การบำบัดกากของเหลวกัมมันตรังสีระดับรังสีต่ำของซีเซียม-137 และเทคนิเชียม-99 โดยใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดอนินทรียสาร

นันทวรรณ ยะอนันต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535

ISBN 974-582-370-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019389
i17216816

TREATMENT OF LOW-LEVEL RADIOACTIVE CESIUM-137 AND TECHNETIUM-99 LIQUID WASTES BY INORGANIC ION-EXCHANGERS

NANTHAVAN YA-ANANT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Nuclear Technology
Graduate School
Chulalongkorn University
1992

ISBN 974-582-370-8

Thesis Title	TREATMENT OF LOW-LEVEL RADIOACTIVE CESIUM-137 AND TECHNETIUM-99 LIQUID WASTES BY INORGANIC ION-EXCHANGERS
By	Miss Nanthavan Ya-anant
Department	Nuclear Technology
Thesis Advisor	Mr.Pathom Yamkate
Thesis Co-Advisor	Dr.Supitcha Chanyotha

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Comittee

Chyagrit Siri-Upathum
..... Chairman
(Assistant Professor Chyagrit Siri-Upathum)

Pathom Yamkate
..... Member
(Mr. Pathom Yamkate)

Siriwattana Banchorndhevakul
..... Member
(Assistant Professor Siriwattana Banchorndhevakul)

Supitcha Chanyotha
..... Member
(Dr. Supitcha Chanyotha)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นันทวรรณ ยะอนันต์ : การบำบัดกากของเหลวกัมมันตรังสีระดับต่ำของซีเซียม-137 และเทคนิเชียม-99 โดยใช้สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดอนินทรียสาร (TREATMENT OF LOW-LEVEL RADIOACTIVE CESIUM-137 AND TECHNETIUM-99 LIQUID WASTES BY INORGANIC ION-EXCHANGERS) อ.ที่ปรึกษา : นายปฐม แหยมเกตุ อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.สุพิชชา จันทร์โยธา, 117 หน้า. ISBN 974-582-370-8

การศึกษาการบำบัดกากของเหลวกัมมันตรังสีระดับต่ำของซีเซียม-137 และเทคนิเชียม-99 โดยใช้สารแลกเปลี่ยนชนิดอนินทรียสาร มีจุดมุ่งหมายที่จะคัดเลือกสารแลกเปลี่ยนไอออนที่มีราคาไม่แพงและเหมาะสมในการแปรสภาพกากเป็นผลิตภัณฑ์กากที่เหมาะกับการทิ้งกากโดยถาวร โดยการหาประสิทธิภาพการดูดจับซีเซียม-137 และเทคนิเชียม-99 ซึ่งมีการทดลองหาสภาวะต่าง ๆ ได้แก่ สภาพความเป็นกรด-ด่าง เวลา อุณหภูมิ และปริมาณของสารแลกเปลี่ยนไอออนที่เหมาะสม สารแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้ทดลองได้แก่ สารจากธรรมชาติ เช่น เบนโทไนท์ เกาโอลิไนท์ ทราย ดินปนทราย และสารที่สังเคราะห์ขึ้น เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซีโอไลท์ แอนติโมนีเพนทรอกไซด์ และไฮเดท-แอนติโมนีเพนทรอกไซด์ (HAP) ทั้งยังศึกษากรรมวิธีเบื้องต้นในการแปรสภาพผลิตภัณฑ์กาก โดยการผนึกกากด้วยซีเมนต์ รวมทั้งศึกษาการตรวจสอบคุณสมบัติเบื้องต้นของผลิตภัณฑ์กาก เช่น การทดสอบเสถียรภาพเชิงพลิกส์ การทนแรงอัดและการถูกชะล้างของสารรังสี

ผลการทดลองปรากฏว่า สารที่ดูดจับซีเซียม-137 ได้ดี ได้แก่ ซีโอไลท์ เกาโอลิไนท์ แอนติโมนีเพนทรอกไซด์ ดินปนทราย ทราย และ HAP โดยมีประสิทธิภาพการดูดจับร้อยละ 99, 98, 88, 87, 86, 85 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 25-50 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่าง 3-9 และเวลาที่เหมาะสม 10-20 นาที ส่วนสารที่ดูดจับเทคนิเชียม-99 ได้ดีที่สุดคือแอนติโมนีเพนทรอกไซด์ มีประสิทธิภาพการดูดจับร้อยละ 80-90 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรด-ด่าง 1-9 และใช้เวลา 5 วัน การทดลองผนึกกากด้วยซีเมนต์และทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นทางเสถียรภาพเชิงพลิกส์และการทนแรงอัดพบว่า ทุกตัวอย่างมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปในช่วงเวลาบ่ม 28 วัน สำหรับเบนโทไนท์ เกาโอลิไนท์ ซีโอไลท์ ไทเทเนียมไดออกไซด์และทราย อยู่ในช่วง 7-15, 2-6, 6-19, 3-10 และ 4-5 ตามลำดับ ส่วนการทนแรงอัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ทนทานซึ่งในที่นี้ได้กำหนดค่าการทนแรงอัดไม่น้อยกว่า 150 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร พบว่าอัตราส่วนกาก/ปูนซีเมนต์ที่เหมาะสม สำหรับเบนโทไนท์ เกาโอลิไนท์ ซีโอไลท์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และทราย มีค่าร้อยละ 19, 24, 25, 45 และ 54 ตามลำดับ การศึกษาเบื้องต้นการถูกชะล้างของสารรังสีซีเซียม-137 ใช้ช่วงเวลา 11 วัน โดยทดลองเฉพาะเกาโอลิไนท์ พบว่าอัตราการถูกชะล้างอยู่ในช่วง 10^{-3} กรัมต่อตารางเซนติเมตรต่อวัน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C117132 : MAJOR NUCLEAR TECHNOLOGY
KEY WORD: : RADIOACTIVE WASTE/ION-EXCHANGER/CESIUM-137/TECHNETIUM-99
NANTHAVAN YA-A-NANT : TREATMENT OF LOW-LEVEL RADIOACTIVE CESIUM-137 AND TECHNETIUM-99 LIQUID WASTES BY INORGANIC ION-EXCHANGERS. THESIS ADVISOR : MR. PATHOM YAMKATE, THESIS CO-ADVISOR : DR. SUPITCHA CHANYOTHA, 117 pp. ISBN 974-582-370-8

This study has been directed towards the testing and evaluation of selected inorganic ion-exchangers that are inexpensive and suitable for the conditioning and disposal of radioactive wastes. The experiments were based on sorption characteristics of inorganic ion-exchange materials and their ability to retain radionuclides. The sorpition efficiency of cesium-137 and technetium-99 on exchangers was tested under various conditions including the effect of pH, equilibrium time, temperature and concentration for bentonite, kaolinite, sand and sandy soil, which are classified as natural inorganic exchangers. Titanium dioxide, zeolite, antimony pentioxide and hydrated antimony pentoxide (HAP) were used as synthetic inorganic exchangers. This report also includes a basic study of the cementation process along with the measurement of several important waste form properties such as physical stability, compressive strength and leachability.

The percentage sorption efficiency of cesium-137 was found to be 99, 98, 88, 87, 86 and 85 respectively for zeolite, kaolinite, antimony pentoxide, sandy soil, sand and HAP, at 25-50^{o}C, pH range 3-9 and 10-20 minutes contanct time. The sorption of technetium-99 on antimony pentoxide was 80-90, at 25^{o}C, pH range 1-9 and 5 days contact time. The physical stability tests indicated that all specimens had good homogeneity. Percentages of weight-loss after 28 day cure times at ambient room temperature were in the range of 7-15, 2-6, 6-9, 3-10 and 4-5 for bentonite, kaolinite, zeolite, titanium dioxide and sand respectively. The compressive strength of conditioned waste form consisting of various simulated waste compositions are reported. For the purpose of these study, an arbitrary compressive strength value of 150 kgm/cm^{2} was established. The proper percentage composition of cemented wastes were 19, 24, 25, 45 and 54 for bentonite, kaolinite, zeolite, titanium dioxide and sand respectively. The leachability for kaolinite cemented waste containing cesium-137 was found to be approximately 10^{-3} g/cm^{2}. day after an 11 day leach test.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to her adviser, Mr.Pathom Yamkate, who has been giving all his support, valuable advice, supervision and guidance throughout this work.

Many suggestions and recommendations provided by Dr.Supitcha Chanyotha, her thesis co-adviser, is deeply appreciated.

The author is grateful to Assistant Professor Chyagrit Siri-Upathum and Assistant Professor Siriwattana Banchorndhevakul for their suggestions and criticisms. Special thanks are due to Dr.Seree Chanyotha and his staff of the Civil Engineering Department, Chulalongkorn University, for his assistance on the Compressive Strength testing.

The author is very grateful to the Graduate School, Chulalongkorn University for funding the scholarship for this research.

The author would also like to express her appreciation to Dr.Uraiwan Roubin, ex-senior scientist of the Waste Management Division for her kind guidance and suggestions at the beginning of this work. Special appreciation is also due to Dr.Peter Colombo of Brookhaven National Laboratory, New York, USA, an IAEA expert, who is so kind to correct the errertic English of this thesis and giving various valuable recommendations.

Finally, the author wishes to extend her sincere appreciation to the Radioactive Waste Management Division, Office of Atomic Energy for Peace, and its staff members for providing equipments, facilities as well as support and assistance throughout this work.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
1.1 The Problem	1
1.2 Objective	3
1.3 Scope	3
1.4 Literature Search of Previous Work	3
II. THEORETICAL APPROACHS	6
2.1 Source of Technetium-99 and Cesium-137	6
2.2 Principles of Ion-exchange Process	11
2.3 Ion-exchange Materials	17
2.4 Limitations of Ion-exchangers	28
2.5 Principles of Immobilizing Processes	33
2.6 Cementing Materials	34
2.7 Cementation Processes	37
2.8 Basic Properties of Cemented Wastes	41
III.TREATMENT PROCESSES	52
3.1 Materials	52
3.2 Apparatus	53
3.3 Procedures	54
3.3.1 Experiments on Sorption Characteristics	54
3.3.2 Cementation Process Experiment Wastes Test	56

	PAGE
IV. RESULTS	64
4.1 Experiment on Sorption Characteristics	64
4.2 Cementation Process Experiment	65
V. CONCLUSIONS	79
VI. DISCUSSION AND RECOMMENDATIONS	81
6.1 Discussion	81
6.2 Recommendations	83
REFERENCES	84
APPENDIX	89
APPENDIX A	90
APPENDIX B	113
CURRICULUM VITAE	117

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Basic Types of Inorganic Ion-exchange Materials.	19
2.2	Typical Cement Compositions.	29
5.1	The Optimum Range of Conditions for the Sorption of Cesium-137 on Various Ion-exchange Materials.	79
6.1	Size Comparison between a Laboratory Specimen and an Actual Waste Form.	82
Appendix A		
A.1	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Titanium Dioxide as Effected by pH and Contact Time.	90
A.2	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Zeolite as Effected by pH and Contact Time.	90
A.3	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Bentonite as Effected by pH and Contact Time.	91
A.4	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Kaolinite as Effected by pH and Contact Time.	91
A.5	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Sand as Effected by pH and Contact Time.	92
A.6	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Sandy Soil as Effected by pH and Contact Time.	92
A.7	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on HAP as Effected by pH and Contact Time.	93
A.8	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Antimony Pentoxide as Effected by pH and Contact Time.	93
A.9	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{137}Cs by Various Exchangers (pH 7, 25°C, Various Contact Time)	94
A.10	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{137}Cs at Various Temperatures (pH 7, 1hr.Contact Time)	95
A.11	% Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Titanium Dioxide as Effected by pH and Contact Time.	95

TABLE	PAGE
A.12 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Zeolite as Effected by pH and Contact Time.	96
A.13 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Bentonite as Effected by pH and Contact Time.	96
A.14 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Kaolinite as Effected by pH and Contact Time.	97
A.15 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Sand as Effected by pH and Contact Time.	97
A.16 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Sandy Soil as Effected by pH and Contact Time.	98
A.17 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on HAP as Effected by pH and Contact Time.	98
A.18 % Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Antimony Pentoxide as Effected by pH and Contact Time.	99
A.19 A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Various Exchangers at Various Times, Optimum pH, 25°C.	99
A.20 A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{99}Tc at Various Temperatures, pH 7 and 1 day Contact Time.	100
A.21 The Optimum Quantities of Inorganic Ion-exchangers for ^{137}Cs Sorption.	101
A.22 The Optimum Quantities of Inorganic Ion-exchangers for ^{99}Tc Sorption.	102
A.23 Density of Cemented-Exchange Materials.	103
A.24 Weight Ratio of Titanium Dioxide to Cement.	104
A.25 Weight Ratio of Zeolite to Cement.	104
A.26 Weight Ratio of Bentonite to Cement.	105
A.27 Weight Ratio of Kaolinite to Cement.	105
A.28 Weight Ratio of Sand to Cement.	106
A.29 A Comparison of the Homogenetity of Cements Waste Forms.	106
A.30 Density and Percentage of Weight-loss after Curing Time (28 days).	107

TABLE		PAGE
A.31	Compressive Strength of Titanium Dioxide-Cement.	108
A.32	Compressive Strength of Zeolite-Cement.	108
A.33	Compressive Strength of Bentonite-Cement.	109
A.34	Compressive Strength of Kaolinite-Cement.	109
A.35	Compressive Strength of Sand-Cement.	110
A.36	Optimum Exchanger/Cement Ratio related to Compressive Strength by Linear Regression Equation.	110
A.37	Cesium-137 Leaching Data for Kaolinite/Cement Wastes-Forms	111
A.38	The Leach Rate of Cesium-137 for Kaolinite/Cement Wastes-Forms	112

Appendix B

B-1	Ratio of Height/Diameter with the Multiple Correction Factor for Compressive Strength.	114
B-2	Calculation of Exchander/Cement related to Compressive Strength by Linear Regression Equation.	115
B-3	Curve Fit of Leach Rate relatived to the Logarithmic Regression Equation.	116

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Decay Scheme of Technetium-99.	8
2.2	Decay Scheme of Cesium-137.	10
2.3	Structure of Kaolinite.	23
2.4	Molecular Sieve Structure of Zeolite.	25
2.5	Example of In-drum Mixing Process.	38
2.6	In-line Mixing Cementation Process.	38
2.7	Mobile Cementation Plant (DEWA).	40
2.8	Soxhlet Leach Test Apparatus.	49
2.9	Slow Leach Test Apparatus.	49
3.1	Machanical Shaker.	59
3.2	Nucleus Personal Computer Analyzer (PCA-II) Card Multi-channel Analyzer.	59
3.3	Beta Liquid Scintilation Counter.	60
3.4	Cement Mixer.	61
3.5	Conditioned Specimens.	61
3.6	Compressive Strength Test.	62
3.7	Accelerated Leaching Test. A) at 25 °C B) at 50 °C	63
4.1	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Titanium Dioxide as Effected by pH and Contact Time.	67
4.2	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Zeolite as Effected by pH and Contact Time.	67
4.3	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Bentonite as Effected by pH and Contact Time.	68
4.4	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Kaolinite as Effected by pH and Contact Time.	68
4.5	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Sand as Effected by pH and Contact Time.	69
4.6	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Sandy Soil as Effected by pH and Contact Time.	69

FIGURE		PAGE
4.7	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on HAP as Effected by pH and Contact Time.	70
4.8	% Sorption Efficiency of ^{137}Cs on Antimony Pentoxide as Effected by pH and Contact Time.	70
4.9	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{137}Cs by Various Exchangers (pH 7, 25 °C, Various Contact Time)	71
4.10	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{137}Cs at Various Temperatures (pH 7, 1hr.Contact Time)	71
4.11	% Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Titanium Dioxide as Effected by pH and Contact Time.	72
4.12	% Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Zeolite as Effected by pH and Contact Time.	72
4.13	% Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Kaolinite as Effected by pH and Contact Time.	73
4.14	% Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Antimony Pentoxide as Effected by pH and Contact Time.	73
4.15	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{99}Tc on Various Exchangers at Various Times, Optimum pH, 25 °C.	74
4.16	A Comparison of the Sorption Efficiency of ^{99}Tc at Various Temperatures, pH 7 and 1 day Contact Time.	74
4.17	A Comparison of the Compressive Strength of Various Cemented Waste Forms.	75
4.18	A Comparison of the Optimum Exchanger/Cement Ratio of Various Waste Forms.	75
4.19	^{137}Cs Leachability for Kaolinite/Cement Waste Forms by Incremental Fraction Leached.	76
4.20	^{137}Cs Leachability for Kaolinite/Cement Waste Forms by Cumulative Fraction Leached.	76
4.21	A Prediction of ^{137}Cs Leachability for Kaolinite/ Cement Waste Forms at 25 °C, for 200 days.	77
4.22	A Prediction of ^{137}Cs Leachability for Kaolinite/ Cement Waste Forms at 50 °C, for 200 days.	78