

Nghiên cứu đóng rắn chất thải phóng xạ dạng lỏng của nhà máy điện hạt nhân bằng phương pháp xi măng hóa

Nguyễn Bá Tiến^{1,*}, Đoàn Thu Hiền¹, Đỗ Thu Hà², Trần Văn Quy²

¹Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 48 Láng Hạ, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Đóng rắn các chất thải phóng xạ (CTPX) dạng lỏng đậm đặc của nhà máy điện hạt nhân bằng phương pháp xi măng hóa là một công nghệ đơn giản, có hiệu quả và được áp dụng phổ biến tại nhiều nhà máy điện hạt nhân trên thế giới. Trong nghiên cứu này, đã sử dụng xi măng Hoàng Thạch PC 30, có bổ sung Al_2O_3 , SiO_2 và Fe_2O_3 theo tỷ lệ nhất định, để tạo ra loại xi măng đặc biệt dùng cho đóng rắn CTPX. Các ảnh hưởng của tỷ lệ chất thải/xi măng, thành phần của chất thải, tỷ lệ của các chất phụ gia tro bay, bentonit tới độ bền nén (I) và chỉ số rò rỉ phóng xạ (L) của khối chất thải sau khi được đóng rắn đã được đưa ra trong bài báo này. Kết quả cho thấy, khi bổ sung khoảng (% khối lượng): 6 - 10 SiO_2 , 2 - 3 Al_2O_3 và 1 Fe_2O_3 vào xi măng Hoàng Thạch PC 30 (HT), đã tạo được các loại xi măng đặc biệt (HT1 và HT2) có khả năng đóng rắn CTPX từ mẫu giả định, được pha chế theo một số thông số, gần với chất thải đã cô đặc trong thực tế. Trên cơ sở các chỉ số I và L cho thấy, HT1 có khả năng đóng rắn tốt nhất. Khi phối trộn theo tỷ lệ khối lượng chất thải/HT1 trong khoảng từ 4/10 - 6/10, đã thu được sản phẩm sau khi xi măng hóa thỏa mãn các tiêu chuẩn $I > 5$ MPa và $L > 6$. Việc cho thêm các chất phụ gia như tro bay nhà máy nhiệt điện hoặc bentonit, với tỷ lệ từ 10 - 15 (% khối lượng) vào HT1, làm tăng các thông số I và L của sản phẩm xi măng hóa.

Từ khóa: Chất thải phóng xạ, xi măng hóa, bentonit, tro bay.

1. Đặt vấn đề

Xi măng hóa (XMH) là phương pháp đơn giản và hiệu quả để đóng rắn các chất thải phóng xạ (CTPX) dạng lỏng đậm đặc của nhà máy điện hạt nhân (NM ĐHN) [1]. Sản phẩm sau khi XMH có độ bền cơ học, bền nhiệt cao và có khả năng chống rò rỉ tốt. Tuy nhiên, không phải loại xi măng nào cũng có tác dụng đóng rắn CTPX có hàm lượng axit boric cao.

Tại các nước có NM ĐHN, người ta phải đặt hàng sản xuất các loại xi măng đặc biệt để dùng cho mục đích đóng rắn CTPX. Trong điều kiện Việt Nam, trong giai đoạn đầu của chương trình phát triển ĐHN, trong khi chưa có CTPX của NM ĐHN, để tiếp thu và nắm vững các công nghệ xử lý CTPX thiết yếu sẽ trang bị cho các NM ĐHN đầu tiên, đã tiến hành nghiên cứu đóng rắn các mẫu giả CTPX có các thành phần chủ yếu tương ứng với các mẫu thực. Nghiên cứu này nhằm tạo ra loại xi măng đặc biệt có thể đóng rắn CTPX NM ĐHN trên cơ sở bổ

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-4-38353355
Email: batien1955@yahoo.com

sung các oxit sắt, oxit nhôm và oxit silic, theo tỷ lệ nhất định vào xi măng Hoàng Thạch PC 30.

Từ các mẫu giả và xi măng Hoàng Thạch PC 30 ban đầu, các yếu tố thành phần xi măng, tỷ lệ chất thải/xi măng, thành phần chất thải, tỷ lệ phụ gia tro bay và bentonit được bổ sung vào thành phần xi măng đặc biệt, ảnh hưởng tới cường độ bền nén (I) và chỉ số rò rỉ phóng xạ (L) của các sản phẩm XMH đã được nghiên cứu.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Mẫu CTPX: Thông thường nước thải từ các khu vực của NM ĐHN, được thu gom, phân loại theo nguồn gốc và hoạt độ và được cô đặc qua nhiều bước (kết tủa, bay hơi, trao đổi ion,...), nhưng phần lớn được thực hiện bằng cô đặc chân không để thu CTPX đậm đặc có hàm

lượng bo và các muối khác rất cao và thay đổi trong khoảng rất rộng [2-5]. Trong đó hàm lượng bo từ vài chục đến vài trăm g/L, được quan tâm nhất do nó có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình XMH [6-8]. Trên cơ sở nghiên cứu thành phần các CTPX đã cô đặc của các NM ĐHN trên thế giới, đã pha chế hai mẫu CTPX giả định (ký hiệu M1 và M2) với thành phần nêu trong Bảng 1.

Tro bay: Thành phần hóa học của tro bay Nhà máy nhiệt điện Uông Bí được phân tích trên máy phát xạ huỳnh quang tia X (XRF) của hãng XEPOS. Kết quả phân tích được thể hiện trong Bảng 2.

Bentonit: Bentonit có nguồn gốc từ mỏ Nha Mé, Bình Thuận đã qua tinh chế có hàm lượng MMT trên 90%, được phân tích thành phần hóa học trên máy phát xạ huỳnh quang tia X (XRF) của hãng XEPOS. Kết quả phân tích được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 1. Thành phần các mẫu chất thải phóng xạ đậm đặc

Loại mẫu giả	Thành phần (g/L)							pH
	H ₃ BO ₃	K ₂ SO ₄	CaCl ₂	Fe(NO ₃) ₃	NaNO ₃	NaOH	CsCl ₂	
M1	67	30	30	30	30	60	0,01	12,9
M2	100	30	30	30	30	80	0,01	12,9

Bảng 2. Thành phần hóa học của tro bay nhà máy nhiệt điện Uông Bí

Tro bay Uông Bí	Thành phần hóa học (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MKN
	58,5	28,1	6,1	0,8	1,1	0,1	2,6	20 - 45

Bảng 3. Thành phần bentonit Bình Thuận

Bentonit Bình Thuận	Thành phần hóa học (%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
	3,29 - 8,32	65,5 - 76,5	6,71 - 11,81	1,44 - 2,27	0,21 - 0,75	1,05 - 2,13	0,62 - 1,92	1,35 - 2,4	10 - 11,30

Bảng 4. Thành phần hóa học của các mẫu xi măng được nghiên cứu

Loại Xi măng	Thành phần hóa học (%)						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Ti ₂ O
XM Hoàng Thạch PC 30 (HT)	63,20	22,6	3,90	1,90	1,10	2,60	0,70
XM đặc biệt (HT ₁)	50,57	32,9	7,20	2,88	2,29	1,97	0,55
XM đặc biệt (HT ₂)	55,20	28,0	5,65	2,20	1,53	1,25	0,59

Xi măng Hoàng Thạch PC 30 có thành phần hóa học được thể hiện trong Bảng 4.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần xi măng tới hiệu quả xi măng hóa

Từ kinh nghiệm của các nước trên thế giới và tham khảo thành phần xi măng được sử dụng trong đống rắn CTPX NM ĐHN tại Slovakia [5], đã sử dụng xi măng Hoàng Thạch PC 30 và 02 mẫu xi măng đặc biệt, trên cơ sở thay đổi thành phần các ôxít nhôm, ôxít sắt và ôxít silic trong xi măng Hoàng Thạch PC 30. Thành phần cụ thể của 3 loại xi măng này được thể hiện trong Bảng 4.

Thí nghiệm 1: Mẫu chất thải M1 và các mẫu xi măng HT, HT₁ và HT₂ được trộn theo tỷ lệ khối lượng chất thải/xi măng = 5/10. Hỗn hợp được đóng khuôn với kích thước khuôn 50 x 50 x 50 (mm), sau 2 ngày tháo mẫu khỏi khuôn và lựu trong bình giữ ẩm để khối sản phẩm đóng rắn chậm trong khoảng thời gian 28 ngày. Hiệu quả đóng rắn của chất thải M1 với các mẫu xi măng HT, HT₁ và HT₂ được đánh giá thông qua cường độ bền nén (I) và chỉ số rở rỉ phóng xạ (L).

I được xác định theo phương pháp xác định cường độ chịu nén của bê tông nặng (TCVN 3118:1993): Sau khi đóng rắn 28 ngày, sản phẩm được cắt theo kích thước và hình khối nhất định, cho vào khuôn và ép, nếu giá trị I trên 5 Mpa là đạt yêu cầu [9]. L được xác định theo tiêu chuẩn ANSI/ANS.16.1.2003: Mẫu phân tích có hình dạng và kích cỡ đủ nhỏ để hạn chế sự phát xạ trong quá trình kiểm tra, nhưng không làm ảnh hưởng đến tính thuần nhất của mẫu. Mẫu được ngâm trong nước đã khử khoáng theo các điều kiện quy định, sau mỗi khoảng thời gian nhất định, phân tích hàm lượng ¹³⁷Cs phát tán trong dung môi bằng hệ phổ kế gamma sử dụng detector HPGe GEM 15P4 của hãng Ortec, từ đó tính hệ số khuếch tán hiệu dụng và chỉ số L. Độ phát tán đối với ¹³⁷Cs của mẫu phải có L > 6 mới đạt yêu cầu [10].

Trên cơ sở đó lựa chọn mẫu xi măng có chỉ số I và L phù hợp để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

2.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ chất thải/xi măng đến hiệu quả xi măng hóa

Thí nghiệm 2: Tỷ lệ khối lượng chất thải/xi măng thay đổi từ 3/10 – 7/10. Mẫu xi măng đã lựa chọn từ thí nghiệm 1 và chất thải là mẫu M1. Các mẫu sau khi đóng rắn được tháo khỏi khuôn và giữ trong bình giữ ẩm để khối sản phẩm đóng rắn chậm trong khoảng thời gian 28 ngày. Đo I và xác định L của khối chất thải đã đóng rắn, để lựa chọn tỷ lệ khối lượng thích hợp chất thải/xi măng.

2.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng thành phần chất thải đến hiệu quả xi măng hóa

Thí nghiệm 3: Được thực hiện với 2 mẫu chất thải M1 và M2 với mẫu xi măng đã lựa chọn từ thí nghiệm 1, theo tỷ lệ khối lượng chất thải/xi măng = 6/10. So sánh các kết quả của quá trình đóng rắn để đánh giá khả năng XMH.

2.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất phụ gia tro bay và bentonit đến hiệu quả xi măng hóa

Thí nghiệm 4: Các phụ gia tro bay và bentonit được lần lượt bổ sung vào xi măng đã lựa chọn từ thí nghiệm 1, theo các tỷ lệ 10 và 15% khối lượng để được các mẫu xi măng mới sử dụng để đóng rắn chất thải M1 (tỷ lệ khối lượng thích hợp chất thải/XM đã được chọn từ thí nghiệm 2). Kiểm tra các chỉ số I và L của các khối sản phẩm đã đóng rắn sau 28 ngày để đánh giá mức độ ảnh hưởng của tro bay hoặc bentonit tới kết quả XMH.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của thành phần xi măng tới hiệu quả xi măng hóa

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần xi măng tới hiệu quả XMH được nêu trong Bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của thành phần xi măng tới hiệu quả xi măng hóa

TT	Mẫu xi măng	Cường độ bền nén (MPa)	Chỉ số L
1	HT	3,5	5,02
2	HT ₁	7,1	7,06
3	HT ₂	5,7	6,20

Từ số liệu trong Bảng 5 thấy rằng, khi đóng rắn mẫu chất thải M1 bằng xi măng HT, sản phẩm đóng rắn không thỏa mãn tiêu chuẩn về độ bền nén vì $I = 3,5 < 5$ MPa. Xi măng HT₁ có kết quả đóng rắn tốt hơn xi măng HT₂, với các chỉ số I và L tốt nhất là $I = 7,1$ MPa và $L = 7,06$. Do vậy, mẫu xi măng HT₁ sẽ được sử dụng để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

Sử dụng mẫu xi măng đặc biệt HT1 đã lựa chọn được từ thí nghiệm trên, kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng chất thải/XM tới hiệu quả XMH được đưa ra trong Bảng 6.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất thải/xi măng tới hiệu quả xi măng hóa

Từ các kết quả trong Bảng 6 cho thấy, với tỷ lệ khối lượng chất thải/XM $\leq 3,5/10$, hỗn hợp sản phẩm bị khô, không đóng rắn. Khi tăng tỷ lệ khối lượng chất thải/XM từ 4/10 - 6/10, các khối sản phẩm đóng rắn đều đạt yêu cầu, đồng

thời các chỉ số I và L cũng tăng dần. Khi tỷ lệ khối lượng chất thải/XM tăng tới $\geq 6,5/10$, bắt đầu xuất hiện hiện tượng dư thừa chất lỏng, hỗn hợp sản phẩm không thể đóng rắn được. Tỷ lệ khối lượng chất thải/XM thích hợp với mẫu nghiên cứu nằm trong khoảng từ 5/10 - 6/10. Giá trị này cũng phù hợp với các nghiên cứu về XMH CTPX [5-8]. Như vậy, để giảm thiểu lượng sản phẩm XMH, tỷ lệ khối lượng thích hợp chất thải/XM được chọn là 6/10.

3.3. Ảnh hưởng của thành phần chất thải tới hiệu quả xi măng hóa

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần chất thải, khi thay đổi hàm lượng axit boric từ 67 g/L (mẫu M1) lên 100 g/L (mẫu M2) tới hiệu quả XMH bằng xi măng HT₁, được đưa ra trong Bảng 7.


Như vậy, khi tăng hàm lượng axit boric trong chất thải, hiệu quả đóng rắn bị giảm rõ rệt. Theo kết quả nghiên cứu [5], khi hàm lượng axit boric trong chất thải cao, bo sẽ phá hủy quá trình đóng rắn. Để khắc phục tác hại của bo tới quá trình đóng rắn, đã bổ sung CaO vào xi măng. CaO tác dụng với bo theo phản ứng: $2H_3BO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(BO_2)_2 + 4 H_2O$.

Lượng CaO đưa thêm vào được tính theo công thức kinh nghiệm: $n_{Ca(OH)_2} = K \cdot (n_{H_3BO_3}/2)$, trong đó: $n_{H_3BO_3}$ là nồng độ H_3BO_3 (mol/L); K là hệ số hiệu chỉnh. Trong thực tế, lấy $K = 1,1$ [5].

Bảng 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất thải/xi măng tới hiệu quả xi măng hóa

STT	Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ khối lượng CT/XM	Cường độ bền nén (MPa)	Chỉ số rò rỉ L
1	HT ₁ - 0,30	3,0/10	Khô, bề mặt, không đóng rắn	
2	HT ₁ - 0,35	3,5/10	Khô, không đóng rắn	
3	HT ₁ - 0,40	4,0/10	6,5	7,10
4	HT ₁ - 0,45	4,5/10	6,8	7,15
5	HT ₁ - 0,50	5,0/10	7,1	7,20
6	HT ₁ - 0,55	5,5/10	7,3	7,23
7	HT ₁ - 0,60	6,0/10	7,5	7,30
8	HT ₁ - 0,65	6,5/10	Khối mẫu ướt, không đóng rắn	
9	HT ₁ - 0,70	7,0/10	Tạo lớp nước dư trên bề mặt, không đóng rắn	

Bảng 7. Ảnh hưởng của thành phần chất thải tới hiệu quả xi măng hóa

So sánh kết quả đóng rắn	Chất thải M1	Chất thải M2
Nhận xét cảm quan sau 48 giờ	Dễ dàng tách khỏi khuôn, tạo khối có bề mặt tương đối mịn khô	Không tháo được khỏi khuôn
Nhận xét cảm quan sau 1 tuần	Đang trong quá trình đóng rắn	Dễ dàng tách khỏi khuôn, tạo khối có bề mặt tương đối mịn khô nhưng bờ, dễ vỡ
Hình ảnh sau 28 ngày		

Bảng 8. Ảnh hưởng của chất phụ gia tro bay và bentonit tới hiệu quả xi măng hóa

STT	Tên mẫu	Cường độ bền nén (MPa)	Chỉ số rơ rĩ L
1	90% HT ₁ + 10% tro bay	13,4	7,21
2	85% HT ₁ + 15% tro bay	13,5	7,30
3	90% HT ₁ + 10% bentonit	8,1	7,30
4	85% HT ₁ + 15% bentonit	7,4	7,20
5	100% HT ₁	7,5	7,30

3.4. Ảnh hưởng của chất phụ gia tro bay và bentonit tới hiệu quả xi măng hóa

Các mẫu xi măng mới thu được sau khi bổ sung tro bay hoặc bentonit vào xi măng HT₁, được trộn với chất thải M1 theo tỷ lệ khối lượng chất thải/XM = 6/10. Các kết quả nghiên cứu được đưa ra trong Bảng 8.

Từ các kết quả thu được trong Bảng 8 thấy rằng, khi cho thêm chất phụ gia tro bay và bentonit hầu như không làm thay đổi chỉ số L. Điều này có thể giải thích rằng, về lý thuyết, khi thêm bentonit sẽ làm tăng L, nhưng có thể do trong mẫu giả hàm lượng Cs thấp, riêng xi măng cũng đã đủ giữ khá tốt Cs trong khối đóng rắn, cho nên bổ sung bentonit ít thể hiện

tác dụng. Việc thêm tro bay vào đã làm I của khối đóng rắn tăng đáng kể do trong tro bay có thành phần Al₂O₃ và SiO₂ cao có tác dụng làm tăng độ cứng của quá trình đóng rắn.

4. Kết luận

Việc bổ sung Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ vào xi măng Hoàng Thạch PC 30 với tỷ lệ thích hợp có thể dùng để đóng rắn CTPX cô đặc của NM ĐHN. Khi phối trộn chất thải/xi măng HT₁, theo tỷ lệ khối lượng trong khoảng từ 4/10 - 6/10, đã thu được sản phẩm sau khi xi măng hóa thỏa mãn các tiêu chuẩn: I > 5 MPa và L > 6. Việc cho thêm các chất phụ gia như tro bay nhà máy nhiệt điện hoặc bentonit vào xi măng

HT1, với tỷ lệ từ 10 - 15 % khối lượng, sẽ làm tăng các thông số I và L của sản phẩm xi măng hóa.

Quá trình xi măng hóa bị ảnh hưởng rất nhiều bởi thành phần của dung dịch chất thải, tỷ lệ khối lượng của chất thải/xi măng, nên sẽ không có một quy trình cố định để xử lý chung cho tất cả các chất thải lỏng cô đặc của NM ĐHN. Đối với mỗi lô chất thải lỏng, cần phải tiến hành phân tích, kiểm tra thành phần chất thải, đồng thời làm các thí nghiệm nghiên cứu đóng rắn chất thải cụ thể đó, để tìm ra một quy trình cụ thể đối với lô chất thải cần xử lý.

Tài liệu tham khảo

- [1] Syed S, Solid & liquid waste management, Emirates journal for engineering research, 11(2), 2006.
- [2] F.A. Lifanov, M.I. Ojovan, S.V. Stefanovsky, R. Burcl, Feasibility and Expedience to Vitriify NPP Operational Waste, WM'03 Conference, February 23-27, 2003, Tucson, AZ. USA.
- [3] Kravarik K., Stubna M., Pekar A., Kraje T., Zatkulak M., Holicka Z., Slezak M., Final Treatment Center Project for Liquid and Wet Radioactive Waste in Slovakia, WM Symposia, Inc., PO Box 13023, Tucson, AZ, 85732-3023 (United States), 2006.
- [4] E. Michael Blake, Radioactive waste management in Eastern Europe, IAEA BULLETIN, 3/1992
- [5] VUJE Experience with cementation of liquid radioactive waste, Research of solidification of the liquid radioactive waste from the nuclear power plants by cementation, Slovakia, 2015.
- [6] Zoran Drace and Michael Ojovan, IAEA Coordinated Research Project - Cementitious materials for RWM. WM 2012 Feb 26 – Mar 1 Phoenix, AZ.
- [7] IAEA, Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, Vienna, 2001.
- [8] NUKEM Technologies GmbH 2007 1: Cementation of radioactive waste, NUKEM Technologies GmbH, Industriestr, 1363755 Alzenau, Germany.
- [9] TCVN 3118:1993, TCVN 3118:1993, Bê tông nặng - Phương pháp xác định cường độ nén.
- [10] ANSI/ANS.16.1.2003, Americal National Standard Measurment of the Leachability of Solidified of Low-Level Radioactive Waste by a Short-Term Test Procedure.

A Study on Solidification of the Liquid Radioactive Waste from the Nuclear Power Plants by Cementation Method

Nguyen Ba Tien¹, Doan Thu Hien¹, Do Thu Ha², Tran Van Quy²

¹Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 Lang Ha, Hanoi, Vietnam

²VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Abstract: The solidification of the concentrated liquid radioactive waste from the nuclear power plants by cementation method is a simple effective technology and commonly applied in many nuclear power plants in the world. In this study the Hoang Thach PC 30 cement was used with certain ratios of Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 to make a special cement for the solidification of liquid radioactive waste. Effect of the ratio of waste/cement, composition of the waste, the ratio of the fly ash additives, bentonite to compressive strength (I) and radioactive leachability index (L) of the block of waste after cementation were reported. The results showed that supplementing, with the ratio (in wt. %): 6-10 SiO_2 , 2-3 Al_2O_3

and 1 Fe₂O₃ into Hoang Thach PC 30 cement (HT), created the special types of cement (HT1 and HT2) which are capable of solidifying the concentrated radioactive waste sample, which was prepared with some parameters similar to the real concentrated liquid radioactive waste. Based on I and L parameters, HT1 was identified to have the best solidification capacity. When supplementing with the waste/HT1 ratios in the range from 4/10 to 6/10 (wt./wt.), the product after the cementation could satisfy the criteria $I > 5$ MPa and $L > 6$. The adding of additives such as fly ash of thermal power plants or bentonite, at a ratio of 10-15 (in wt. %) into HT1, increases the parameters I and L of the cementation products.

Keywords: Radioactive waste, cementation, bentonite, fly ash.