

تثبیت پسماند پرتوزای تغلیظ‌شده نیروگاه هسته‌ای بوشهر در ماتریس شیشه

INC29-1044

مهدی خطیریان^۱، حمید سپهریان^۲، محمد صمدفام^۱، علی یداللهی^{۲*}

۱. گروه مهندسی هسته‌ای، دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی ۱۴۵۶۵۱۱۴، تهران-ایران
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۱۱۳۶۵۳۴۸۶، تهران-ایران

چکیده:

در این پژوهش، تثبیت پسماند پرتوزای تغلیظ‌شده نیروگاه هسته‌ای بوشهر با پرتوزایی سطح کم و متوسط در ماتریس شیشه بوروسیلیکات مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای میزان بارگذاری پسماند (۳۰-۵۰ درصد وزنی) و دمای فرآیند ذوب (۱۰۵۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) بر فاکتور کاهش حجم و پایداری شیمیایی فرم‌های پسماند بررسی شد. مشخصه‌یابی فرم‌های پسماند تهیه شده توسط آنالیزهای XRD، SEM-EDX انجام گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده با افزایش دما و میزان بارگذاری پسماند، دانسیته و فاکتور کاهش حجم پسماند افزایش پیدا می‌کند. بررسی‌ها نشان داد ترکیب شیشه‌ای حاوی ۴۵ درصد وزنی پسماند و ۵۵ درصد وزنی زئولیت تهیه شده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین شرایط برای تثبیت پسماند را فراهم می‌آورد. دانسیته و فاکتور کاهش حجم نسبی نمونه‌ی ساخته شده در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۲/۵۵ گرم بر سانتی مترمکعب و ۷۸/۸۲٪ محاسبه شد. نرخ فروشویی بهنجارشده سزیم از این فرم پسماند به روش PCT برابر با $8.44 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ محاسبه شد. **کلیدواژه‌ها:** پسماند با پرتوزایی سطح کم و متوسط، نیروگاه بوشهر، تثبیت در شیشه، فروشویی، فاکتور کاهش حجم.

Immobilization of concentrated radioactive waste from Bushehr nuclear power plant in glass matrix

Mahdi Khatirian¹, Hamid Sepehrian², Mohammad Samadfam¹, Ali yadollahi^{2*}

1. Department of Nuclear Engineering, Faculty of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O.BOX: 14565114, Tehran, Iran.
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O.BOX: 113653486, Tehran, Iran.

Abstract:

In this study, immobilization of low and intermediate level concentrated radioactive waste from Bushehr nuclear power plant in borosilicate glass matrix was investigated. The effect of waste loading (30-50 wt. %) and the melting process temperature (1050-1200°C) on the volume reduction ratio and chemical stability of the Wasteforms were evaluated. The prepared Wasteforms characterizations were performed using XRD and SEM-EDX analysis. According to the obtained results, with the increase in the melting process temperature and waste loading, the density and volume reduction ratio of the waste increases. The glass wastefrom containing 45 wt. % waste and 45 wt. % zeolite prepared at 1150 °C provides the best conditions for waste immobilization. The density and relative volume reduction ratio of this sample was calculated as 2.55 g/cm³ and 78.82%, respectively. The normalized leaching rate of cesium from this wastefrom was calculated $8.44 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$, using PCT method.

Keywords: Low and Intermediate Level Radioactive Waste, Bushehr Nuclear Power Plant, Glass Immobilization, Leaching, Volume Reduction Ratio.

۱. مقدمه

با توجه به کارکرد راکتورهای هسته‌ای فعلی و سیاست‌گذاری کشور برای دستیابی به ۱۰ هزار مگاوات برق هسته‌ای در افق ۱۴۲۰، در سال‌های آتی با حجم عظیمی از پسماندهای پرتوزا مواجه خواهیم شد که حجم عمده آن را پسماندهای با پرتوزایی سطح کم و متوسط (LILW) تشکیل می‌دهند. درصد زیادی از حجم پسماند تولیدی در نیروگاه بوشهر را پسماند تغلیظ شده با سطح پرتوزایی کم و متوسط (حدود ۷۰٪ حجمی) تشکیل می‌دهد [۱]. با توجه به راه‌اندازی فاز ۲ و ۳ نیروگاه بوشهر در سال‌های آتی و افزایش حجم پسماند تولیدی، باید برنامه‌ریزی مناسب جهت مدیریت پسماند تولیدی در این نیروگاه به‌منظور کاهش حجم نهایی پسماند تثبیت شده انجام پذیرد. فرآیند تثبیت پسماندهای پرتوزا در ماتریس شیشه یک روش پذیرفته‌شده در سطح جهانی برای مدیریت پسماندهای پرتوزا می‌باشد. شیشه‌ای کردن به علت حجم کوچک فرم پسماند حاصل، تعداد زیاد عناصر قابل تثبیت در ساختار آزاد شیشه و پایداری بالای پرتویی و حرارتی شیشه، جذاب است. همچنین مقاومت شیمیایی بالای شیشه این امکان را به آن می‌دهد که در محیط‌های خورنده برای هزاران و حتی میلیون‌ها سال پایدار بماند [۲]. بر اساس مطالعه لیفانوو و همکاران [۳] بر روی تثبیت پسماند با پرتوزایی سطح پایین و متوسط یک نیروگاه WWER، میزان بارگذاری پسماند در ماتریس شیشه در محدوده ۳۵ تا ۴۵ درصد وزنی در دمای ذوب ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. دانسیته فرم پسماند نهایی نیز در محدوده ۲/۴-۲/۶ گرم بر سانتی‌متر مربع گزارش شد. میزان فروشویی بهنجار شده سزیم و استرانسیم از فرم پسماند تولیدی با استفاده از آزمون PCT به تربیت در محدوده 10^{-2} و 10^{-3} گرم بر متر مربع در روز گزارش شد. در این پژوهش، تثبیت پسماند تغلیظ شده با سطح پرتوزایی کم و متوسط تولیدی در نیروگاه بوشهر در ماتریس شیشه با استفاده از پیش‌ماده شیشه‌ساز زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای دمای فرآیند ذوب، میزان بارگذاری پسماند و افزودنی زئولیت کلیتوپتیلولیت بر فاکتور کاهش حجم و پایداری شیمیایی فرم‌های پسماند بررسی شد. مشخصه‌یابی فرم‌های پسماند تهیه شده توسط آنالیزهای XRD، SEM-EDX انجام گرفت. پایداری شیمیایی فرم‌های پسماند شیشه‌ای نیز بوسیله آزمون فروشویی استاندارد PCT برای عناصر سزیم و استرانسیم مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲. روش کار

۱،۲ مواد و دستگاه‌ها

زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی مورد استفاده در آزمایش‌ها از شرکت افرازند سمنان و سایر مواد شیمیایی به کار رفته در آزمایش‌ها دارای خلوص آزمایشگاهی و از شرکت مرک (آلمان) تهیه شدند. در تمام آزمایش‌ها از آب مقطر و دیونیزه‌شده استفاده گردید. در این پژوهش، برای توزین نمونه‌ها از ترازوی تجزیه‌ای با دقت اندازه‌گیری یک ده هزارم مدل AS 220 R2 PLUS شرکت RADWAG (لهستان) و جهت اندازه‌گیری دانسیته نمونه‌ها از کیت دانسیته مدل KIT 85 استفاده شد. برای ذوب نمونه‌ها از کوره مدل F11L-1250 شرکت آذرکوره (ایران) و برای آزمون فروشویی از آون مدل Memmert UM200-OVEN شرکت Gemini BV استفاده شد. تجزیه عنصری نمونه‌های حاوی سزیم توسط طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) مدل SPECTRA-AA200 از شرکت VARIAN انجام گرفت.

۲،۲ روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش تهیه‌ی فرم‌های پسماند شیشه‌ای با استفاده از پسماند شبیه‌سازی غیرپرتوزا مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب پسماند شبیه‌سازی شده غیرپرتوزای مور استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. اثر دمای عملیاتی فرآیند ذوب در محدوده ۱۰۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و میزان بارگذاری پسماند در محدوده ۳۰ تا ۵۰ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت. زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان پیش‌ماده شیشه‌ساز در تهیه فرم پسماند شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور ابتدا ترکیب پسماند شبیه‌سازی شده با اختلاط مواد اولیه طبق جدول (۱) آماده شد و سپس با توجه به ترکیب درصد مربوط به هر فرم پسماند، مخلوط خشک ۳۰ گرمی شامل پودر زئولیت کلینوپتیلولیت به عنوان پیش‌ماده شیشه‌ساز و ترکیب پسماند شبیه‌سازی شده با نسبت مشخص آماده شد. برای همگن شدن ترکیب خشک،

مقداری آب مقطر به آن اضافه و به خوبی هم زده شد. سپس مخلوط‌تر درون بوتله آلومینا ریخته شد و به کوره ذوب منتقل شد. دمای کوره با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه افزایش یافت تا به دمای نهایی رسیده و برای زمان ۲ ساعت در آن دما باقی ماند. سپس مذاب از کوره ذوب خارج شده و در کوره آنیل پیش‌گرم‌شده در دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد تا شیشه حاصل شده، فرآیند آنیلینگ را به آرامی طی کند. به منظور تعیین فاکتور کاهش حجم در فرآیند تثبیت، ابتدا دانسیته‌ی فرم‌های پسماند شیشه‌ای تهیه شده اندازه‌گیری شد. با اندازه‌گیری دانسیته‌ی نمونه‌ها، حجم فرم پسماند نهایی تهیه شده به دست خواهد آمد. حجم اولیه پسماند نیز با فرض غلظت ۴۰/۱۶ g/L پسماند تغلیظ شده تخمین زده شد. بر این اساس فاکتور کاهش حجم (VRR) توسط رابطه‌ی ۱ محاسبه شد.

$$VRR = \frac{(V_i - V_f)}{V_i} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه V_i و V_f به ترتیب حجم اولیه پسماند و حجم نهایی فرم پسماند شیشه‌ای می‌باشند.

جدول ۱. ترکیب درصد ترکیبات تشکیل دهنده پسماند شبیه سازی شده

درصد وزنی (Wt%)	ترکیب جایگزین پسماند
۱۵	Na ₂ SO ₄
۹	NaCl
۲۷	B ₂ O ₃
۴۰	NaOH
۱۶	Na ₃ PO ₄
۲۲	NaNO ₃
۱	CsNO ₃
۱۲	Sr(NO ₃) ₂
۰.۵	FeCl ₃
۲.۵	CaCl ₂

به منظور بررسی میزان فروشویی عناصر موجود در فرم‌های پسماند شیشه‌ای تهیه شده، از آزمون فروشویی PCT^۱ استفاده شد [۴]. در محلول حاصل از فروشویی پودر شیشه، غلظت سزیم با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی و غلظت استرانسیم با استفاده از روش طیف‌سنجی نشر اتمی تعیین شد. در نهایت میزان فروشویی بهنجار شده این عناصر بر حسب (g/cm².day) طبق رابطه ۲ محاسبه شد.

$$NR = \frac{c}{(f)(SA/V)(t)} \quad (2)$$

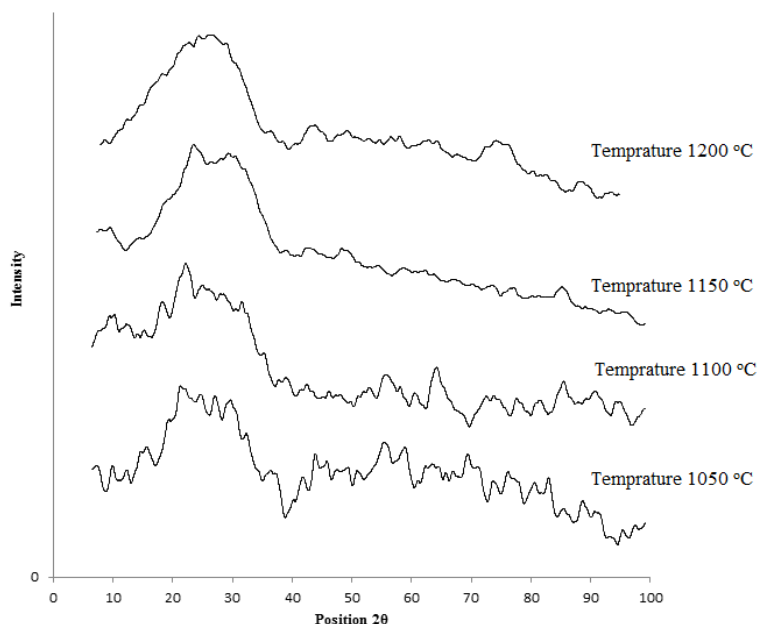
که در این رابطه c غلظت عنصر مورد نظر در محلول فروشویی بر حسب (g/L)، f نسبت وزنی عنصر موجود در ماتریس اولیه، SA/V نسبت سطح نمونه مورد به حجم محلول فروشویی بر حسب (cm²/L) و t مدت زمان فروشویی بر حسب روز است.

۳. نتایج

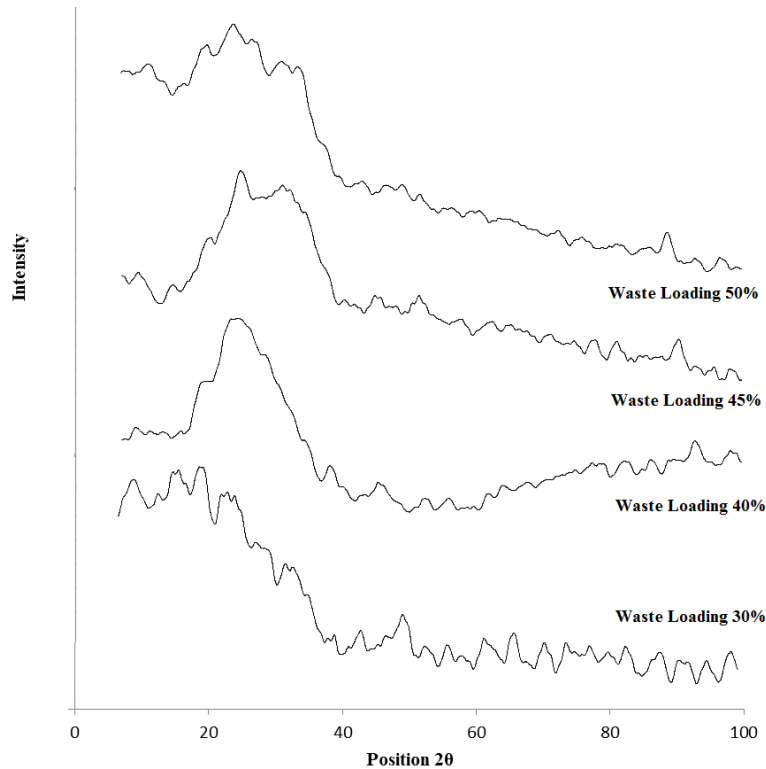
¹ Product Consistency Test (PCT)

۱.۳ مشخصه‌یابی فرم‌های پسماند

مشخصه‌یابی فرم‌های پسماند تهیه‌شده بوسیله آنالیزهای XRD و SEM-EDS انجام گرفت. در شکل ۱ اثر پارامتر دما بر الگوی پراش اشعه ایکس و همگن بودن ساختاری فرم پسماند با مقدار بارگذاری ۴۵ درصد پسماند، ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۱ مشخص است، در میزان بارگذاری ۴۵ درصد پسماند، در دماهای بالاتر از ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های فاز کریستالی حاصل از زئولیت از بین رفته و نمودار XRD بصورت پیوسته‌تر مشاهده می‌شود شد که بیانگر آمورف بودن ساختار فرم پسماند است. همچنین وجود فاز کریستالی در نمونه‌های با دمای ذوب پایین‌تر، تأثیر نامطلوبی در میزان فروشویی عناصر پرتوزا به دنبال خواهد داشت. از این‌رو حداقل دمای مورد نیاز برای تهیه فرم‌های پسماند شیشه‌ای، ۱۱۵۰°C می‌باشد و دماهایی همچون، ۱۰۵۰°C و ۱۱۰۰°C دمای مناسبی برای تهیه فرم‌های پسماند شیشه‌ای نمی‌باشند [۳، ۵-۷]. در شکل ۲ اثر میزان بارگذاری پسماند بر ساختار کریستالی فرم پسماند در دمای ذوب ۱۱۵۰°C ارائه شده است. همان‌گونه که مشخص است، در بارگذاری‌های ۳۰٪ و ۴۰٪ پسماند، هنوز فازهای کریستالی زئولیت در نمونه‌ها حضور دارند ولی با افزایش میزان بارگذاری به ۴۵٪ و ۵۰٪ ساختار آمورف در فرم نهایی پسماند مشاهده می‌شود [۳، ۶].



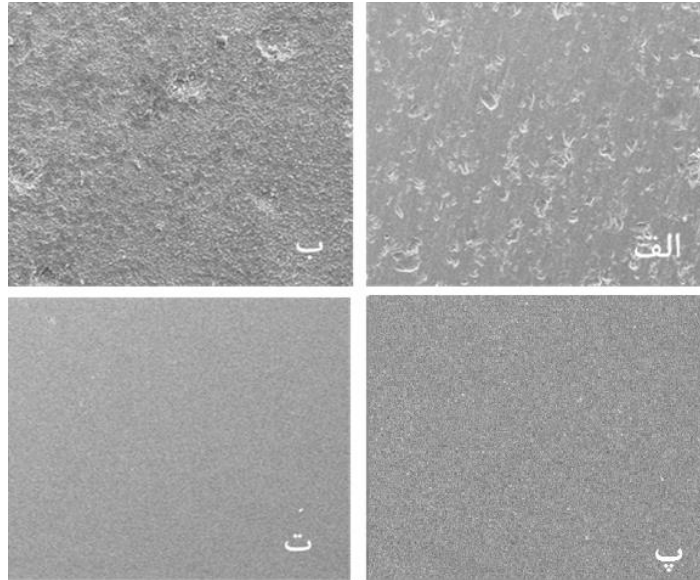
شکل ۱. اثر دمای ذوب بر ساختار کریستالی فرم پسماند (میزان بارگذاری پسماند ۴۵٪)



شکل ۲. اثر میزان بارگذاری پسماند بر ساختار کریستالی فرم پسماند (دمای ذوب °C ۱۱۵۰)

با توجه به اطلاعات جدول ۱، برخی عناصر شیشه‌ساز نظیر بور و سدیم به میزان بالایی در پسماند اولیه وجود دارد که باعث کاهش دمای ذوب ترکیب و تشکیل ساختار آمورف در فرم نهایی پسماند خواهد شد [۲]. به همین دلیل در میزان بارگذاری‌های پایین‌تر پسماند ساختار کریستالی زئولیت همچنان مشاهده می‌شود. البته در بارگذاری‌های بالای پسماند نیز به دلیل حضور گوگرد بیشتر شاهد پیدایش جدایش فاز در فرم‌های پسماند شیشه‌ای به دلیل انحلال پایین ترکیبات سولفات در ساختار شیشه هستیم. بر اساس نتایج به دست آمده، دمای ذوب °C ۱۱۵۰ و میزان بارگذاری پسماند ۴۵٪ شرایط مطلوبی برای تثبیت پسماند فراهم می‌کنند.

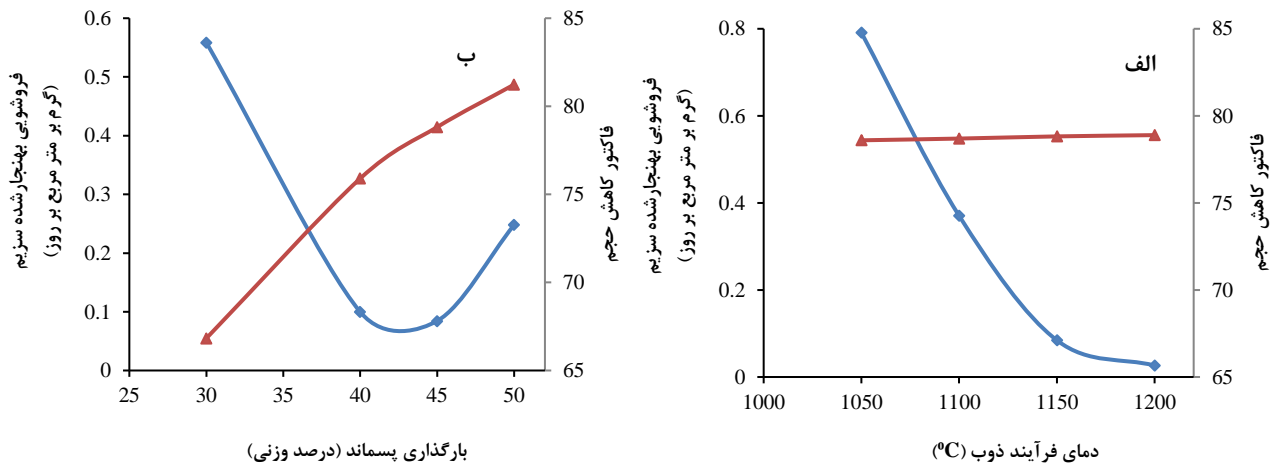
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فرم‌های پسماند حاوی ۴۵٪ وزنی پسماند تهیه شده در دماهای مختلف در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تجمع عناصر در فرم پسماند وجود داشته و ساختار ناهمگن ایجاد شده است. تجمع فاز مشاهده شده در تصاویر SEM، ترکیب زئولیت واکنش نداده است. کم بودن میزان حلالیت برخی عناصر نظیر گوگرد در دمای پایین نیز منجر به تجمع این عناصر در ساختار شیشه‌ای شده و باعث ناهمگنی ترکیب می‌شود.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فرم‌های پسماند حاوی ۴۵٪ وزنی پسماند (الف: در دمای 1050°C ، ب: در دمای 1100°C ، پ: در دمای 1150°C ، ت: در دمای 1200°C)

۲.۳ بررسی میزان فروشویی و فاکتور کاهش حجم پسماند

اثر دمای فرآیند ذوب و میزان بارگذاری پسماند بر فاکتور کاهش حجم و میزان فروشویی بهنجار شده سزیم در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در یک بارگذاری ثابت پسماند (۴۵٪ وزنی)، فاکتور کاهش حجم با افزایش دما اندکی افزایش می‌یابد که این امر مرتبط با افزایش دانسیته فرم پسماند نهایی با افزایش دما است (شکل ۴-الف). همچنین در یک دمای ثابت (1150°C)، افزایش بارگذاری پسماند سبب افزایش فاکتور کاهش حجم می‌گردد (شکل ۴-ب). با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین فاکتور کاهش حجم $81/27$ در بارگذاری پسماند ۵۰٪ و دمای ذوب 1200 درجه سانتی‌گراد حاصل شد.



شکل ۴. اثر دمای فرآیند ذوب و میزان بارگذاری پسماند بر فاکتور کاهش حجم (▲) و فروشویی بهنجار شده سزیم (■)

با توجه به این نمودارها در یک بارگذاری ثابت پسماند (۴۵٪ وزنی)، با افزایش دمای ذوب شرایط بهتری برای تشکیل فرم پسماند شیشه‌ای مقاوم به فروشویی ایجاد می‌شود (شکل ۴-الف). همچنین در یک دمای ذوب ثابت (1150°C)، با افزایش بارگذاری پسماند تا ۴۵-۴۰ درصد وزنی، به دلیل بیشتر شدن میزان عناصر شیشه‌ساز موجود در ترکیب و در نتیجه تولید ساختار شیشه‌ای مقاوم، میزان فروشویی سزیم کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش بیشتر بارگذاری پسماند تا ۵۰ درصد وزنی، مجدداً میزان فروشویی سزیم افزایش پیدا می‌کند که این امر به دلیل جدایش فازی ناشی از انحلال

پایین ترکیبات سولفات در شیشه است (شکل ۴-ب). بر اساس نتایج حداقل میزان فروشویی بهنجار شده‌ی سزیم از فرم پسماند تهیه شده در بارگذاری ۴۵ درصد پسماند و دمای ذوب ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، برابر با 2.64×10^{-2} به دست می‌آید.

با توجه به نتایج به دست آمده ترکیب شیشه‌ای حاوی ۴۵ درصد وزنی پسماند و ۵۵ درصد وزنی زئولیت تهیه شده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین شرایط برای دستیابی به فرم پسماند شیشه‌ای با بیشترین میزان بارگذاری پسماند در پایین‌ترین دمای ذوب را فراهم می‌آورد.

۴. نتیجه‌گیری

در این پروژه، تثبیت پسماند تغلیظ شده با سطح پرتوزایی کم و متوسط تولیدی در نیروگاه بوشهر در ماتریس شیشه با استفاده از پیش‌ماده شیشه‌ساز زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های انجام شده نشان داد که فرم‌های پسماند تهیه شده در دمای پایین‌تر از ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و میزان بارگذاری پایین پسماند، دارای فاز کریستالی زئولیت هستند. با افزایش دمای ذوب و میزان بارگذاری پسماند، فرم پسماند تولیدی ساختار آمورف شیشه‌ای پیدا کرد. با این‌حال در بارگذاری‌های بالای پسماند (۵۰٪ وزنی) در ماتریس شیشه جدایش فازی در نمونه‌ها مشاهده شد. آنالیز این فاز سفید رنگ نشان داد که بخش اعظمی از آن شامل گوگرد و مقداری از عناصر سزیم و استرانسیم بوده که این امر موجب افزایش میزان فروشویی این عناصر خواهد شد. شرایط بهینه برای تثبیت پسماند با بارگذاری ۴۵٪ پسماند، ۵۵٪ زئولیت در دمای ذوب ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به نحوی انتخاب شد که بیشترین میزان بارگذاری پسماند در پایین‌ترین دمای ذوب منجر به تشکیل فرم پسماندی شیشه‌ای با ساختار آمورف گردد که از نظر شیمیایی و ساختاری همگن بوده و بیشترین میزان پایداری شیمیایی و مقاومت نسبت به فروشویی سزیم را داشته باشد. فروشویی بهنجار شده‌ی سزیم از فرم پسماند شیشه‌ای تهیه شده در شرایط بهینه برابر با 8.44×10^{-2} گرم بر مترمربع بر روز به دست آمد. همچنین فاکتور کاهش حجم نسبی نمونه‌ی ساخته شده در شرایط بهینه برابر با ۷۸٫۸۲٪ محاسبه شد. مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها با سایر مطالعات انجام شده در زمینه تثبیت پسماند با پرتوزایی سطح پایین و متوسط نیروگاهی در ماتریس شیشه نشان داد که اطلاعات به دست آمده در تطابق خوبی با سایر مطالعات می‌باشد [۳].

۵. مراجع

1. *Final Safety Analyses Report*. 2007: 49.BU.1.0.0.0.FSAR.RDR0010. Nuclear Power Plant Division. Tehran : Nuclear power plant Bushehr.
2. Ojovan, M.I., W.E. Lee, and S.N. Kalmykov, *An introduction to nuclear waste immobilisation*. 2019: Elsevier.
3. Lifanov, F.A., et al., *Cold crucible vitrification of NPP operational waste*. MRS Online Proceedings Library (OPL), 2002. **757**.
4. Spectrometry, P.-A.E. *Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT) 1*. 2002.
5. Kiryanova, O., et al., *Joint vitrification of various mixed wastes*. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1999. **608**.
6. Sobolev, I., et al., *Vitrification processes for low, intermediate radioactive and mixed wastes*. *Glass Technology*, 2005. **46**(1): p. 28-35.
7. Laverov, N., et al., *Glasses for immobilization of low-and intermediate-level radioactive waste*. *Geology of Ore Deposits*, 2013. **55**(2): p. 71-95.