

## تأثیر افزودنی تریپولی بر قابلیت فروشویی سزیم از بلوک های سیمانی حاوی رزین های AmberLite™ IRN97 H

مریم توسلی<sup>۱</sup>، زهرا بامشاد<sup>۲</sup>، محمد صمدفام<sup>۲</sup>، حمید سپهریان<sup>۱</sup>، بهمن سلیمان زاده<sup>۳</sup>، رضا داورخواه<sup>۱(\*)</sup>

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 توسعه‌ی فرمولاسیونی مناسب برای تثبیت رزین تبادل یونی کاتیونی AmberLite™ IRN97 H در ماتریس سیمان با در نظر گرفتن آخرین و مهمترین معیار پذیرش پسماند یعنی سرعت فروشویی سزیم-۱۳۷ ملات های سیمانی مختلف از رزین تبادل کاتیونی ذکر شده (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 دو نسبت آب به سیمان ۰/۳۵ و ۰/۴ تهیه شدند. پس از به عمل‌آوری به مدت ۲۸ روز شناسایی بلوک های سیمانی حاصل از نظر میزان فروشویی با استفاده از فروشوینده‌ی آب مقطر در طی مدت ۹۰ روز بر اساس استاندارد ANSI/ANS 16.1 انجام گرفت. بررسی کسر فروشویی جمعی و سرعت فروشویی سزیم از نمونه‌های به عمل آمده در هر دو نسبت آب به سیمان، موید این مطلب است که میزان بهینه‌ی افزودنی تریپولی در تثبیت رزین کاتیونی مورد مطالعه ۴٪ وزنی ملات است. در این شرایط بهینه، مقادیر سرعت فروشویی به دست آمده در دو نسبت آب به سیمان ۰/۳۵ و ۰/۴ به ترتیب  $4.62 \times 10^{-3}$  و  $2.98 \times 10^{-3}$  g/(cm<sup>2</sup>d) بوده‌اند.

**کلید واژه ها:** تثبیت پسماند، تریپولی، فروشویی، رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H، سیمان سرباره‌ای ضد سولفات

## Effect of Tripoli additive on cesium leachability of cement blocks containing AmberLite™ IRN97 H cation ion exchange resin

M.Tavasoli<sup>1</sup>, Z. Bamshad<sup>2</sup>, M. Samadfam<sup>2</sup>, H. Sepehrian<sup>1</sup>, B. Soleimanzadeh<sup>3</sup>, R.Davarkhah<sup>1(\*)</sup>

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 last and most important waste acceptance criterion, i.e. Cs-137 leaching rate, various 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 two water to cement ratios 0.35 and 0.4 were prepared. After curing for 28 days, the resulting cement blocks were identified in terms of cesium leaching during 90 days according to ANSI / ANS 16.1 standard using the distilled water leachant. The optimum Tripoli additive content for the cation ion exchange resin immobilization in cement matrix with the examination of cesium cumulative leach fraction and leaching rate of the specimens cured with both water to cement ratios was determined to be 4% by weight of the mortar. At these optimal conditions, the leaching rate amounts in two water to cement ratios 0.3 and 0.4 were  $4.62 \times 10^{-3}$  and  $2.98 \times 10^{-3}$  g/(cm<sup>2</sup>d), respectively.

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

Email: rdavarkhah@aeoi.org.ir

## ۱. مقدمه

سیمان به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی خوبی که دارد ماده مناسبی برای تثبیت رزین‌های مصرف شده محسوب می‌شود. هزینه سیمانی کردن معمولاً پایین و عملیات آن نسبتاً آسان است. در فرآیند سیمانی کردن، فشار و دمای بالا مورد نیاز نیست و خطر اشتعال، انفجار و پرتوگیری وجود ندارد. محصولات تثبیت دارای پایداری حرارتی خوبی هستند و در صورت استفاده از جاذب‌های خاصی نظیر ورمیکولیت، بنتونیت، زئولیت، دیاتومه، تریپولی و غیره تقریباً تمامی انواع هسته‌های پرتوزا در ماتریس سیمانی محصور می‌گردند [۱].

رزین‌های تبادل یون به طور گسترده‌ای در تاسیسات هسته‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با وجود این، رزین‌های مصرف شده منجر به تولید مقادیر عظیمی از پسماند‌های با سطح پرتوزایی کم و متوسط می‌گردند به گونه‌ای که امروزه آمایش و تثبیت رزین‌های پرتوزای مصرف شده به عنوان معضلی در روند توسعه‌ی نیروگاه‌های هسته‌ای مطرح می‌باشد [۲]. مهمترین معیار پذیرش پسماند، برای توسعه فرمولاسیون مناسب به منظور تثبیت رزین مصرف شده در ماتریس سیمانی میزان سرعت فروشویی یون سزیم می‌باشد. هدف از این کار تحقیقاتی ارزیابی تاثیر میزان افزودنی تریپولی بر فروشویی یون سزیم از بلوک‌های سیمانی حاوی رزین کاتیونی AmberLite™ IRN97 H است.

## ۲. روش کار

سیمان مصرفی، سیمان سرباره‌ای ضدسولفات، تولید شرکت سیمان سپاهان می‌باشد. همچنین از 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 قهوه‌ای یا قرمز باشد) به عنوان جاذب به منظور تقلیل میزان فروشویی یون سزیم-۱۳۷ استفاده شده است. ملات‌های سیمانی با فرمولاسیون‌های مختلف از مخلوط پنج تایی سیمان سرباره‌ای ضدسولفات، رزین‌های کاتیونی AmberLite™ IRN97 H (بارگذاری شده با یون سزیم به میزان ۶/۹۴ میلی گرم از یون سزیم به ازای هر گرم از رزین)، افزودنی تریپولی، سدیم هیدروکسید و آب تهیه شدند (جدول ۱). نمونه‌ها در دو نسبت آب به سیمان (W/C) ۰/۳۵ و ۰/۴۰ 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 ۰/۷، درصد افزودنی تریپولی از صفر تا ۶ درصد تغییر داده شد. همین روند برای تهیه‌ی نمونه‌های گروه دوم (گروه B)، با ثابت ماندن نسبت آب به سیمان در ۰/۴۰ و تغییر درصد افزودنی تریپولی از صفر تا ۸ درصد انجام گرفت.

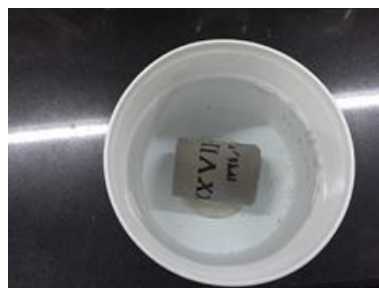
نمونه‌های استوانه‌ای (به قطر ۲/۵ سانتیمتر و ارتفاع ۵ سانتیمتر) برای آزمایش فروشویی قالب گیری شده و به مدت ۲۸ روز به عمل آورده شدند. جهت آزمون فروشویی روش کار استاندارد ANSI/ANS 16.1 [۳] مورد استفاده قرار گرفت. این استاندارد به عنوان مبنایی برای شاخص گذاری رهایی هسته‌ی پرتوزا از پسماند تثبیت شده با پرتوزایی کم در یک آزمایش کوتاه مدت (۹۰ روز) به کار می‌رود.

محللول فروشوینده آب مقطر بوده است، که در انتهای هر دوره زمانی مشخص شده در استاندارد کاملاً تعویض می‌شد. بر اساس روش کار ANSI/ANS 16.1، فروشوینده در کل ۱۰ بار در طی ۹۰ روز تعویض شد. فروشوینده نمونه برداری شد و بعد از زمان‌های فروشویی تجمعی ۲، ۷ و ۲۴ ساعت تعویض گردید. نمونه برداری‌های بعدی فروشوینده و تعویض فروشوینده در فواصل زمانی ۲۴ ساعت برای ۴ روز بعدی انجام گرفت. سه فاصله زمانی فروشویی دیگر ۱۴، ۲۸ و ۴۳ روز آزمایش فروشویی را تکمیل می‌نمود. نمونه‌های آزمایش فروشویی در ظرف محللول فروشوینده که از جنس پلی اتیلن بود گذارده شد (شکل ۱). مقدار شوینده در آزمایش ANSI/ANS 16.1 به گونه‌ای است که نسبت حجم فروشوینده به مساحت سطح هندسی خارجی پسمان تثبیت شده (V/L/S) مساوی با  $0.2 \pm 1.0$  سانتی متر باشد.

حجم شوینده تقریباً ۴۹۰ میلی لیتر و مساحت سطح خارجی نمونه آزمایشی استوانه ای شکل ۴۹/۰ سانتی متر مربع بوده است. ظرف نمونه، استوانه‌ای و درب دار بوده است. ظرفیت آن نیز حدود یک لیتر بوده است. ظروف فروشوینده در دمای محیط قرار گرفتند.

**جدول ۱.** نسبت اجزای سازنده در ماتریس متشکل از سیمان سرباره‌ای ضد سولفات، رزین کاتیونی، افزودنی تریپولی، سدیم هیدروکسید و آب

B					A			نمونه ها
								اجزای تشکیل دهنده
B5	B4	B3	B2	B1	A3	A2	A1	ترکیب (درصد وزنی)
۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	۷	رزین کاتیونی خشک
۵۹/۳	۶۰/۷	۶۲/۲	۶۳/۶	۶۵/۰	۶۳/۰	۶۴/۴	۶۷/۴	سیمان سرباره‌ای
۲۳/۷	۲۴/۳	۲۴/۸	۲۵/۴	۲۶/۰	۲۲/۰	۲۲/۶	۲۳/۶	آب شهر
۸/۰	۶/۰	۴/۰	۲/۰	۰	۶/۰	۴/۰	۰	تریپولی
۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	۲/۰	سدیم هیدروکسید



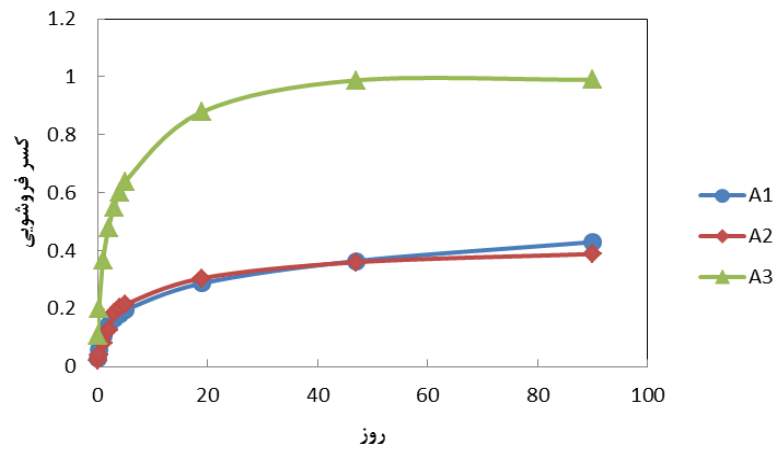
شکل ۱. ظرف آزمایش فروشویی

### ۳. نتایج

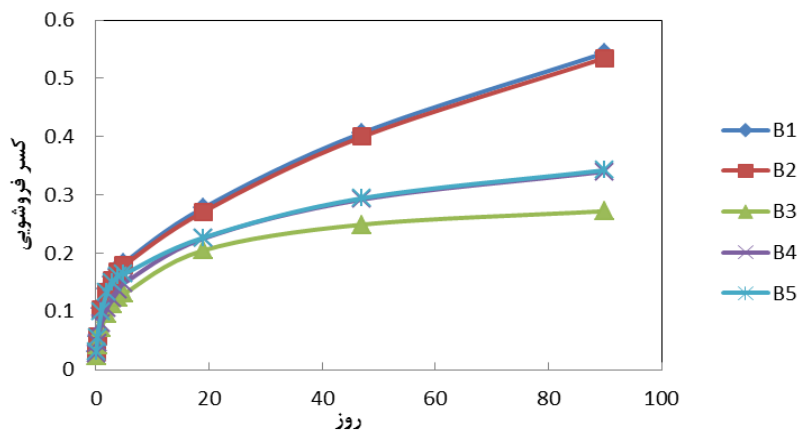
آزمایش‌های مربوط به فروشویی یون سزیم، از نمونه‌های سیمانی حاوی رزین کاتیونی و با نسبت آب به سیمان به ترتیب ۰/۳۵ (گروه A) و ۰/۴ (گروه B)، اما با مقادیر متفاوت افزودنی تریپولی (مطابق جدول ۱)، براساس استاندارد ANSI/ANS 16.1 انجام گرفتند، و مقادیر کسر فروشویی با استفاده از رابطه  $F = (\sum a_n) / A_0$  محاسبه شدند (شکل‌های ۲ و ۳)، که در آن:

$\sum a_n$  = مقادیر جمعی یون سزیم فروشویی شده به داخل محلول فروشوینده (آب مقطر) از زمان آغاز آزمایش تا پایان بازه‌ی زمانی موردنظر.

$A_0$  = مقدار یون سزیم بارگذاری شده در بلوک سیمانی است.



شکل ۲. تغییرات کسر فروشویی جمعی یون سزیم با زمان برای گروه A (با نسبت آب به سیمان ۰/۳۵ و به ترتیب با ۰/۰، ۰/۴ و ۰/۶ افزودنی تریپولی)



شکل ۳. تغییرات کسر فروشویی جمعی یون سزیم با زمان برای گروه B (با نسبت آب به سیمان ۰/۴۰ و به ترتیب با ۰/۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ افزودنی تریپولی)

سرعت فروشویی سزیم از بلوک های سیمانی، کسر تجمعی سزیم شوییده شده به خارج را به ازای واحد زمان و به ازای واحد مساحت سطح ویژه بلوک ها نشان می دهد. با در نظرگیری مساحت سطح ویژه بر حسب جرم به استناد معادله زیر می توان سرعت فروشویی را محاسبه کرد:

$$\text{سرعت فروشویی (g/cm}^2\text{d)} = (\sum a_n) / A_0 \cdot M / S \cdot 1 / \sum t \quad (1)$$

که در آن،  $M$  و  $S$ ، به ترتیب مساحت سطح (بر حسب سانتی متر مربع) و جرم (بر حسب گرم) بلوک و  $t$  زمان (بر حسب روز) است.

مقادیر سرعت فروشویی به دست آمده از معادله (۱) نشان می دهد که سرعت های فروشویی پس از گذشت ۹۰ روز برای بلوک های سیمانی بدون افزودنی تریپولی و با نسبت آب به سیمان ۰/۴۰ و ۰/۳۵ (A1 و B1) به ترتیب، برابر با

۹۰ روز، به ترتیب به مقادیر  $2/98 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$  و  $4/62 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$  کاهش می‌یابد.

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

همان‌گونه که داده‌های شکل های ۲ و ۳ نشان می‌دهند، پس از سپری شدن مدت زمان ۹۰ روز از آغاز آزمایش فروشویی، کسر فروشویی جمعی به دست آمده، برای بلوک‌های سیمانی حاوی ۴٪ افزودنی تریپولی (A2 و B3)، با تفاوت هرچند اندک، کوچک‌تر از بقیه نتایج می‌باشند. بدین ترتیب، افزودن ۴٪ از افزودنی تریپولی به ملات سیمانی، مقدار بهینه در تقلیل مشخصه‌ی فروشویی یون سزیم به محلول فروشوینده تلقی خواهد شد. هم‌چنین محاسبه نشان می‌دهد که افزایش ۴٪ افزودنی تریپولی به ملات سیمانی، کسر فروشویی را پس از گذشت ۹۰ روز به میزان تقریباً ۵۰٪ و ۱۰٪ نسبت به بلوک‌های سیمانی فاقد این افزودنی و با نسبت آب به سیمان به ترتیب ۴۰٪ و ۳۵٪ کاهش خواهد داد.

با توجه به نمودارهای شکل های ۱ و ۲ درمی‌یابیم که مقادیر کسر فروشویی جمعی به طور سریع در آغاز افزایش می‌یابد و در غالب موارد بعد از حدود ۵۰ روز تمایل به رسیدن تقریباً به حالت یک سکو را دارد. مکانیسم فروشویی عموماً شستشو از سطح یا انحلال است که با مکانیسم انتشار دنبال می‌شود [۵،۴].

فرآیند فروشویی به طور کلی به ۳ ناحیه بر حسب زمان تقسیم می‌شود [۶]:

- ۱- شستشوی سطح خارجی<sup>۱</sup>
- ۲- انحلال سریع + انتشار<sup>۲</sup>
- ۳- انحلال آهسته + انتشار<sup>۳</sup>

بیشترین مقدار فروشویی در مدت ۱۴-۱ روز اول مشاهده می‌شود. این مسئله به انحلال موادی که بر روی سطح ماتریس پسماند وجود دارد نسبت داده می‌شود که به‌عنوان شستشوی سطح خارجی شناخته می‌شود. ناحیه‌ی بعدی ۵۰-۱۵ روز، رهایی یون سزیم به علت انحلال سریع و انتشار رخ می‌دهد. بعد از ۵۰ روز، فروشویی آهسته است زیرا رهایی یون سزیم در این ناحیه به علت انحلال آهسته و انتشار اتفاق می‌افتد. همان‌گونه که در بخش نتایج نیز بدان اشاره شد، مقادیر سرعت فروشویی به دست آمده از معادله (۱) نیز نشان می‌دهد که سرعت‌های فروشویی سزیم پس از گذشت ۹۰ روز برای بلوک‌های سیمانی با افزودن ۴٪ تریپولی نسبت به نمونه‌های بلوک سیمانی فاقد آن در شرایط یکسانی از نسبت آب به سیمان کاهش می‌یابد. کاهش میزان سرعت فروشویی یون سزیم، با افزایش خاک دیاتومه (با درصد سیلیس مشابه تریپولی) به منظور تثبیت پسماندهای مایع پرتوزا با مقادیر زیاد نمک‌های بورات، پیش از این، در منابع گزارش شده است [۷].

همچنین شایان ذکر است که در شرایط بهینه‌ی به دست آمده در این پژوهش، مقادیر سرعت فروشویی حاصله در دو نسبت آب به سیمان ۳۵٪ و ۴۰٪ به ترتیب  $2/98 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$  و  $4/62 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$  بوده‌اند. مقدار قابل پذیرش ذکر شده برای سرعت فروشویی سزیم-۱۳۷ در سند معیارهای پذیرش پسماند کشورمان، کمتر از  $1/0 \times 10^{-3} \text{g}/(\text{cm}^2 \text{d})$  می‌باشد. علت تفاوت مشاهده شده این است که در پژوهش فعلی از سزیم غیرپرتوزا و با غلظتی بسیار بالاتر نسبت به

<sup>1</sup> Surface wash off

<sup>2</sup> Rapid dissolution + diffusion.

<sup>3</sup> Slow dissolution + diffusion.

سزیم-۱۳۷ در پسماندهای واقعی برای بارگذاری رزین مورد مطالعه استفاده شده است (به منظور امکان اندازه گیری سزیم در محلول‌های فروشویی توسط دستگاه جذب اتمی). همین امر سرعت فروشویی را به صورت غیرمتعارف در پژوهش حاضر افزایش داده است. اما چون در این پژوهش سرعت فروشویی فرمولاسیون‌های مختلف با مقادیر گوناگون تریپولی و در دو نسبت آب به سیمان مختلف به منظور دستیابی به مقدار بهینه‌ی این افزودنی مورد قیاس قرار گرفته اند، این امر خللی در نتیجه پژوهش ایجاد نخواهد کرد.

## ۵. مراجع

- [1] R. O. A. Rahman, R. Z. Rakhimov, N. R. Rakhimova and M. I. Ojovan (2014). *Cementitious materials for nuclear waste immobilization*. (John Wiley & Sons, 2014).
- [2] 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).
- [3] American National Standards Institute/American Nuclear Society American National Standard for Measurement of the Leachability of solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, ANSI/ ANS 16.1-1986, April 14, 1986.
- [4] A. M. El-Kamash, M. R. El-Naggar, and M. I. El-Dessouky, *Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends*. J. Hazard. Mater **136.2**, 310 (2006).
- [5] R.O. Abdel Rahman, , A. A. Zaki, and A. M. El-Kamash, *Modeling the long-term leaching behavior of <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, and <sup>152,154</sup>Eu radionuclides from cement-clay matrices*. J. Hazard. Mater **145.3**, 372 (2007).
- [6] P. K. Sinha, A. G. Shanmugamani, K. Renganathan, and R.Muthiah, *Fixation of radioactive chemical sludge in a matrix containing cement and additives*. Ann. Nucl. Energy **36(5)**, 620 (2009).
- [7] O. Gorbunova. *Cementation of liquid radioactive waste with high content of borate salts*. J. Radioanal. Nucl. Chem. **304.1**, 361(2015).