

NGHIÊN CỨU ỔN ĐỊNH CHẤT THẢI PHÓNG XẠ THỨ CẤP BẰNG GEOPOLYME

Nguyễn Văn Chính, Vương Hữu Anh

Viện Công nghệ xạ hiếm – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

Email: chinhitre@gmail.com

Tóm tắt

Chất thải phóng xạ thứ cấp (tro, bùn, nước thải cô đặc,...) được cố định trong chất rắn nguyên khối có độ phân tán thấp. Geopolyme được tạo ra từ hoạt hóa kiềm chất kết dính nhôm silicat. Trong bài báo này, xỉ tro bay, chất thải của ngành nhiệt điện đốt than được nghiên cứu như một thành phần cơ bản để chế tạo geopolyme ứng dụng để cố định chất thải phóng xạ hoạt độ thấp và trung bình. Độ bền cơ học và sự rò rỉ ion Cs trong môi trường nước cũng được chỉ ra trong báo cáo này.

Từ khóa: xỉ tro bay, geopolyme, cố định, Cs, chất thải phóng xạ thứ cấp.

1. Mở đầu

Chất thải lỏng phóng xạ sinh ra từ hầu hết các quá trình của chu trình nhiên liệu hạt nhân. Chúng cũng được tạo ra từ một số ngành công nghiệp hay các cơ sở nghiên cứu. Hầu hết các chất thải này có thể được phân loại là chất thải hoạt độ thấp (LLW) hay chất thải hoạt độ trung bình (ILW). Theo phân loại của IAEA hai mức LLW là (từ 37 kBq đến 37 MBq và từ 37 MBq đến 3,7 GBq β/γ hoạt hóa/m³) và tất cả ILW (3,7 GBq đến 370 TBq) là bắt buộc phải được xử lý. Trong hầu hết các trường hợp đóng rắn và ổn định là cần thiết trước khi thải bỏ cuối cùng.

Phương pháp cố định hóa được thực hiện bằng cách kết hợp các chất thải trong các chất rắn nguyên khối có độ phân tán thấp. Trong số các chất kết dính tro được sử dụng để cố định chất thải lỏng phóng xạ thì xi măng, bitum và polyme hữu cơ là được sử dụng nhiều nhất. Mặc dù ba vật liệu trên được sử dụng ở các mức độ khác nhau trong ngành công nghiệp hạt nhân, nhưng không đáp ứng được yêu cầu tối ưu các pha. Vì vậy, mở ra hướng nghiên cứu sử dụng các vật liệu mới trong lĩnh vực hạt nhân, gọi là “geopolyme” để cố định LLW và ILW. Geopolyme là các chất kết dính mạng nhôm silicat mở rộng trong không gian ba chiều. Hai đặc điểm quan trọng để sử dụng geopolyme cố định chất thải phóng xạ đó là: Thứ nhất, geopolyme được tạo thành ở nhiệt độ thấp (10 – 100⁰C) để tạo cấu trúc bán tinh thể. Thứ hai, vật liệu tốt hơn xi măng ở các tính chất hóa học và lượng nước chứa bên trong (nhỏ hơn 1% khi gia nhiệt đến 100⁰C). Tuy nhiên, một số đặc tính liên quan đến ứng dụng để cố định các chất thải phóng xạ chưa được nghiên cứu như: tỷ lệ phối trộn vật liệu/ chất thải phóng xạ, độ bền cơ học hay sự rò rỉ nhân phóng xạ ra môi trường nước ra sao? Những câu hỏi đó sẽ được trả lời trong bài báo này.

2. Thực nghiệm và kết quả

2.1. Chuẩn bị nguyên liệu

Các nguyên liệu, phụ gia cần chuẩn bị cho quá trình thực nghiệm:

- Xi tro bay

- Thủy tinh lỏng
- NaOH (khan)
- Nước cất
- Chất thải phóng xạ hoạt độ thấp/ trung bình (mẫu mô phỏng)

Trong đó:

- Xi tro bay là được lấy từ nhà máy nhiệt điện Uông Bí có thành phần như bảng sau:

Bảng 1. Thành phần hóa học của xi tro bay Uông Bí

Thành phần	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O
% khối lượng	57,3	23,5	5,3	0,9	1,2	0,18	1,6	0,8	0,6

Thủy tinh lỏng được sử dụng có thành phần: 26,5% SiO₂, 8,7% Na₂O và 64,7% H₂O. Tỷ lệ SiO₂/Na₂O được điều chỉnh bằng cách bổ sung NaOH sao cho tỷ lệ này dao động từ 1 – 1,6.

- Mẫu chất thải mô phỏng được pha từ muối nitrat của các nguyên tố, được sấy khô từ từ ở 80⁰C để loại bỏ nước, sau đó bunn được sấy ở 100⁰C trong vài ngày.

Bảng 2. Thành phần chất thải phóng xạ cô đặc mô phỏng

oxit	Nồng độ (g/l)
Na ₂ O	73,166
Al ₂ O ₃	0,435
CaO	2,099
Cs ₂ O	0,014
Fe ₂ O ₃	0,543
K ₂ O	0,069
MgO	1,244
ZrO ₂	0,108

2.2. Xác định tỷ lệ tối ưu các nguyên liệu tổng hợp geopolyme

Các bước tiến hành chế tạo geopolyme:

- Đổ từ từ một lượng thủy tinh lỏng vào xi tro bay và trộn đều
- Hòa tan NaOH khan vào nước, khuấy nhẹ cho tan hết
- Thêm từ từ dung dịch NaOH vào hỗn hợp (thủy tinh lỏng + xi tro bay) và trộn đều cho đến khi hỗn hợp có dạng quánh, dẻo thì cho vào khuôn 50x50x50 mm;
- Để mẫu ổn định và đóng rắn trong khuôn ở nhiệt độ phòng sau 48 giờ thì tháo mẫu ra khỏi khuôn;
- Sau 28 ngày bảo quản mẫu trong điều kiện nhiệt độ phòng tiến hành phân tích độ bền nén của các mẫu thí nghiệm (TCVN 3118:1993).

2.2.1. Khảo sát lựa chọn lượng xỉ tro bay tối ưu trong geopolyme

Tiến hành thử nghiệm theo các bước trên với lượng xỉ tro bay thay đổi như trong bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ tro bay đến độ bền nén geopolyme

STT	Mẫu	Xỉ tro bay (g)	% xỉ tro bay trong mẫu	Thủy tinh lỏng (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	Hiện trạng mẫu sau 48 giờ	Kết quả phân tích cường độ nén sau 28 ngày (MPa)
1	M1	150	66,7	45	10	20	Mẫu chưa rắn, độ ẩm cao	-
2	M2	180	70,6	45	10	20	Đóng rắn tốt	19,1
3	M3	200	72,7	45	10	20	Đóng rắn tốt, bề mặt mẫu mịn	25,0
4	M4	220	74,6	45	10	20	Đóng rắn tốt	22,3
5	M5	250	76,9	45	10	20	Mẫu khô	-

Từ kết quả trên cho thấy, khi tăng hàm lượng xỉ tro bay thì độ bền nén của mẫu geopolyme cũng tăng lên. Tuy nhiên, khi hàm lượng xỉ tro bay quá cao thì mẫu geopolyme không thể kết dính hoàn toàn tạo thành 1 khối bền vững. Do đó, ta chọn hàm lượng xỉ tro bay trong mẫu geopolyme là 200 g (hay 72,7%) để tiến hành khảo sát lựa chọn tỷ lệ tối ưu thủy tinh lỏng/NaOH.

2.2.2. Khảo sát lựa chọn tỷ lệ tối ưu thủy tinh lỏng/NaOH

Cố định lượng xỉ tro bay trong mẫu là 200g, thay đổi tỷ lệ thủy tinh lỏng/NaOH như bảng sau để tìm tỷ lệ tối ưu trong chế tạo geopolyme

Bảng 4. Ảnh hưởng tỷ lệ thủy tinh lỏng/NaOH đến độ bền nén geopolyme

STT	Mẫu	Xỉ tro bay (g)	Thủy tinh lỏng (g)	NaOH (g)	Tỷ lệ khối lượng TTL/NaOH	H ₂ O (g)	Hiện trạng mẫu sau 48 giờ	Kết quả phân tích cường độ nén sau 28 ngày (MPa)
1	M6	200	24	8	3	20	Mẫu khô	-
2	M7	200	32	8	4	20	Mẫu kết khối	15,7
3	M8	200	50	10	5	20	Đóng rắn tốt	24,4
4	M9	200	60	10	6	20	Mẫu bị nhão, chưa đóng rắn	-
5	M10	200	70	10	7	20	Mẫu bị nhão, chưa đóng rắn	-

Từ kết quả trên cho thấy, tỷ lệ thủy tinh lỏng/NaOH phù hợp để tạo geopolymer có độ bền nén cao nhất là thủy tinh lỏng/NaOH = 5. Có được tỷ lệ này tiếp tục tiến hành khảo sát xác định lượng nước cần bổ sung tối ưu cho quá trình chế tạo geopolymer.

2.2.3. Khảo sát lựa chọn lượng nước bổ sung trong quá trình chế tạo geopolymer

Tiến hành thử nghiệm với mẫu có lượng xỉ tro bay, hàm lượng và tỷ lệ thủy tinh lỏng/NaOH cố định đã xác định ở trên. Thay đổi lượng nước cần bổ sung vào quá trình chế tạo geopolymer.

Bảng 5. Ảnh hưởng của lượng nước bổ sung đến độ bền nén geopolymer

STT	Mẫu	Xỉ tro bay (g)	Thủy tinh lỏng (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	% lượng nước trong mẫu	Hiện trạng mẫu sau 48 giờ	Kết quả phân tích cường độ nén sau 28 ngày (MPa)
1	M11	200	50	10	12	4,4	Mẫu kết khối có độ rắn tương đối	21,7
2	M12	200	50	10	15	5,4	Đóng rắn tốt	23,0
3	M13	200	50	10	18	6,5	Đóng rắn tốt, bề mặt mẫu mịn	24,4
4	M14	200	50	10	21	7,5	Mẫu dẻo, chưa đóng rắn	-
5	M15	200	50	10	24	8,5	Mẫu dẻo, chưa đóng rắn	-

Dựa vào độ bền nén của mẫu geopolymer có thể thấy, mẫu M13 với lượng nước 6,5% có độ bền nén cao nhất 24,4 MPa, khi tăng lượng nước thêm sẽ làm cho mẫu bị dẻo, khó kết dính tạo khối rắn bền vững.

Kết luận: Từ các khảo sát trên, chúng ta đã tìm được công thức chế tạo vật liệu geopolymer có độ bền nén cao nhất từ xỉ tro bay và thủy tinh lỏng như sau: 71,9% xỉ tro bay + 18% thủy tinh lỏng + 3,6% NaOH + 6,5% H₂O.

2.3. Khảo sát lựa chọn tỷ lệ nạp chất thải phóng xạ thích hợp

Để khảo sát tỷ lệ nạp chất thải phóng xạ thích hợp vào quá trình chế tạo geopolymer, tiến hành bổ sung chất thải với các tỷ lệ khác nhau vào quá trình chế tạo geopolymer theo công thức đã được xác định ở trên.

Geopolymer và chất thải phóng xạ được trộn đều sau đó đóng vào khuôn 50x50x50 mm, để ổn định ở nhiệt độ phòng sau 48 giờ thì tháo khuôn. Lưu giữ mẫu sau 28 ngày, phân tích cường độ bền nén và độ rò rỉ nhân phóng xạ Cs ra môi trường nước.

Bảng 6. Khảo sát tỷ lệ nạp thải

STT	Mẫu	Xi tro bay (g)	Thủy tinh lỏng (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)	Chất thải phóng xạ (g)	Tỷ lệ chất thải p.xạ/geo (%)	Hiện trạng mẫu sau 48 giờ	Kết quả phân tích cường độ nén sau 28 ngày (MPa)
1	M16	200	50	10	18	8	2,9	Đóng rắn tốt	17,0
2	M17	200	50	10	18	14	5,0	Đóng rắn tốt	15,0
3	M18	200	50	10	18	20	7,1	Mẫu kết khối có độ rắn tương đối	12,6
4	M19	200	50	10	18	25	9,0	Mẫu kết khối	6,2
5	M20	200	50	10	18	30	10,8	Mẫu kết khối	4,5

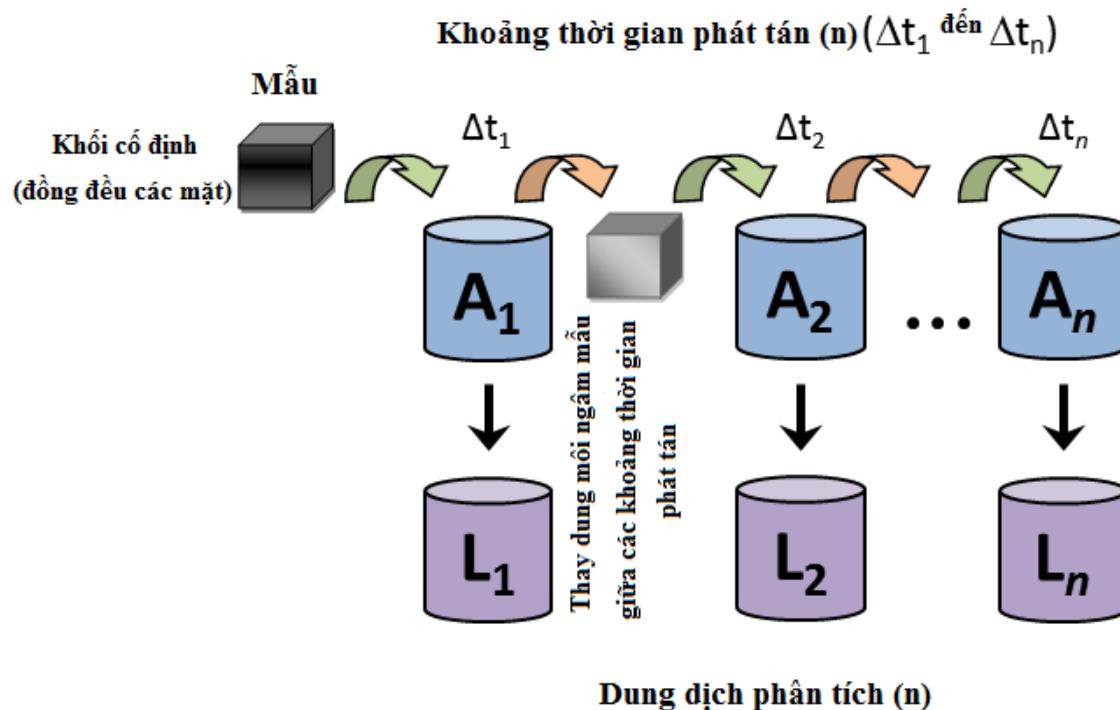
Bảng kết quả cho thấy, 4 mẫu M16, M17, M18 và M19 có độ bền nén phù hợp cho việc ổn định chất thải (> 5 MPa), tuy nhiên nếu xét về tính kinh tế, kỹ thuật thì có thể thấy mẫu M19 có ưu thế hơn so với mẫu M16, M17 và M18, tuy mẫu M19 có độ bền nén thấp hơn nhưng nó có thể đóng rắn được lượng chất thải nhiều hơn với cùng một lượng các nguyên liệu cho quá trình chế tạo geopolymer, đáp ứng được tính hiệu quả kinh tế của phương pháp.

Chọn 3 mẫu M17, M18, M19 tiến hành khảo sát khả năng rò rỉ ion Cs ra môi trường nước.

2.4. Thí nghiệm khảo sát độ rò rỉ nhân phóng xạ

Thí nghiệm khảo sát khả năng rò rỉ nhân phóng xạ từ trong geopolymer ra môi trường được thực hiện trong môi trường nước cất trong các khoảng thời gian 15 ngày và 30 ngày. Trước khi bắt đầu thí nghiệm, các mẫu được cân, đo kích thước và rửa trong nước cất 15s. (tiêu chuẩn quốc gia Mỹ ANSI/ANS-16.1-2013)

Tất cả các thí nghiệm tiến hành ở nhiệt độ phòng. Sau những khoảng thời gian nhất định, mẫu nước ngâm được lấy phân tích để xác định rò rỉ. các mẫu nước rò rỉ được phân tích bằng phương pháp ICP-MS.



Hình 1. Mô hình quá trình kiểm tra rò rỉ nhân phóng xạ trong nước

Các thông số của thí nghiệm xác định độ rò rỉ nhân phóng xạ Cs được cho trong bảng sau:

Bảng 7. Khảo sát sự rò rỉ nhân phóng xạ Cs trong khối geopolymer ra môi trường

Mẫu	Khối lượng (g)	Dung dịch hòa tách	Nhiệt độ hòa tách ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian hòa tách (ngày)	Ghi chú
M17	219,98	Nước cất	Thường	15	Không phát hiện Cs
M17	219,98	Nước cất	Thường	30	Không phát hiện Cs
M18	219,72	Nước cất	Thường	15	Không phát hiện Cs
M18	219,72	Nước cất	Thường	30	Không phát hiện Cs
M19	219,58	Nước cất	Thường	15	Không phát hiện Cs
M19	219,58	Nước cất	Thường	30	Không phát hiện Cs

Trong cả 3 mẫu M17, M18 và M19 đều không phát hiện thấy Cs trong dung dịch nước ngâm. Điều đó chứng tỏ với thời gian ngâm như trên chưa phát hiện được Cs thoát ra khỏi khối geopolymer. Có thể kết luận rằng khối geopolymer đã cố định tốt chất thải phóng xạ có chứa Cs. Cần phải có thời gian nghiên cứu khả năng rò rỉ lâu hơn để có được kết luận chính xác hơn.

3. Kết luận

Từ những nghiên cứu kể trên có thể thấy, việc nghiên cứu ứng dụng geopolyme để cố định các chất thải phóng xạ là có hiệu quả cao, cụ thể:

- Geopolyme chế tạo từ xỉ tro bay và thủy tinh lỏng có khả năng ổn định tốt Cs và ngăn không cho ion Cs phát tán ra môi trường theo thời gian;
- Geopolyme làm từ xỉ tro bay có độ bền cơ học cao (phù hợp để ổn định chất thải phóng xạ).

Từ đó có thể thấy, nghiên cứu ứng dụng geopolyme trong việc cô lập và ổn định chất thải phóng xạ là một hướng nghiên cứu rất có triển vọng. Các kết quả chúng tôi đưa ra đã cung cấp một thông tin tham khảo cơ bản trong lĩnh vực ứng dụng geopolyme để ổn định ion Cs và quan trọng hơn nó cung cấp một gợi ý cho các ứng dụng vật liệu để ổn định chất thải phóng xạ cho nhà máy điện hạt nhân.

Tài liệu tham khảo

1. Joseph Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edition, July 2011, published by Institut Géopolymère, 16 rue Galilée, F-02100 Saint-Quentin, France, Web: www.geopolymer.org
2. M.Y. Khalil, E. Merz, *Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymer*, Journal of Nuclear Materials 211 (1994) 141-148
3. J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*, Applied Geochemistry 17 (2002) 1143–1148
4. Nguyễn Văn Hoan, Luận văn thạc sỹ kỹ thuật, *Nghiên cứu chế tạo chất kết dính geopolyme*, Đại học Bách khoa Hà Nội, 2013
5. Qin Li Zengqing, Sun Dejing Tao, Yan Xu Peiming, *Immobilization of Simulated Radionuclide ¹³³Cs by Fly Ash-Based Geopolymer*, Journal of Hazardous Materials, Accepted date 16-8-2013

STUDY ON IMMOBILIZATION OF SECONDARY RADIOACTIVE WASTE IN GEOPOLYMER

Abstract

Secondary radioactive waste (ash, sludge or concentrated waste water, ...) are immobilized in monolithic solids of low dispersibility. Alkali-activated aluminosilicate binders, as known as geopolymers. In this report, fly ash, a waste product of the coal thermal power, was investigated as a basic ingredient of geopolymer, which could possible application in immobilization of low and intermediate-level wastes. Mechanical strength and leaching tests of Cs in water was showed in this report.

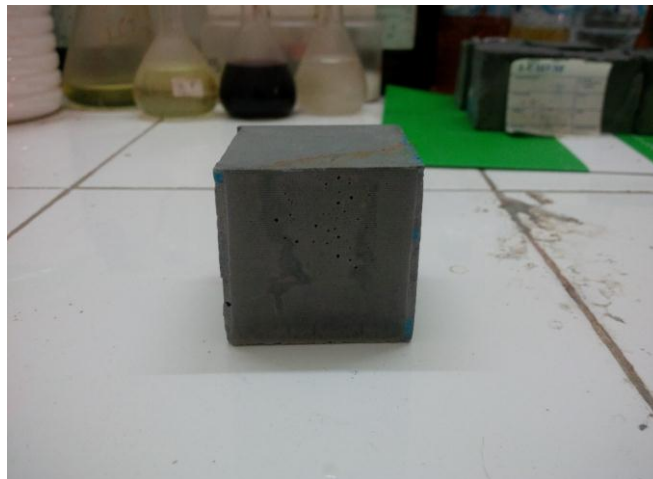
Key words: fly ash, geopolymer, immobilization, Cs, secondary radioactive waste.

Phụ lục

- Mẫu geopolyme được đóng khuôn



- Mẫu geopolyme sau 28 ngày đóng rắn



- Máy đo cường độ bền nén



- Một số thông số của máy:
 - + Lực tải lớn nhất: 3000 kN
 - + Dải lực tải thử được: 2% - 100%
 - + Độ chính xác đo lực tải: $\pm 1\%$ giá trị lực hiển thị
 - + Nguồn điện: 440V $\pm 10\%$, điện 3 pha, $f = 50\text{Hz}$