



تأثیر افزودنی تریپولی بر استحکام فشاری بلوک های سیمانی حاوی رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H

مریم توسلی^۱، زهرا بامشاد^۲، محمد صمدفام^۲، حمید سپهریان^۱، بهمن سلیمان زاده^۳، رضا داورخواه^{۱(*)}

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

۲. دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی ۱۱۱۴-۱۴۵۶۵، تهران- ایران

۳. شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، صندوق پستی ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده

به عنوان بخشی از یک پروژه تحقیقاتی برای توسعه فرمولاسیونی مناسب برای تثبیت رزین تبادل یونی کاتیونی AmberLite™ IRN97 H در ماتریس سیمان با در نظر گرفتن نخستین معیار پذیرش پسماند یعنی آزمون استحکام فشاری، ملات های سیمانی از رزین تبادل کاتیونی مذکور (با محتوای ثابت ۷٪ وزنی)، سیمان سرباره‌ای ضد سولفات تولیدی شرکت سیمان سپاهان اصفهان، سدیم هیدروکسید، آب و افزودنی تریپولی با مقادیر متغیر صفر تا ۸٪ وزنی و در سه نسبت آب به سیمان ۰/۳۵، ۰/۴ و ۰/۵ تهیه شدند. پس از به عمل‌آوری به مدت ۲۸ روز در قالب‌های استوانه‌ای استحکام فشاری بلوک‌های حاصل بر اساس استاندارد ASTM-C39 مورد اندازه گیری واقع شد. بررسی میزان روانی ملات‌های سیمانی تهیه شده حاوی پسماند و استحکام فشاری نمونه‌های به عمل آمده در هر سه نسبت آب به سیمان، موید این مطلب است که میزان بهینه افزودنی تریپولی در تثبیت رزین کاتیونی مورد مطالعه ۴٪ وزنی ملات است. در این شرایط بهینه مقادیر استحکام فشاری به دست آمده در سه نسبت آب به سیمان ۰/۳۵، ۰/۴ و ۰/۵ به ترتیب ۱۴/۳، ۱۳/۹ و ۶/۸ مگا پاسکال بوده‌اند.

کلید واژه ها: تثبیت پسماند، تریپولی، استحکام فشاری، رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H، سیمان سرباره ای ضد سولفات

Effect of Tripoli additive on the compressive strength of cement blocks containing AmberLite™ IRN97 H cation ion exchange resin

M.Tavasoli¹, Z. Bamshad², M. Samadfam², H. Sepehrian¹, B. Soleimanzadeh³, R. Davarkhah^{1(*)}

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute P.O. Box: 11365-8486, Tehran, Iran

2. Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O. Box 14565-1114, Tehran, Iran

3. Iran Radioactive Waste Management Co., P.O. Box 11365-8486, Tehran, Iran

As a part of one research project for developing a suitable formulation for AmberLite™ IRN97 H cation ion exchange resin immobilization in cement matrix with considering the first waste acceptance criterion, i.e. compressive strength test, cementitious mortars consisting of the mentioned cation ion exchange resin (with a constant content of 7% by weight), anti-sulfate slag type portland cement manufactured by Sepahan cement company, sodium hydroxide, water and Tripoli additive ranging from 0 up to 8% by weight, in three water to cement ratios 0.35, 0.4 and 0.5 were prepared. After curing for 28 days in cylindrical molds, the compressive strength of the resulting blocks was measured according to ASTM-C39 standard. The optimum Tripoli additive content for the cation ion exchange resin immobilization in cement matrix with the examination of cement-waste mixes slump and compressive strength of the specimens cured with all three water to cement ratios was determined to be 4% by weight of the mortar. At these optimal conditions, the compressive strength amounts in three water to cement ratios 0.35, 0.4 and 0.5 were 14.3, 13.9 and 6.8 MPa, respectively.

Keywords: Waste immobilization, Compressive strength, Tripoli, AmberLite™ IRN97 H cation ion exchange resin, Anti-sulfate slag type portland cement

۱. مقدمه

رزین های تبادل یون مورد استفاده در تاسیسات هسته‌ای منجر به تولید مقادیر عظیمی از پسماندهای با سطح پرتوزایی کم و متوسط می گردند به گونه‌ای که امروزه آمایش و تثبیت رزین‌های پرتوزای مصرف شده به عنوان معضلی در روند توسعه‌ی نیروگاه‌های هسته‌ای مطرح می‌باشد [۱].

سیمان به عنوان متداولترین ماتریس برای تثبیت پسماندهای با پرتوزایی کم و متوسط به منظور انباشت موقت و دفع نهایی آنها در پسماندگاه به کار می رود. با این وجود بازداری هسته‌های پرتوزا خصوصاً سزیم-۱۳۷ در ماتریس سیمانی ناچیز است. جذب سطحی سزیم-۱۳۷ بر روی سیمان کم و نفوذپذیری سزیم-۱۳۷ در سیمان آبپوشیده بالا است. عموماً فرض می شود که قابلیت فروشویی سیمان برای سزیم-۱۳۷ با اضافه کردن افزودنی‌هایی نظیر بنتونیت، ورمیکولیت، زئولیت، دیاتومه، تریپولی و ... تقلیل می یابد [۲].

مهم‌ترین خواص مکانیکی مرتبط با ماده سیمانی استحکام فشاری آن است. استحکام فشاری بالا معادل با پایداری شیمیایی بلند مدت برای پسماند تثبیت شده است. استحکام فشاری پسماندهای تثبیت شده در ماتریس سیمانی به مجموعه‌ای از پارامترها مانند نسبت آب به سیمان، نسبت پسماند به سیمان، نوع افزودنی مورد استفاده برای مهار هسته پرتوزای سزیم-۱۳۷ و ... وابسته می باشد. هدف از این کار تحقیقاتی ارزیابی تاثیر میزان افزودنی تریپولی (که با هدف تقلیل فروشویی سزیم از ماتریس سیمانی به آن افزوده می شود) بر استحکام فشاری بلوک‌های سیمانی حاوی رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H می باشد.

۲. روش کار

مواد اولیه مصرفی شامل سیمان سربراه‌ای ضد سولفات، تولید شرکت سیمان سپاهان، رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H، افزودنی تریپولی (یک ماده معدنی رسی با بیش از ۹۰٪ سیلیس که نوع تجاری آن نیز با ۹۸ یا ۹۹٪ سیلیس و مقادیر جزئی از آلومین و اکسید آهن موجود است، و رنگ آن بسته به درصد اکسید آهن ممکن است سفید یا زرد مایل به قهوه ای یا قرمز باشد) و سدیم هیدروکسید صنعتی می باشد. فازهای معدنی اصلی در کلینکر سیمان سربراه‌ای ضد سولفات تولیدی کارخانه سپاهان، تری کلسیم سیلیکات (Ca_3SiO_5 , C_3S)، دی کلسیم سیلیکات (Ca_2SiO_4 , C_2S) و کلسیم آلومینوفریت ($\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_7$, C_4AF) هستند. افزودنی تریپولی به عنوان جاذب به منظور تقلیل میزان فروشویی یون سزیم-۱۳۷ و از سدیم هیدروکسید صنعتی برای حفظ خاصیت قلیایی محیط تثبیت استفاده شده است.

ترکیبات شیمیایی سیمان مورد استفاده و افزودنی تریپولی در جدول ۱ و ۲ ارائه شده اند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سیمان سربراه‌ای ضد سولفات، تولید شرکت سیمان سپاهان

نوع اکسید	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	SO_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
درصد وزنی	۰/۷۵	۲/۲	۲۵/۰	۳/۴	۵۷/۰	۳/۰	۶/۵

جدول ۲. ترکیب شیمیایی جاذب تریپولی

نوع اکسید	Na_2O	K_2O	SiO_2	SO_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3
درصد وزنی	۰/۵۴	۰/۱۶	۸۹/۹۵	۰/۲۴	۰/۶۰	۱/۲۰	۲/۸۵	۰/۹۲	۰/۶۳	۲/۷۲

نمونه‌ها در سه نسبت آب به سیمان (W/C) ۰/۳۵، ۰/۴۰ و ۰/۵۰ تهیه شدند. در تهیه‌ی نمونه‌های گروه اول (گروه A)، با ثابت نگه داشتن نسبت آب به سیمان برابر با ۰/۳۵، و در صد وزنی رزین معادل ۷٪، درصد افزودنی تریپولی از صفر تا ۶ درصد تغییر داده شد.

برای تهیه‌ی نمونه‌های گروه دوم (گروه B)، و سوم (گروه C)، با ثابت ماندن نسبت آب به سیمان به ترتیب برابر با ۰/۴۰ و ۰/۵۰ و در صد وزنی رزین معادل ۷٪، درصد افزودنی تریپولی از صفر تا ۸ درصد تغییر داده شد. اطلاعات مربوط به این سه گروه نمونه در جدول ۳ آورده شده است.

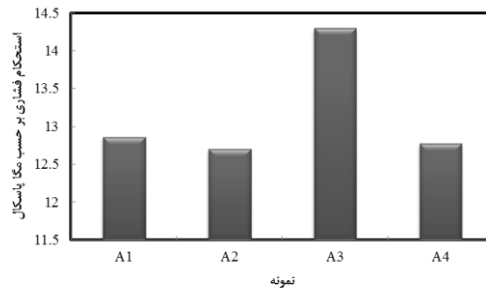
ملاط سیمانی با اختلاط سیمان، رزین مصرف شده، آب شهر و افزودنی تریپولی بدست آمد و در قالب های پلی اتیلنی با ارتفاع ۹۰ و قطر ۶۰ میلی متر قالب گیری شدند. پس از سپری شدن مدت زمان ۲۸ روز، نمونه‌ها از قالب خارج شده و پس از تراشکاری سطوح آنها، بر اساس استاندارد ASTM-C39 استحکام فشاری تک محوری آنها تعیین گردید [۳]. دستگاه استحکام فشاری مورد استفاده مدل CDO1-4-1-TOS-RAKVNK ساخت چکسلواکی بوده است.

۳. نتایج

استحکام فشاری تک محوری نمونه‌ها توسط میانگین ریاضی ۵ نمونه بر حسب مگا پاسکال محاسبه و در شکل های ۱ تا ۳ ارائه شده اند.

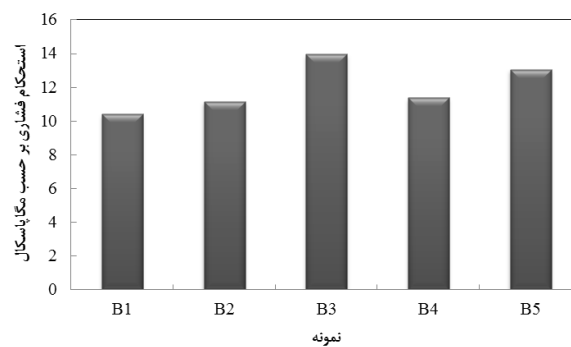
جدول ۳. نسبت اجزای سازنده در ماتریس متشکل از سیمان سرپراهی ضد سولفات، رزین کانیونی، افزودنی تریپولی، هیدروکسید سدیم و آب

نمونه‌ها	A					B					C				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
اجزای تشکیل دهنده															
ترکیب (درصد وزنی)															
رزین کانیونی خشک	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷
سیمان سرپراهی	۶۷/۴	۶۵/۹	۶۴/۴	۶۳/۰	۶۱/۷	۶۵/۰	۶۳/۶	۶۲/۲	۶۰/۷	۵۹/۳	۶۰/۷	۵۹/۳	۵۸/۰	۵۶/۷	۵۵/۳
آب شهر	۲۳/۶	۲۳/۱	۲۲/۶	۲۲/۰	۲۱/۳	۲۶/۰	۲۵/۴	۲۴/۸	۲۴/۳	۲۳/۷	۳۰/۳	۲۹/۷	۲۹	۲۸/۳	۲۷/۷
تریپولی	۰	۲/۰	۴/۰	۶/۰	۸/۰	۰	۲/۰	۴/۰	۶/۰	۸/۰	۰	۲/۰	۴/۰	۶/۰	۸/۰
سدیم هیدروکسید	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰



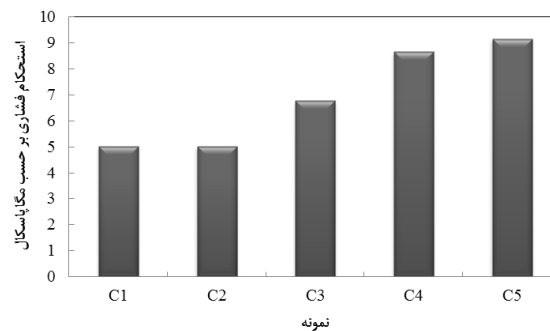
شکل ۱. استحکام فشاری نمونه های رزین کاتیونی تثبیت شده در سیمان با نسبت آب به سیمان ۰/۳۵ و

مقدار تریپولی صفر تا ۶ درصد وزنی (گروه A)



شکل ۲. استحکام فشاری نمونه های رزین کاتیونی تثبیت شده در سیمان با نسبت آب به سیمان ۰/۴۰ و مقدار تریپولی

صفر تا ۸ درصد وزنی (گروه B)



شکل ۳. استحکام فشاری نمونه های رزین کاتیونی تثبیت شده در سیمان با نسبت آب به سیمان ۰/۵۰ و

مقدار تریپولی صفر تا ۸ درصد وزنی (گروه C)

۴. بحث و نتیجه گیری

همانطور که شکل های ۱ تا ۳ نشان می‌دهند به ازای درصد یکسانی از افزودنی تریپولی، با افزایش نسبت W/C مقادیر استحکام فشاری کاهش می‌یابد. هم‌چنین به ازای $W/C=0/35$ ، مقدار استحکام فشاری نمونه‌های سیمانی حاوی ۴٪ تریپولی، بزرگ‌تر از دیگر نمونه‌هاست. این روند برای نمونه‌های با نسبت $W/C=0/40$ هم مشاهده می‌شود.

در نسبت $W/C=0/50$ با افزایش تریپولی، یک روند افزایش در استحکام فشاری دیده می‌شود. مطالعات قبلی انجام شده نشان می‌دهند که افزایش دیاتومه به میزان ۱۰ درصد وزنی از سیمان در تثبیت پسماندهای پرتوزای مایع، استحکام فشاری ماتریس‌های سیمانی را به میزان ۱/۲ تا ۲ برابر افزایش می‌دهد. چنین روندی در افزایش سایر افزودنی‌های جاذب و استحکام‌بخش نظیر سیلیس زیستی^۱ نیز مشاهده شده‌است. مقادیر سیلیس در این نوع جاذب‌ها عموماً بزرگتر از ۰/۸۰٪ می‌باشد [۴].

البته مشاهدات Osmanliolu در به‌کارگیری خاک دیاتومه برای تثبیت پسماند مایع حاوی بور، روندی نامنظم و تنزلی را نشان داده‌است به‌گونه‌ای که به‌ازای درصدهای خاک دیاتومه بزرگتر از ۰/۹٪، مقادیر استحکام فشاری به شدت کاهش یافته و غیر قابل قبول گردیده‌اند [۵].

شایان ذکر است که مطالعات قبلی حاکی از این هستند که افزایش سایر افزودنی‌ها نظیر بنتونیت، زئولیت و ورمیکولیت، با محتوای سیلیس عموماً کمتر از ۰/۶۰٪ مقدار استحکام فشاری را کاهش می‌دهند، به‌گونه‌ای که مقادیر استحکام فشاری به‌ازای مقادیر بزرگتر از ۰/۵٪ از این جاذب‌ها به شدت کم و غیر قابل قبول می‌شود [۶،۷].

در تمامی آزمایش‌های انجام شده مشخص گردید که به‌ازای تمامی نسبت‌های W/C ، ۰/۳۵، ۰/۴۰ و ۰/۵۰، روانی ملات تهیه شده به‌ازای تریپولی ۰/۶٪ و بالاتر، به شدت کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که در نسبت $W/C=0/35$ امکان تهیهی ملات‌های سیمانی حاوی پسماند با درصد تریپولی بزرگتر از ۰/۶٪ اصلاً امکان‌پذیر نبود. همین مسئله برای نسبت‌های W/C ۰/۴۰ و ۰/۵۰ با درصد تریپولی بزرگتر از ۰/۸٪ اتفاق می‌افتاد. به‌این ترتیب، با در نظرگیری استحکام فشاری به‌عنوان یکی از معیارهای پذیرش پسماند و روانی کافی به‌هنگام تهیه ملات پسماند برای تثبیت رزین‌های کاتیونی AmberLite™ IRN97 H در ماتریس سیمانی، مقدار ۰/۴٪ وزنی از افزودنی تریپولی به‌عنوان مقدار بهینه برگزیده شد. همچنین شایان ذکر است که در این شرایط بهینه مقادیر استحکام فشاری به دست آمده در سه نسبت آب به سیمان ۰/۳۵، ۰/۴ و ۰/۵ به ترتیب ۱۴/۳، ۱۳/۹ و ۶/۸ مگاپاسکال بوده‌اند. تمامی این مقادیر بزرگتر از مقدار قابل پذیرش ذکر شده در سند معیارهای پذیرش پسماند کشورمان، یعنی ۵ مگاپاسکال بوده‌اند.

۵. مراجع

- [1] J. Wang, and Z. Wan. *Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry*. Prog. Nucl. Energy, **78**,47 (2015).
- [2] I. Plecas, S. Dimovic, and I. Smiciklas. *Influence of bentonite and zeolite in cementation of dry radioactive evaporator concentrates*. Appl. Clay Sci. **43.1**, 9 (2009).
- [3] American Society for Testing and Materials Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, ASTM C39, October 1984.
- [4] O. Gorbunova. *Cementation of liquid radioactive waste with high content of borate salts*. J. Radioanal. Nucl. Chem. **304.1**, 361(2015).
- [5] A.E. Osmanliolu. *Immobilization of radioactive borate liquid waste using natural diatomite*. Desalination Water Treat. **57.32**, 15146 (2016).
- [6] P. K. Sinha, et al. *Fixation of radioactive chemical sludge in a matrix containing cement and additives*. Ann. Nucl. Energy **36.5**, 620 (2009).
- [7] I. Plecas, S. Dimovic, and I. Smiciklas. *Utilization of bentonite and zeolite in cementation of dry radioactive evaporator concentrate*. Prog. Nucl. Energy **48.6**, 495 (2006).

¹ Bio-Silica