

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XI MĂNG HÓA Bùn THẢI PHÓNG XẠ TRONG QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN QUẶNG URANI

CN. Nguyễn An Thái

Viện Công nghệ Xạ hiếm (ITRRE)

Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam (VAEI)

Email: adaat2009@gmail.com

TÓM TẮT: Trong đề tài này, bùn thải phóng xạ sẽ được cố định hóa bằng một số loại xi măng khác nhau nhằm tìm ra loại xi măng thích hợp nhất nhằm xử lý bùn thải phát sinh từ quá trình hòa tách urani. Nghiên cứu sẽ được tiến hành trên một số phương diện như khả năng bắt giữ nhân phóng xạ, giá thành và mức độ phổ biến của loại xi măng. Nhóm nghiên cứu cũng đồng thời tiến hành thí nghiệm trên một số phụ gia có thể thêm vào hỗn hợp xi măng hóa để cải thiện tính chất hóa học và vật lý của đối tượng. Mỗi mẫu thử sẽ được tiến hành nghiên cứu khả năng rò rỉ các nhân phóng xạ theo tiêu chuẩn ANSI/ANS-16.1-1986 và độ bền chịu nén theo TCVN 3118:1993. Kết quả cho thấy xi măng Portland PCB-30 là loại xi măng phù hợp nhất trong việc rắn hóa bùn và các chất phụ gia như bentonite và nhựa epoxy sẽ cải thiện cả độ bền vật lý và độ bền hóa học của khối xi măng chứa thải.

ABSTRACT: One of the cheapest and most effective methods when we have to immobile large quantity of radioactive sludge is cementation. Radioactive sludge was immobile by several types of cement to find out which type is most suitable for treating radioactive sludge come out from uranium milling. The study will take on some aspect, such as capability of immobilizing radioactive nuclei, compressive strength price, availability on market. We also study on some additive can add to cementation mixture to improve its physical and chemical behavior. Each specimen is measure in leaching capability by ANSI/ANS-16.1-1986 standard and compress durability by TCVN 3118:1993 standard. As a result, it show that Portland cement is most suitable for radioactive sludge solidification and adding bentonite and epoxy resin will enhance both physical and leaching prevent ability of cementation mixture.

Keyword: cementation, immobilization, radioactive waste sludge

MỞ ĐẦU

Khi chúng ta tiến hành các hoạt động nghiên cứu trên các loại vật liệu phóng xạ như nguồn, các hóa chất chứa urani, các khoáng đất hiếm hay actinoid, sẽ sản sinh ra chất thải phóng xạ hoạt độ thấp dạng lỏng. Sau quá trình tiền xử lý như bay hơi, trao đổi ion, hấp thụ... sản phẩm sinh ra từ lượng chất thải lỏng hoạt độ thấp này sẽ có dạng bùn. Phương pháp rẻ tiền và hiệu quả nhất để xử lý lượng lớn bùn này là phương pháp xi măng hóa.

Xi măng hóa cũng là phương pháp đã được thế giới nghiên cứu và áp dụng để xử lý chất thải phóng xạ từ những ngày đầu của công nghiệp hạt nhân. Tuy nhiên, tại Việt Nam, phương pháp này vẫn còn đề ngỏ nhiều hướng nghiên cứu như sự khác biệt về hiệu quả xử lý của các chủng loại xi măng và ảnh hưởng của một số chất phụ gia.

Trong nghiên cứu này, bùn thải phóng xạ sẽ được xi măng hóa bằng một số loại xi măng để tìm ra loại nào thích hợp nhất cho xử lý bùn thải phóng xạ từ các hoạt động phòng thí nghiệm liên quan đến quá trình chế biến quặng urani dựa trên nhiều yếu tố như khả năng ổn định hóa chất thải phóng xạ, giá thành hay độ phổ biến trên thị trường. Ngoài ra, nghiên cứu cũng được tiến hành nhằm tìm ra một số chất phụ gia thích hợp để thêm vào hỗn hợp xi măng hóa nhằm cải thiện tính chất lý hóa của hỗn hợp. Mỗi mẫu xi măng hóa sẽ được đo khả năng rò rỉ theo tiêu chuẩn ANSI/ANS-16.1-1986 và sức chịu nén theo tiêu chuẩn TCVN 3118:1993.

Các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy xi măng Portland là loại xi măng thích hợp nhất dành cho ổn định hóa chất thải phóng xạ và việc thêm bentonite hay nhựa epoxy vào hỗn hợp giúp làm tăng cả tính bền vật lý và khả năng chống rò rỉ của khối xi măng hóa. Từ đó, đề tài cũng đề xuất một quy trình xử lý bùn thải phóng xạ từ quá trình chế biến quặng urani bằng phương pháp xi măng hóa.

II. Thực nghiệm

1. Kiểm tra ảnh hưởng của tỉ lệ bã thải với xi măng.

Bùn thải phóng xạ thu được bằng cách trung hòa nước thải thu được từ quá trình hòa tách quặng urani của Trung tâm chế biến quặng bằng NaOH. Bùn thải có chứa xấp xỉ 70% nước theo khối lượng và toàn bộ nhân phóng xạ trong nước thải.

Loại xi măng được sử dụng trong thí nghiệm là xi măng Portland hỗn hợp PCB-30. Tỉ lệ xi măng trong bùn thải là từ 35 – 60%. Hỗn hợp xi măng và bùn thải sẽ được đóng rắn trong khuôn hình trụ có chiều dài 10 cm và đường kính 2 cm trong thời gian 72 giờ.

2. Thử nghiệm xi măng hóa với nhiều loại xi măng khác nhau

Nhằm tìm ra loại xi măng thích hợp nhất, các thử nghiệm đã được tiến hành với 4 loại xi măng khác nhau trên thị trường bao gồm: PCB-30, PCB-40, PCW-30, PCSr-30

a, Kiểm tra độ bền chịu nén

Các thử nghiệm được tiến hành với tỉ lệ xi măng : bùn thải tương ứng là 40% : 60%. Hỗn hợp xi măng hóa được đóng thành các khối hình lập phương có kích thước 5 x 5 x 5 cm đúng theo yêu cầu để tiến hành kiểm tra độ bền chịu lực theo tiêu chuẩn TCVN 3118:1993 tại Phòng thí nghiệm Địa kỹ thuật và Môi trường - LAS XD 737.

b, Kiểm tra mức độ hòa tách các nhân phóng xạ ra môi trường

Theo các yêu cầu của tiêu chuẩn ANSI/ANS-16.1-1986 và điều kiện thực tế thí nghiệm, mẫu xi măng hóa được chế tạo theo hình trụ có kích thước chiều dài 10 cm và đường kính 2 cm. Trước khi tiến hành ngâm chiết, mẫu sẽ được đóng rắn trong 72 giờ.

Các khối xi măng hóa sẽ được treo bằng dây mảnh trong xô nhựa đựng nước có dung tích 10l với kích cỡ đường kính x chiều cao bằng 30 x 30 cm. Bằng cách này, thí nghiệm đảm bảo được ba yêu cầu của tiêu chuẩn ANSI/ANS-16.1-1986 đưa ra như: Thỏa mãn có nhiều hơn 98% bề mặt của khối xi măng hóa tiếp xúc với dung dịch; lượng nước ít nhất bằng 10 lần diện tích bề mặt của khối xi măng hóa (> 690,8 ml) và bề mặt của khối xi măng ít nhất cách thành bình ngâm một khoảng cách bằng 10 cm. Do yêu cầu về thời gian, thí nghiệm được tiến hành theo chu trình rút gọn của tiêu chuẩn ANSI/ANS-16.1-1986. Các mẫu nước ngâm chiết sẽ được lấy theo các mốc thời gian: 2, 7, 24, 48, 72, 96 và 120 giờ sau khi bắt đầu tiến hành ngâm.

Ngoài ra, để lập phương trình tính tốc độ rò rỉ của từng nhân phóng xạ và các kim loại nặng trong khối xi măng hóa, các mẫu thử nghiệm cũng được tiến hành ngâm chiết trong thể

tích chính xác 5 l nước cất. Mẫu sẽ được lấy sau 3, 6, 9, 12 ngày và phân tích ICP/MS thành phần các kim loại như Pb, Hg, U, Th.

c. Thử nghiệm xi măng hóa với phụ gia bentonite và epoxy

Bentonite và epoxy được thêm vào hỗn hợp xi măng hóa với các thành phần khác nhau và quy trình đóng rắn khác nhau để thử nghiệm ảnh hưởng của chúng đối với quá trình xi măng hóa chất thải phóng xạ.

Thí nghiệm được tiến hành với mẫu đóng rắn có chứa 60% bùn thải phóng xạ. Xi măng chiếm 40% trong mẫu đóng rắn sẽ được thay thế một phần bằng các chất phụ gia. Thành phần bentonite (đã tuyền, dưới dạng bột mịn) sẽ được thay đổi ở mức 5, 7,5 tới 10% và thành phần epoxy sẽ ở mức 2, 3 tới 6% theo khối lượng. Ngoài ra, trong quy trình thí nghiệm còn thử nghiệm epoxy với vai trò lớp bọc của khối xi măng hóa. Các quy trình kiểm tra khả năng chống hòa tách các nhân phóng xạ, ion kim loại nặng và độ bền chịu nén tương tự như các phần trước.

III. Kết quả thí nghiệm và thảo luận

1. Thành phần hóa học của thải lỏng và tính chất bùn thải phóng xạ.

Thải lỏng phóng xạ từ quá trình hòa tách quặng urani có tính axit rất cao ($\text{pH} = 1,89$), nó cũng chứa nhiều nhân phóng xạ như U, Th, Ra và ion kim loại nặng độc hại khác. Ngoài hàm lượng Al và Fe rất cao (4-5g/l), trong thải lỏng cũng chứa hàm lượng lớn ion kim loại nặng như Pb, Hg, Cu... và cả những ion phi kim độc hại như As với hàm lượng vượt xa quy chuẩn Việt Nam về nước thải công nghiệp QCVN 24: 2009. Ngoài ra, cường độ bức xạ của thải lỏng cũng ở mức rất cao : 145 Bq/l (số với QCVN 24: 2009 chỉ cho phép 2Bq/l).

Sau khi trung hòa bằng NaOH tới $\text{pH} = 9$, thải lỏng sẽ chuyển thành bùn. Trong bùn thải, nước chiếm đến 70% và các nhân phóng xạ cũng như ion kim loại nặng bị giữ lại hoàn toàn. Cũng bởi vì hàm lượng nước lớn trong bùn, quá trình xi măng hóa sẽ không phải sử dụng thêm nước.

2. Ảnh hưởng của tỉ lệ xi măng đến khối xi măng chứa thải

2.1. Ảnh hưởng đến tính bền cơ học.

Sau 72 giờ đóng rắn, chỉ có 5 mẫu thí nghiệm có chứa hàm lượng xi măng Portland từ 40 – 60% là có thể đóng rắn thành khối rắn chắc. Mẫu chứa 35% xi măng là 65% bùn thải không thể đóng rắn.

2.2. Khả năng phát tán nhân phóng xạ của khối xi măng chứa thải

Xi măng Portland và bùn thải được trộn với nhau theo các tỉ lệ 40:60, 50:50 và 60:40. Hỗn hợp này sẽ được đóng rắn trong 72 giờ với khuôn hình trụ có đường kính 2 cm và chiều dài 10 cm. Sau quá trình đóng rắn, mẫu xi măng sẽ được ngâm trong 5 lít nước khử khoáng (nước cất 1 lần). Mẫu sẽ được treo bằng dây mảnh để tối ưu diện tích tiếp xúc với nước. Sau 9 ngày, mẫu nước sẽ được lấy và đo đạc chỉ tiêu kim loại nặng bằng phương pháp ICP/MS.

Kết quả cho thấy hàm lượng các kim loại nặng như Pb, Hg đều đạt tiêu chuẩn nước thải công nghiệp của Việt Nam TCVN 5945:2005. Nếu không kể đến U thì mẫu ngâm chiết có chứa 40% xi măng cho thấy khả năng chống rò rỉ các nhân phóng xạ và ion kim loại không hề thua kém các mẫu có chứa tỉ lệ xi măng lớn hơn.

Kết quả cũng cho thấy tỉ lệ rò rỉ của tất cả các ion đều nhỏ hơn 0,1% và tốc độ hòa tách các nhân phóng xạ đều nhỏ hơn 10-9 g/cm²/ngày. Do đó, có thể thấy xi măng Portland là vật liệu thích hợp để cố định hóa nhân phóng xạ.

3. Ảnh hưởng của chủng loại xi măng đến khối xi măng chứa thải

3.1. Ảnh hưởng đến độ bền chịu nén

Xi măng sẽ được trộn với bùn thải theo tỉ lệ 40:60, sau đó đóng vào khuôn hình lập phương có kích thước 50 x 50 x 50 mm (là loại khuôn đã được quy định để đo đạc theo TCVN 3118:1993).. Sau 72 giờ đóng rắn, mẫu sẽ được chuyển đi để thử nghiệm sức bền chịu nén. Kết quả như sau:

Mẫu	ML1	ML2	ML3	ML4
Loại xi măng	PCB-30	PCB-40	PCW-30	PCSR30
Độ bền chịu nén (MPa)	6,2	6,8	5,7	5,9

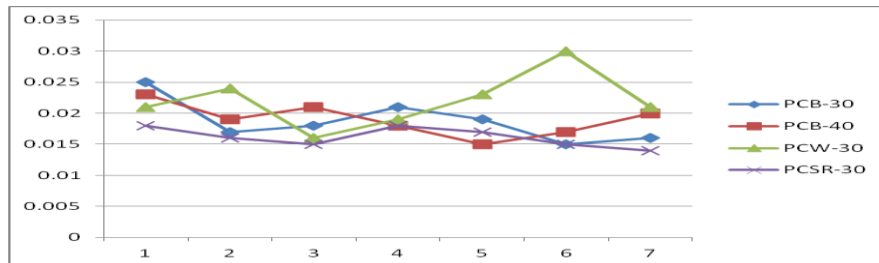
Độ bền chịu nén của mẫu thấp hơn khá nhiều so với bê tông được trộn bằng xi măng khi không có bùn (12-18 Mpa) do độ pH cao của bùn và tỉ lệ xi măng khá nhỏ trong hỗn hợp (40%). Tuy nhiên, sau 72 giờ, các khối xi măng chứa thải cũng đạt tiêu chuẩn của Liên bang Nga về độ bền chịu nén của khối xi măng hóa (> 5Mpa), do đó, tất cả các loại xi măng trên đều phù hợp để sử dụng vào việc cố định hóa bùn thải phóng xạ.

Từ kết quả có thể thấy xi măng PCB-40 cho kết quả độ bền nén cao nhất (6.8 Mpa), tiếp sau là xi măng PCB-30. Các loại xi măng như PCW hay PCSr đều không cho thấy bất kỳ ưu thế gì về tính chất này.

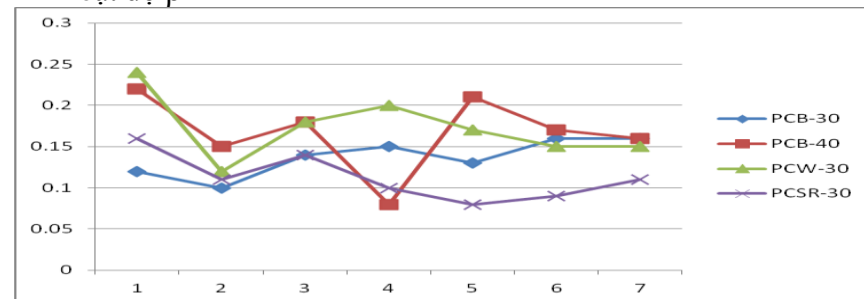
3.2. So sánh về khả năng rò rỉ nhân phóng xạ

Thí nghiệm được tiến hành theo tiêu chuẩn ANSI-16.1-1986 với các mẫu hình trụ và điều kiện ngâm như trong phần 2.2. Kết quả được biểu thị bằng các biểu đồ sau:

- Hoạt độ α :



- Hoạt độ β



Nước sau khi ngâm đều có hoạt độ α và β thỏa mãn TCVN-5945-2005 ($\alpha < 0,1$ Bq/l và $\beta < 1$ Bq/l). Hoạt độ phóng xạ đạt mức tăng cao nhất ngay sau 2 giờ ngâm chiết do quá trình rửa trôi cấp tập nhân phóng xạ từ bề mặt mẫu. Giá trị này sẽ dần ổn định vào các lần lấy mẫu sau.

Xi măng PCB-30, PCB-40 và PCW-30 cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về khả năng ngăn chặn các nhân phóng xạ rò rỉ, chỉ có xi măng PCSr-30 thể hiện khả năng ngăn cản các nhân phóng xạ hòa tách vào nước tốt hơn hẳn.

Tuy nhiên, cả bốn loại xi măng đều thể hiện khả năng ngăn cản sự hòa tách các ion kim loại nặng vào nước rất tốt với tỉ lệ ion hòa tách ra nước đều $< 0,1\%$ và tốc độ hòa tách $< 10^{-9}$ g/cm²/ngày.

Mặc dù xi măng PCSr-30 có khả năng chống sự rò rỉ nhân phóng xạ tốt hơn, tuy nhiên, nó lại không đạt được ưu thế về độ bền chịu nén cùng với việc khá hiếm và đắt đỏ, do đó, xi măng PCB-30 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

4. Tác dụng của chất phụ gia với việc xi măng hóa bùn thải phóng xạ

4.1. Ảnh hưởng đến độ bền chịu nén

Bentonite và nhựa epoxy được thêm vào hỗn hợp xi măng – bùn thải với tỉ lệ từ 5-10% đối với bentonite và 2-6% đối với nhựa epoxy. Do khối lượng riêng của bentonite thấp và khối lượng riêng của epoxy cao hơn hỗn hợp trên, việc thêm bentonite sẽ làm giảm khối lượng riêng và thêm epoxy sẽ làm tăng khối lượng riêng khối xi măng chứa thải,

Thí nghiệm kiểm tra độ bền chịu nén được tiến hành tương tự như phần 3.1, kết quả cho thấy việc thay thế 7,5 – 10% xi măng trong hỗn hợp bằng bentonite thì độ bền chịu nén của khối xi măng chứa thải có thể tăng đến 13%. Điều này có thể giải thích rằng nhờ tính trương nở cao của bentonite khiến chất này lấp đầy các lỗ trống hình thành trong xi măng qua quá trình đóng rắn. Tuy nhiên, số lượng những lỗ trống này là hữu hạn, do đó việc tiếp tục thêm bentonite sẽ không mang lại kết quả rõ rệt. Do đó, tỉ lệ 7,5% có thể coi là tỉ lệ tối ưu.

Giống như bentonite, nhựa epoxy sẽ làm tăng độ bền chịu nén của mẫu lên tới 23-38% tùy theo tỉ lệ. Nguyên nhân do nhựa epoxy có độ bền chịu nén riêng phần rất lớn, lên đến 120 MPa

4.2. So sánh khả năng chống rò rỉ nhân phóng xạ

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như phần 2.2 và 3.2. Kết quả cho thấy bentonite và nhựa epoxy làm tăng khả năng chống chọi với sự hòa tách các nhân phóng xạ và ion kim loại nặng ra khỏi mẫu xi măng chứa thải.

5. Đề xuất quy trình xi măng hóa bùn thải phóng xạ sinh ra từ quá trình chế biến quặng urani

Từ các kết quả nghiên cứu thu được, nhóm nghiên cứu có thể đề xuất một quy trình công nghệ về xi măng hóa chất thải phóng xạ sinh ra từ quá trình chế biến quặng urani như sau:

Bước 1: Nước thải (pH = 2) sinh ra từ quá trình chế biến quặng urani sẽ được trung hòa thành dạng bùn (đạt được khi pH = 9)

Bước 2: Bùn thải có độ ẩm khoảng 70% sẽ được trộn với xi măng PCB-30 và phụ gia (không bổ sung thêm nước) trong thiết bị khuấy trộn rồi sau đó đóng thùng hoặc trộn trực tiếp trong thùng chứa thải lâu dài.

III. Kết luận

PCB-30 là loại xi măng phù hợp cho việc xử lý bùn thải phóng xạ từ phát sinh từ quá trình hòa tách quặng urani. Với tỉ lệ 40%, khối xi măng chứa thải có thể đóng rắn thành khối rắn chắc với độ bền chịu nén đạt tiêu chuẩn (6,2 Mpa) và có khả năng chống lại sự rò rỉ khi ngâm trong nước, ngăn chặn các nhân phóng xạ như U, Th hay các ion kim loại nặng như Pb, Hg ra môi trường. Nghiên cứu cũng cho thấy bentonite và nhựa epoxy là những chất phụ gia

rất thích hợp cho quá trình xi măng hóa vì chúng vừa làm tăng độ bền khối xi măng, vừa làm giảm khả năng rò rỉ của các ion kim loại.

Tại Việt Nam, urani sẽ đượ khai thác từ các mỏ trong tương lai gần. Do đó, quá trình hòa tách quặng urani sẽ sớm phát sinh lượng lớn bùn thải phóng xạ. Nghiên cứu này sẽ góp phần nhỏ trong việc chuẩn bị xây dựng cơ sở xử lý lượng bùn thải trên.

Tài liệu tham khảo:

- [1] American National Standard, ANSI/ANS-16.1-1986: *Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure*, 1986
- [2] S.Goni, M.S.Hernandez, A.Guerrero, *Cemented matrices used in the storage of low and medium radioactive waste*, Spanish experience, Madrid, Spain, 2009;
- [3] International atomic energy agency, *Classification of radioactive waste*, IAEA Safety Standards for protecting people and the environment No. GSG-1, IAEA, Vienna (2009), pp. 4-16;
- [4] Safety series No. 111-G-1.1; *Classification of Radioactive Waste, A Safety Guide*; A Publication within the RADWASS Programme, IAEA, Vienna 1994;
- [5] International Atomic Energy Agency, *Predisposal Management of low and intermediate level Radioactive Waste*, IAEA Safety Standards Series No. WS-G-2.5, IAEA, Vienna (2009);
- [6] Wayne S. Adaska, Stewart W. Tresouthick, Presbury B. West, *Solidification and stabilization of wastes using Portland cement*, 1998;
- [7] K.Sakr, M.S.Sayed, M.B.Hafez; *Immobilization of radioactive waste in mixture of cement, clay and polymer*, 2002
- [8] W.E.Lee, *An Introduction to Nuclear waste immobilisation*, 2005