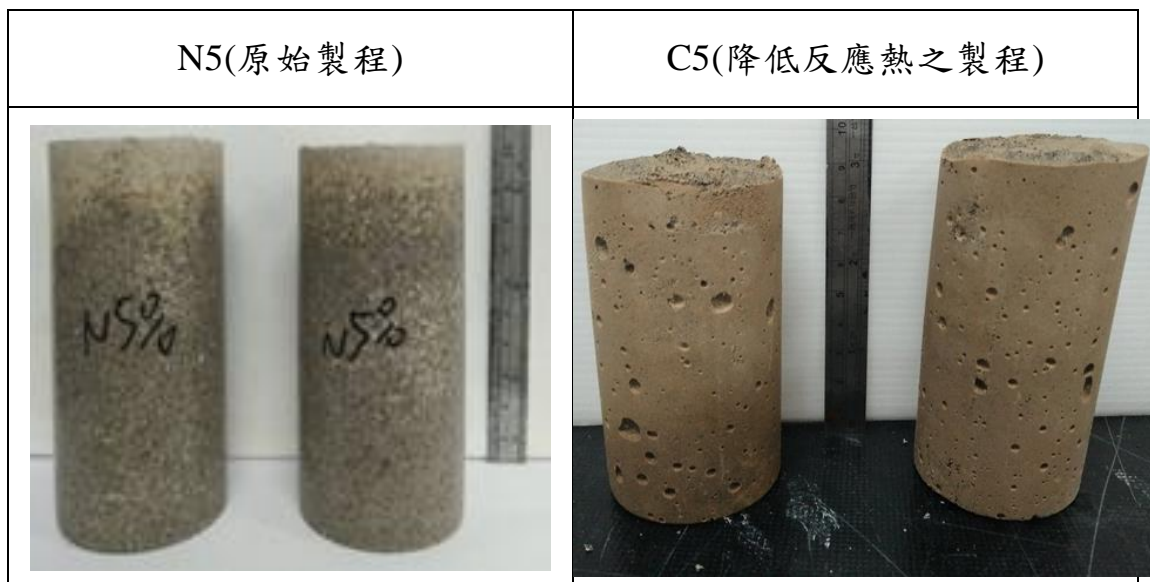
表 3-12 比較不同製作流程之實驗配比

試體編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
C5(降 低反應 熱之製 程)	0.82	0.71	28.0	7.0	23.0	2.0	50	40.0 (20.0)	5
N5(原 始製 程)	0.8	0.7	28.3	7.0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	5

### (一)機械強度

表 3-13 為不同製作流程之固化體表面，圖 3-9 為不同製作流程之固化體機械強度結果。製程改善後，放熱情形並未改善，且強度大幅下降至 1.9 MPa，強度不穩定。推論為經高錳酸鉀粉體前處理之陽離子型交換樹脂與鹼液混拌後，鹼液與強氧化性之高錳酸鉀粉體酸鹼中和，造成鹼液鹼度下降，使固化體反應程度降低，而造成機械強度下降。由於幾乎未達標準，因此不討論後續試驗。須另尋他法解決放熱問題。

表 3-13 不同製作流程之固化體表面(28 天)



(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：  
12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ，N5 為原始製程、C5 為降  
低反應熱製程)

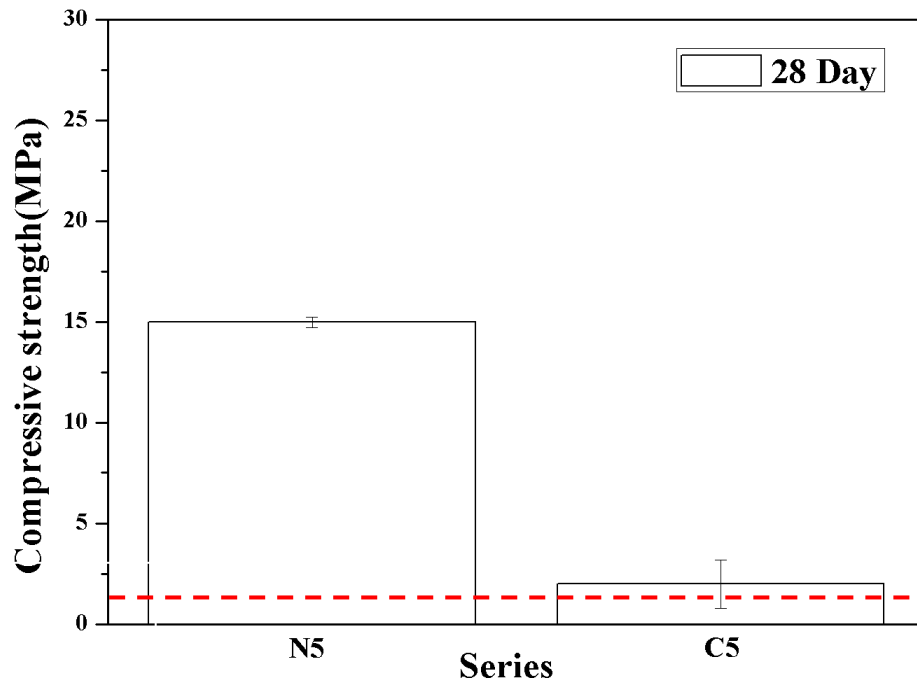


圖 3-9 不同製作流程之固化體機械強度

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：  
 12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ，N5 為原始製程、C5 為降  
 低反應熱製程)



## (二)小結

1. 本實驗為解決放熱現象從而改變固化體製作流程，而從實驗結果得知更改流程，對放熱情形並未有所改善。推測是因為更改流程後，高錳酸鉀粉體與鹼液先行酸鹼中和，造成放熱，因此未能改善。
2. 經製程改善後，放熱情形並未有所改善，且強度大幅下降至 1.9 MPa，強度不穩定。由於幾乎未達標準，因此不討論後續試驗。須另尋他法解決放熱問題。

## 五、模擬實廠大型試驗(20180821 核研所)

根據先前實驗結果，N5 系列各項試驗結果皆符合標準，因此本實驗參照其配比，於核研所內配置單一批次 60 L 之大型固化體，模擬實廠拌合情形，並測試其機械強度、耐候性、耐水性及溶出試驗。

配比如表 3-14 所示。

表 3-14 模擬實場大型試驗之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液		樹脂 含水 率 (wt.%)	濕基樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀粉 體添加量 (樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)	鹼液 (wt.%)	硼砂 (wt.%)			
B5	0.8	0.7	28.3	7.0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	5

### (一)製作情形

圖 3-10 為固化體製作之情形，攪拌過程中溫度可高達 80°C，且不斷有白煙(經檢測為一氧化碳)及臭味，亦有速凝之情形，工作性不佳，葉片設計不良，漿體無法攪拌均勻，導致無法製成固化體，亦無法進行後續實驗及檢測。



圖 3-10 模擬實場大型試驗固化體製作情形

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ )

## (二)小結

1. 製作固化體時，其反應溫度最高可達 80°C，且不斷有水氣形成之白煙(經檢測為一氧化碳)，在高溫下會加速反應過程導致速凝，亦有危險性存在，需降低製作之溫度。
2. 製作時工作性不佳，且有速凝之情形發生，無法均勻攪拌漿體，導致樹脂與粉體分布不均，無法充分反應，需改善製作時之攪拌設備以改善工作性。

## 六、增加工作性之製程改善試驗

根據先前實驗結果，於實場配置單一批次 60 L 之固化體時，其過程有放熱、白煙(一氧化碳)、攪拌不均、速凝等問題，無法順利配置成固化體。因此本實驗為改善上述問題更改製程，將高錳酸鉀粉體與鹼液(前處理)先攪拌混合，再加入陽離子型交換樹脂攪拌混合，最後加入膠節粉體，並添加鹼液調整工作性。期望降低反應溫度，提高工作性，並探討自由水、機械強度、耐候性及耐水性之影響。更改製程後，配置固化體時之工作溫度有明顯下降，最高溫度僅 50°C，也並未產生大量白煙之情形，亦改善了攪拌不均及速凝等問題。表 3-15 為不同製作流程反應溫度。表 3-16 為不同製作流程之配比。

表 3-15 不同製作流程反應溫度

製作流程 編號	AK (增加工作性 之製程)	C5 (降低反應熱 之製程)	N5 (原始製程)
反應最高 溫度	50°C	75°C	80°C

表 3-16 不同製作流程之實驗配比

試體 編號	L/S	W/B	粉體		鹼性 溶液 (wt.%) (前處理)	鹼 性溶 液 (wt. %)	硼砂 (wt. %)	樹脂 含水 率 (wt. %)	濕基 樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀 粉體添加 量(樹脂 wt.%)
			爐石 粉 (wt.%)	矽灰 石 (wt.%)						
AK(增加 工作性之 製程)	1.0	1.0	24	6	21	9	0	50	40.0 (20.0)	5
C5 (降低反 應熱之製 程)	0.82	0.71	28.0	7.0	0	23.0	2.0	50	40.0 (20.0)	5
N5(原始 製程)	0.8	0.7	28.3	7.0	0	23.0	1.7	50	40.0 (20.0)	5

### (一)自由水

更改製程後，製成之固化體從灌模養護直到 28 天後脫模，表層皆未產生自由水，符合規範之標準。如圖 3-11 所示。

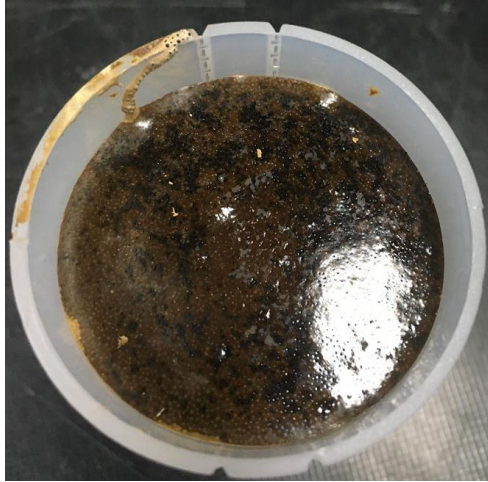


圖 3-11 增加工作性之製程改善試驗之自由水(28 天)

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ )

## (二)機械強度

表 3-17 為不同製作流程之固化體表面。圖 3-12 為不同製作流程機械強度結果圖，相較 N5 系列，AK 系列早期強度較低，因其 7 天時尚未完全硬化，因此強度較低。當 AK 系列養護至 28 天時，固化體已完全硬化，機械強度達 10.5 MPa，符合規範標準。

表 3-17 不同製作流程之固化體表面(28 天)

AK(增加工作性之製程)	C5(降低反應熱之製程)	N5(原始製程)
		

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ，AK 為增加工作性之製程、

C5 為降低反應熱之製程、N5 為原始製程)



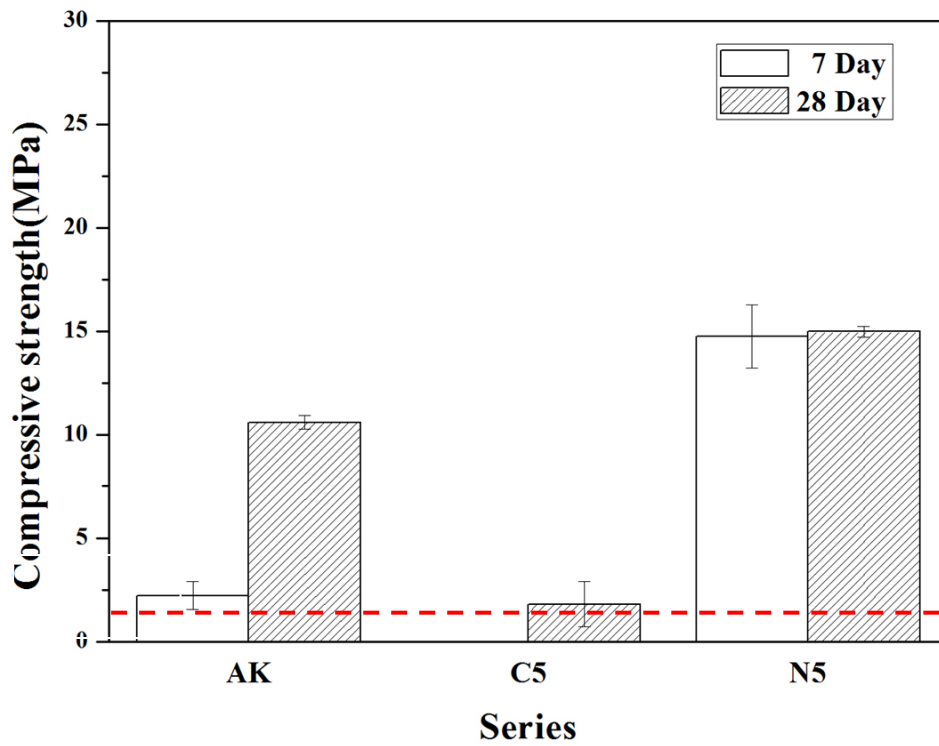


圖 3-12 不同製作流程機械強度比較圖

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

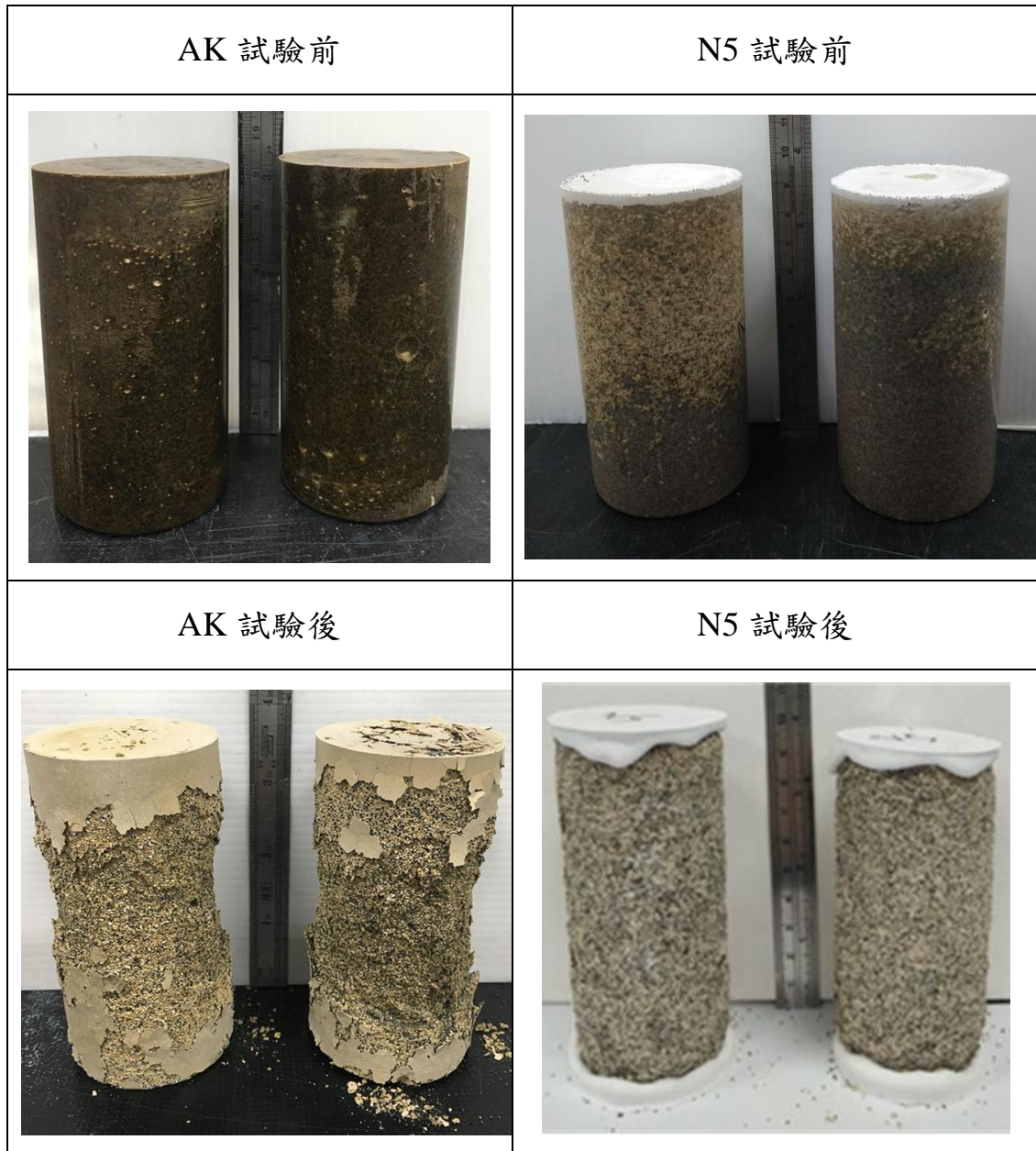
12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ：0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：50， AK 為增加工作性之製

程、C5 為降低反應熱之製程、N5 為原始製程)

### (三)耐候性試驗

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-610 固化體耐候性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之試體進行溫、濕度變化循環模擬實際氣候環境試驗，再觀察其表面變化並進行機械強度測定。表 3-18 為不同製作流程之固化體試驗前後表面，可看出 AK 系列固化體表面經耐候性試驗後剝落稍顯嚴重。從圖 3-13 之機械強度結果圖可以看出，經耐候性試驗後，AK 系列強度仍有 3.3 MPa，符合規範標準。

表 3-18 不同製作流程之固化體耐候性試驗前後固化體表面



(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：  
12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ，AK 為增加工作性之製  
程、N5 為原始製程)

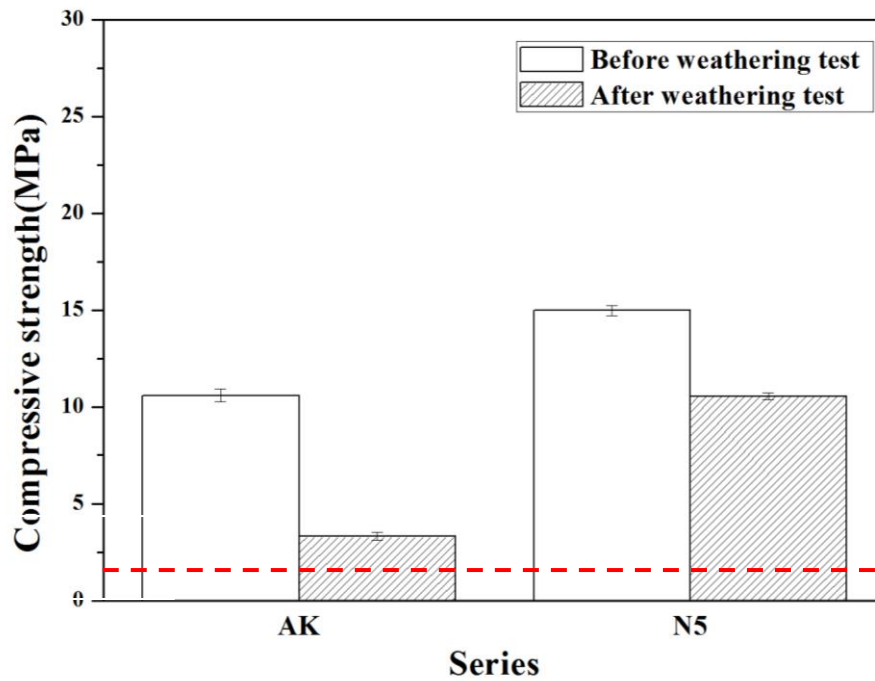


圖 3-13 不同製作流程之固化體耐候性試驗前後機械強度比較

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：  
12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ， AK 為增加工作性之製

程、N5 為原始製程)

#### (四)耐水性試驗

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-510 固化體耐水性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行耐水性試驗，浸泡於水中待 90 天後，取出觀測表面變化及測量機械強度。目前尚在進行試驗。

## (五)小結

1. 從自由水試驗得知，AK 系列(更改製程)固化體並未產生自由水現象，符合規範小於體積 0.5%之要求。
2. AK 系列(更改製程)固化體因硬化時間較長，早期強度較低。養護 28 天後，其強度可達 10.5 MPa，符合規範標準。
3. AK 系列(更改製程)固化體經耐候性試驗後，表面雖有剝落之現象，但其強度仍有 3.3 MPa，符合規範標準。
4. 本試驗為改善先前試驗過程中放熱、白煙、攪拌不均、速凝等問題而更改製程。更改製程後上述問題均有明顯之改善，且自由水、機械強度及耐候性試驗結果符合標準，耐水性試驗尚未完成，結果顯示更改製程為有效之解決辦法。

## 七、添加模擬核種之大型試驗

根據先前實驗結果，AK 系列(增加工作性之製程改善)強度符合標準。故本實驗參照其配比，並添加模擬核種，配置成單一批次 60 L 之大型固化體，模擬實廠固化情形，並灌模至  $\Phi 5 \times 10$  cm 圓柱模，測試其機械強度、耐候性、耐水性及溶出試驗。其配比如表 3-19 所示。圖 3-14 為製作情形。

表 3-19 添加模擬核種之大型試驗實驗配比

試體編號	L/S	W/B	粉體		鹼性溶液 (wt.%) (前處理)	鹼性溶液 (wt.%)	樹脂 含水率 (wt.%)	濕基 樹脂 (wt.%) (乾基)	高錳酸鉀 粉體添加 量(樹脂 wt.%)
			爐石粉 (wt.%)	矽灰石 (wt.%)					
AK(小型 試驗)	1.0	1.0	24	6	21	9	50	40.0 (20.0)	5
AK-60L( 大型試 驗)	1.0	1.0	24	6	21	9	50	40.0 (20.0)	5



圖 3-14 AK-60L 系列(大型試驗)製作情形



### (一)自由水

圖 3-15 及 3-16 為自由水情形，如圖所示，大型固化體及  $\Phi 5 \times 10$  cm 圓柱固化體皆無自由水產生，符合規範標準。



圖 3-15 AK-60L 系列(大型試驗) 5x10 cm 圓柱固化體自由水(28 天)

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ )



圖 3-16 AK-60L 系列(大型試驗)大型固化體之自由水(28 天)

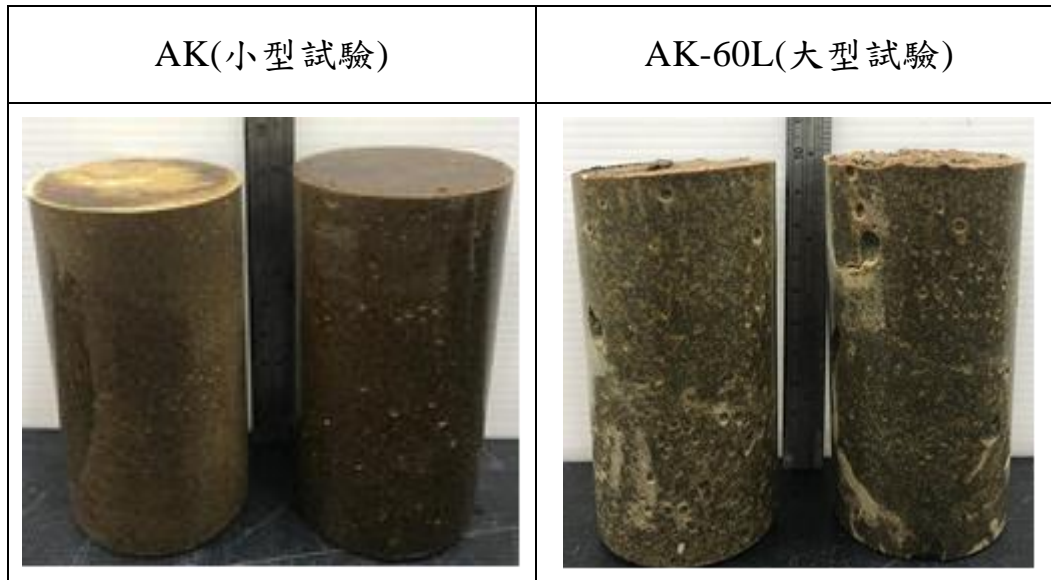
(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ )

## (二)機械強度

表 3-20 為兩系列固化體表面，可發現 AL-60L(大型試驗)固化體表面較多孔洞。圖 3-17 為 AK-60L 系列(大型試驗)固化體剖面圖，可發現有部份粉體未均勻攪拌。圖 3-18 為機械強度結果圖，由於 7 天時固化體尚未硬化，無法進行試驗，改測其 14 天機械強度，強度達 6.8 MPa，其 28 天機械強度為 6.9 MPa，與 AK 系列(小型試驗)做比較，可發現其機械強度皆較低，但仍符合標準。

表 3-20 兩系列固化體表面(28 天)



(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：  
12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} : 0.8$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 : 50$ ，AK 為小型試驗、AK-60L  
為大型試驗)

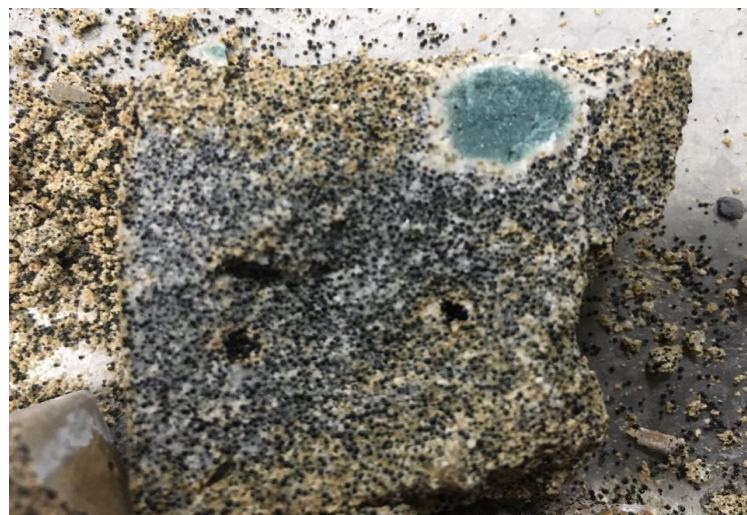


圖 3-17 AK-60L 系列(大型試驗)固化體剖面圖

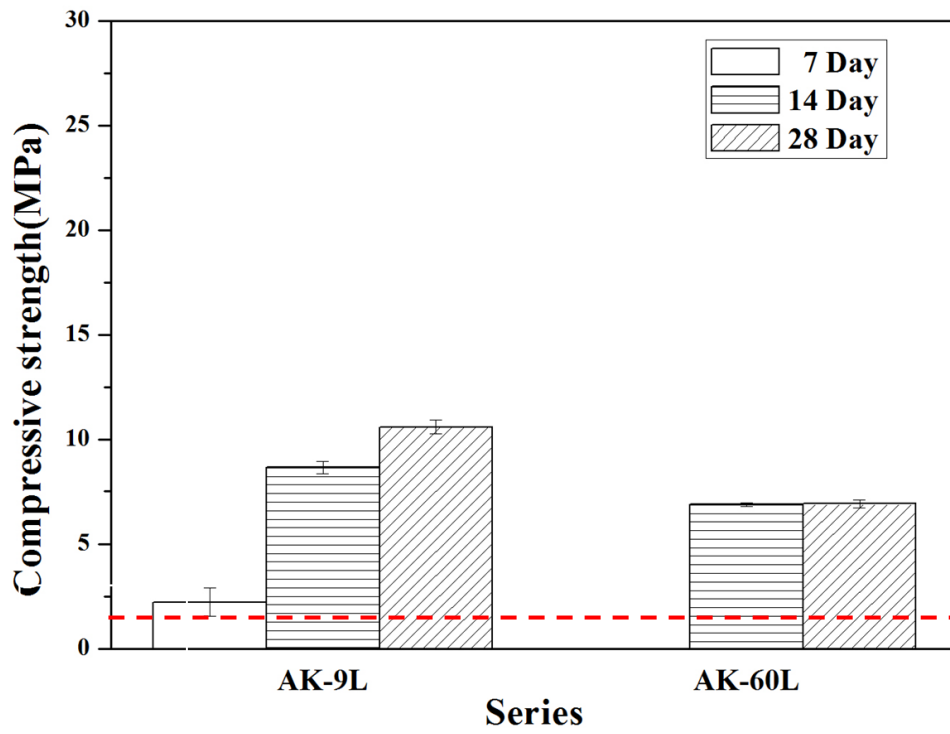


圖 3-18 兩系列機械強度比較圖

(樹脂添加量為 40 wt.%，高錳酸鉀粉體添加量為 5 wt.%，鹼液濃度：

12 M、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  : 0.8、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  : 50，AK 為小型試驗、AK-60L

為大型試驗)

### **(三)耐候性試驗**

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-610 固化體耐候性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之試體進行溫、濕度變化循環模擬實際氣候環境試驗，再觀察其表面變化並進行機械強度測定。目前尚在進行試驗。

### **(四)耐水性試驗**

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-510 固化體耐水性試驗方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行耐水性試驗，浸泡於水中待 90 天後，取出觀測表面變化及測量機械強度。目前尚在進行試驗。

### **(五)溶出試驗**

本試驗是依照規範 FCMA-WFC-310 固化體溶出指數測定方法，將室溫養護 28 天脫模之固化體進行溶出試驗，先以水洗淨固化體，再浸泡於試體表面積 10 倍之去離子水容器中，依規範之時間間隔取樣和更新溶出液，再以整個試驗期間所取樣的樣品，以 ICP-MS 測定其溶出數據，計算出試體的溶出指數(Li)。目前尚在進行試驗。

## (六)小結

1. 從自由水試驗得知，AK-60L 系列(大型試驗)大型固化體與Φ 5x10 cm 圓柱固化體皆未產生自由水現象，符合規範小於體積 0.5%之要求。
2. AK-60L 系列(大型試驗)固化體因 7 天時尚未硬化，無法測量；14 天強度為 6.8 MPa，28 強度為 6.9 MPa，其強度皆較 AK 系列(小型試驗)低，但仍在規範標準內。
3. AK-60L 系列(大型試驗)固化體經耐候性試驗後，固化體表面有剝落之現象，但強度仍有 3.3 MPa，符合規範標準。
4. 本試驗為參考 AK 系列(小型試驗)配比，並添加模擬核種，配置成單一批次 60 L 之大型固化體，模擬實廠固化情形。從結果可得知 AK-60L 系列(大型試驗)固化體並無產生自由水現象，且 28 天強度達 6.9 MPa，符合規範標準，耐候性、耐水性及溶出試驗尚在進行試驗，將持續觀察與測試。

## 八、增容比評估

增容比為評估廢棄物進入貯存設施後，固化處理前後之廢棄物體積比值，以評判其固化效率。增容比為一無因次指標，計算公式如(3-1)。結果如表 3-21 所示。

增容比=固化處理後的廢棄物體積/固化處理前的廢棄物體積

(3-1)

表 3-21 水泥固化體與爐石基無機聚合固化體之增容比比較

項目 \ 固化體類型	現今水泥固化體	爐石基無機聚合固化體 AK 系列
處理前之廢樹脂體積 (cm <sup>3</sup> )	10.61	45.83
乾基樹脂(wt.%)	6.0	20.0
處理後之廢樹脂體積 (cm <sup>3</sup> )	196.17	196.25
增容比	18.49	4.28
每固化一桶脫水樹脂所產生之固化體(桶)	18.49	4.28

計算結果：

若固化一桶鍍鋅鋼桶(55 加侖)之脫水樹脂作為單位：

(55 gallons = 208197.66 cm<sup>3</sup>)

水泥固化體：1 桶×18.49=18.49 桶(固化後產生之體積)

爐石基無機聚合固化體：1 桶×4.28=4.28 桶(固化後產生之體積)



## 肆、結論與建議

### 一、結論

1. 根據前導實驗結果，利用高錳酸鉀粉體作為前處理，可有效降低陽離子型交換樹脂，當添加量為陽離子型交換樹脂之 5 wt.% 後，可完全染黑樹脂使其失效。
2. 根據實驗結果，陽離子型交換樹脂經高錳酸鉀粉體前處理後，製成之固化體可成型，且自由水、機械強度、耐候及耐水性，均符合規範要求。N5 系列(添加 5 wt.% 高錳酸鉀粉體) 固化體其 28 天機械強度可達 14.9 MPa，並未產生自由水，經耐候性試驗後強度可達 10.5 MPa，經耐水性試驗後強度可達 14.2 MPa。
3. 將固化體中陽離子型交換樹脂含量由 40 wt.% 提升至 50 wt.% 後，其 28 天機械強度下降至 4.5 MPa，並未產生自由水，經耐候性試驗後強度可達 1.8 MPa，經耐水性試驗後強度可達 2.9 MPa，均符合規範。
4. 根據先前實驗結果，參照 N5 系列配比至核研所模擬實廠大型試驗。由於拌合過程中產生放熱、白煙、攪拌不均、速凝等問題，因此無法順利配置固化體，須另尋他法解決上述問題。

5. 為解決拌合過程中產生放熱、白煙、攪拌不均、速凝等問題，後續實驗更改製程期望解決上述問題。根據實驗結果，AK 系列(增加工作性之製程改善)固化體其 28 天機械強度可達 10.5 MPa，並未產生自由水，經耐候性後強度仍達 3.3 MPa，皆符合規範要求，後續會持續觀察耐水性試驗之結果。
6. 根據先前實驗結果，本研究團隊配置單一批次 60 L 之大型固化體，並添加模擬核種於樹脂內，測試其機械強度、自由水、耐候性、耐水性及溶出試驗。結果顯示，AK-60L 系列(大型試驗)固化體並無產生自由水現象，28 天強度達 6.9 MPa，符合規範要求，後續將持續觀察及測試耐水性、耐候性及溶出試驗結果。
7. 以無機聚合技術進行離子交換樹脂之固化，經計算增容比，其值為 4.28，相較於水泥固化時，能減少 3/4 之儲存空間。
8. 目前無機聚合固化粒狀樹脂的製程技術 SOP，以第貳章第二節第(七)段添加模擬核種之大型試驗之流程為主，如圖 2-14 所示，將高錳酸鉀粉體與鹼液(前處理)攪拌 2 小時，接著加入樹脂攪拌 2 分鐘，樹脂內銻離子與鋇離子濃度皆為 1000 ppm，之後加入經混拌 1 分鐘之爐石粉與矽灰石攪拌 3 分鐘，最後加入鹼液攪拌 1 分鐘，呈均勻漿體後即可。

## 二、建議

1. 根據試驗結果，為維持固化體之品質，建議未來固化體內陽離子型樹脂含量不宜超過 50 wt.%，並可嘗試提升固化體內陽離子型樹脂含量至 45 wt.%，探討其影響。
2. 本試驗使用之鹼性溶液較不穩定，放置數日便有結晶之風險存在，建議未來可改善其配比。
3. 製程改善後，鹼性溶液與高錳酸鉀粉體配置時，其溶液將成溶膠狀，且有結晶之現象，建議未來可嘗試降低高錳酸鉀粉體之用量，探討其影響。
4. 添加模擬核種之大型試驗之固化體，觀察其剖面圖，可發現有部分粉體並未完全攪拌均勻，建議可提高攪拌時間，使其拌合更為均勻。

## 伍、參考文獻

中國鋼鐵公司，「爐石利用推廣手冊」，2000。

王智正，2003，運用高溫電漿技術模擬核電廠低放射性廢棄物之研究，碩士論文，國立台灣海洋大學，基隆。

行政院原子能委員會，核能電廠低放射性廢棄物產量表，<http://www.aec.gov.tw>，2017。

吳冠龍、鄭大偉、翁祖炘，2007，無機聚合物之特性研究，2007 資源與環境學術研討會，大漢技術學院，96 年 5 月 25 日，台灣花蓮。

周耀中、雲桂春，2004，「放射性廢離子交換樹脂水泥固化與機理探討」，原子能科學技術，第三十八卷，第 133-138 頁。

周敦任，2000，水泥漿體固化低核能廢料較佳化之研究，碩士論文，國防大學中正理工學院軍事工程研究所，桃園。

放射性物料管理局，2011，低放射性廢棄物均勻固化體脂法規精進與測試方法建立。

邱俊萍，2002，利用高爐爐石製成無機聚合材料之研究，碩士論文，國立台北科技大學材料及資源工程系碩士班，台北。

邱仔安，2016，鹼激發膠結材反應機理之研究，碩士論文，國立臺灣科技大學營建工程系，台北。

高瑞廷、黃仁川，2012，「圖表解析 ASTM D2178 顆粒狀離子」，台電核能月刊，第 353 期，第 16-40 頁。

孫金星，1998，「廢樹脂水泥固化研究」，核研季刊，第二十七期，第 35-43 頁。

黃慶村、劉增明、田景光，2006，廢離子交換樹脂的處理方法，中華民國發明專利第 I255277 號。

黃慶村，2005，「放射性廢棄物固化技術」，核能環保人，第一百二十二期。

莊文壽，1993，「放射性廢樹脂之特性」，核研季刊，第一百二十九期，第 85-93 頁。

曹師維，2017，無機聚合技術固化模擬放射性粒離子交換樹脂之研究，碩士論文，國立台北科技大學材料及資源工程系碩士班，台北。

普特樹脂公司，產品介紹，<https://www.purolite.com/product/nrw100>。

潘榕光、張本地，2004，「利用田口式最佳化分析法評量樹脂行低  
階核廢料固化配方」。

鄭大偉，2010，無機聚合技術的發展應用及回顧，礦冶，54 卷，  
第 1 期，第 141-157 頁。

盧忠遠、安金鵬、徐迅、嚴雲，2009，「沸石改性粉煤灰基地聚合  
水泥固化放射性廢物的研究」，中國矽酸鹽學會水泥分會首屆  
學術年會，河南，中國。

鄭子薇，2016，礦物膠囊製程開發及其對 Sr、Cs 離子吸附性質  
之研究，碩士論文，國立成功大學，台北。

魏保范、李潤珊，1995，「反應堆放射性廢樹脂固化的研究」，天  
津師大學報，第十五卷，第三期。

中正嶺學報，第三十二卷，第二期，第 13-22 頁。

Ahmad S., Fatemeh T., Donald G. L., 2003, "Ion exchange catalysis  
in oxidation of organic compounds with  $\text{KMnO}_4$ ", Synthetic  
communications, vol. 33, No. 6, pp. 1057-1065.

Davidovits J., 1999, "Chemistry of Geopolymeric Systems  
Terminology", Proceeding of Geopolymer '99 Second  
International Conference, France, pp. 9-37.

- Fernandez J. A., Macphee D. E., Lachowski E. E. and Palomo A.,** 2005, “Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 346, pp. 185-193.
- Ghattas N. K., Ikladios N. E. and Eskander S. B.,** 1983, “Poly(methyl methacrylate) as incorporation medium for spent ion-exchange resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, pp. 1779-1786.
- IAEA,** 2002, “Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers”, vol. 408.
- Jianlong W. and Zhong W.,** 2015, “Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry”, *Progress in Nuclear Energy*, vol. 78, pp.47-55.
- Khairudin N. W. A., Yasir M. S., Majid A. A., Wahab M. A., Marzukee N., Paulus W., Philip E., Thanalechumy and Irwan M. N.,** 2015, “Immobilization of spent ion exchange resin from puspati triga reactor using fly ash-based geopolymer”, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 19, No. 3, pp. 472-480.
- Kryvenko P., Cao H., Weng L. and Kovalchuk O.,** 2015, “Applicability of alkaliactivated cement for immobilization of lowlevel radioactive waste in ion-exchange resins”, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 1, No.6, pp. 40-45.

- Kook** K. T., Sik S. J. and Kwon P. H. , 2004, “A study on leaching characteristics of bituminized solid form of radioactive waste resin by addition of poly ethylene”, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, vol. 26, pp. 35-39.
- Lafond** E., Cau Dit Coumes C., Gauffinet S., Chartier D., Le Bescop P., Stefan L. and Nonat A., 2015, “Investigation of the swelling behavior of cationic exchange resins saturated with Na<sup>+</sup> ions in a C<sub>3</sub>S paste”, Cement and Concrete Research, vol. 69, pp. 61-71.
- Li** J. F. and Wang J. L., 2006, “Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review”, Journal of Hazardous Materials, vol. 135, pp. 443-448.
- Li** Q., Sun Z. Q., Tao D. J., Xu Y., Li P. M., Cui H. and Zhai, J. P., 2013, “Immobilization of simulated radionuclide <sup>133</sup>Cs<sup>+</sup> by fly ash-based geopolymer”, Journal of Hazardous Materials, vol. 262, pp. 325-331.
- Lichvar** P., Rozloznik M. and Sekely, S., 2013, “Behaviour of aluminosilicate inorganic matrix sial® during and after solidification of radioactive sludge and radioactive spent resins and their mixtures”, International Atomic Energy Agency, Waste Technology Section, Vienna (Austria); [1 CD-ROM].
- Leybros** A., Roubaud A., Guichardon P. and Boutin O., 2012, “Supercritical water oxidation of ion exchange resins in a stirred reactor: Numerical modelling”, Chemical Engineering Science, vol. 69, pp. 170-180.



- Majersky D.**, Sekely S., Zavodska D. and Breza M., 2006, “Application of Inorganic SIAL Matrix and Movable Technology in Solidification of the TRU Sludges and Sludge/Resin Mixtures”, WM’06 Conference, Tucson, AZ.
- Matsuzuru H.**, Kobayashi Y., Dojiri S., Akatsu J. and Moriyama N., 1983, “A comparison of the acid digestion of spent ion exchange resins using  $H_2SO_4-HNO_3$  and  $H_2SO_4-H_2O_2$ ”, Nuclear and chemical waste management, vol. 4, pp. 307-312.
- Park S. C.**, Cho H. R., Lee J. H., Yang H. Y. and Yang O. B., 2014, “A Study on adsorption and desorption behaviors of  $^{14}C$  from a mixed bed.resin”, Nuclear Engineering and Technology, vol. 46, No.6, pp. 847-856.
- Provis J.**, 2009, “Immobilisation of toxic wastes in geopolymers”, Geopolymers, structure, processing, properties and applications. Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, pp. 421-440.
- Rideaux J.**, 1999. The role of ion exchange resins in long-term spent fuel storage, Westinghouse Savannah River Company.
- Robayoa R. A.**, Mejía de Gutiérrez R. and Gordillo M., 2016, “Natural pozzolan-and granulated blast furnace slag-based binary geopolymers”, Mater. Construcc., vol.66, pp. 1-8.
- Sun Q.**, Li J. and Wang J., 2011, “Solidification of borate radioactive resins using sulfoaluminate cement blending with zeolite”, Nuclear Engineering and Design, vol. 241, pp. 5308–5315.

- Wang H.**, Li H. and Yan F., 2005, “Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 268, pp.1-6.
- Wu H.** and Wu T., 2003, “Degradation of radioactive ion-exchange resin using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Journal of the Chinese Institute Chemical Engineers*, vol. 34, pp. 263-274.