ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Grażyna ZAKRZEWSKA-TRZNADEL[1], Marian HARASIMOWICZ
Bogdan TYMIŃSKI, Andrzej G. CHMIELEWSKI

OCZYSZCZANIE ROZTWORÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH ZA POMOCĄ MEMBRAN CERAMICZNYCH

Streszczenie. Zaprezentowano wyniki doświadczeń z filtracyjnymi elementami *MEMBRALOX*® and *CéRAM INSIDE*®, o wielkości poru w zakresie 1 kD-100 nm. Eksperymenty prowadzono z nieaktywnymi i promieniotwórczymi roztworami modelowymi oraz rzeczywistymi ściekami radioaktywnymi. W celu uzyskania wysokich współczynników dekontaminacji proces był wspomagany kompleksowaniem. Przetestowano takie środki kompleksujące, jak kwas poliakrylowy i jego sole o różnym stopniu usieciowania, polietylenoimina i żelazocyjanki. Doświadczenia pokazały znaczny wzrost współczynników zatrzymania i dekontaminacji, gdy przed ultrafiltracją dodawano wielkocząsteczkowe ligandy.

PURIFICATION OF RADIOACTIVE SOLUTIONS WITH CERAMIC MEMBRANES

Summary. The results of experiments with MEMBRALOX® and *CéRAM INSIDE*® filtering elements are presented. The pore size of ceramic membranes was in 1kD-100nm ranges. The experiments were performed with non-active and with radioactive model solutions and original radioactive waste samples. To achieve high decontamination factors the process was enhanced by chemical complexation. Such complexants as poly(acrylic) acid and poly(acrylic) acid salts of different crosslinking, polyethylenimine and cyanoferrates were tested. The experiments showed the significant increase of retention and decontamination factors while before ultrafiltration macromolecular ligands were added.

[1] Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul Dorodna 16, 03-195 Warszawa,
e-mail: gzakrzew@orange.ichtj.waw.pl

1. Wprowadzenie

Procesy membranowe od lat wprowadzane są z sukcesem do przemysłu jądrowego. W wielu centrach nuklearnych na całym świecie pracują instalacje membranowe; są one używane między innymi do oczyszczania ciekłych odpadów promieniotwórczych różnego pochodzenia, zawierających zarówno zawiesiny, jak i substancje rozpuszczone w formie jonowej. Często proces oczyszczania połączony jest z odzyskiem cennych substancji rozpuszczonych, takich jak np. kwas borowy. Najlepiej poznaną i łatwą w zastosowaniu jest ultrafiltracja, która w połączeniu z procesem strącania lub adsorpcji na ziarnach gwarantuje wysoki stopień oczyszczenia i duże współczynniki redukcji objętości.

Ultrafiltracja została zastosowana w dwustopniowej instalacji usuwania aktynowców w Sellafield [1] w Wielkiej Brytanii. Na Węgrzech, w elektrowni jądrowej w Paks, pracuje ultrafiltracyjna instalacja do oczyszczania i „recyklingu" zanieczyszczonych roztworów kwasu borowego. W Harwell użyto ultrafiltracji do oddzielenia zawiesiny po flokulacji. Możliwość zastosowania ultrafiltracji do oczyszczania niskoaktywnych ścieków powstających w zakładach do produkcji paliwa jądrowego jest badana w Nukem (Hanau) [2]. Mikrofiltrację i ultrafiltrację stosuje się czasami w układach wielostopniowych do zatężania i oczyszczania ciekłych odpadów jako stopień przygotowania wstępnego [3,4]. Związki o masie cząsteczkowej powyżej „cut-off" membrany ultrafiltracyjnej są oddzielane na tym stopniu, drobniejsze cząsteczki i jony przechodzące do permeatu są oddzielane na dalszych stopniach oczyszczania metodą wyparną, odwróconej osmozy lub w kolumnach jonowymiennych. W Cadarache Nuclear Research Centre [5] i w Harwell [6] prowadzone są intensywne prace nad ultrafiltracją wspomaganą kompleksowaniem.

Ciekłe odpady promieniotwórcze zbierane i przerabiane w Instytucie Energii Atomowej w Świerku zawierają różnorakie substancje promieniotwórcze (całkowita aktywność właściwa $<10^7$ kBq/m3) i nieaktywny balast niepromieniotwórczy (stężenie <5 g/dm^3). Są to często małe jony (np. $^{51}Cr^{3+}$, $H^{51}CrO_4^-$, $^{60}Co^{2+}$, $^{137}Cs^+$, Eu^{152}, Eu^{154}), które łatwo przechodzą przez pory membrany ultrafiltracyjnej. Jak wykazały badania, współczynnik dekontaminacji dla takich membran jest niewiele większy od 1. Sposobem na podwyższenie współczynnika dekontaminacji jest zastosowanie odwróconej osmozy lub procesu hybrydowego, np. UF/kompleksowanie. Wybór odpowiedniej substancji kompleksującej, odpowiedniej dla danego typu ścieków i dającej gwarancję zwiększenia stopnia zatrzymania, jest kluczowym punktem takiego procesu. Dobrą substancję kompleksującą powinny charakteryzować:

- duża masa cząsteczkowa,
- dobra rozpuszczalność,
- zdolność selektywnego wiązania się z jonami i cząsteczkami,
- stabilność kompleksów,

- nietoksyczność,
- niska cena.

Dobór zawiązku kompleksującego powinien opierać się na znajomości składu oczyszczanych odpadów, postaci występujących w nim związków, warunków procesu i charakterystyki membran używanych na dalszym stopniu oczyszczania.

2. Filtracja przez membrany ceramiczne

Celem eksperymentów był dobór właściwych membran ceramicznych, które mogłyby być zastosowane przy przeróbce ciekłych odpadów promieniotwórczych, a także odpowiednich ligandów wielkocząsteczkowych, pozwalających na zatrzymanie małych jonów metali obecnych w odpadach. Eksperymenty prowadzono przy użyciu modelowych roztworów niepromieniotwórczych i roztworów zawierających radioizotopy najczęściej występujące w ściekach radioaktywnych pochodzenia medycznego, takie jak promieniotwórczy kobalt, cez, europ czy lantan. Wykonano również cykl badań z próbami oryginalnych ścieków promieniotwórczych o różnym składzie. Współczynniki zatrzymania i dekontaminacji obliczono na podstawie wzorów:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} * 100\% \tag{1}$$

$$DF = \frac{A_f}{A_p} \tag{2}$$

gdzie: A_f - aktywność właściwa surówki, A_p - aktywność właściwa permeatu, c_p - stężenie substancji rozpuszczonych w permeacie, c_f - stężenie substancji rozpuszczonych w surówce, DF - współczynnik dekontaminacji, R - współczynnik zatrzymania.

2.1. Aparatura, membrany

W badaniach użyto prostej aparatury składającej się ze zbiornika surówki, pompy rotacyjnej, modułu membranowego o przepływie krzyżowym i mierników ciśnienia i przepływu. Przepływ retentatu mierzono za pomocą rotametru, a permeatu – grawimetrycznie za pomocą wagi elektronicznej.

Membrany zastosowane w doświadczeniach – to rurki MEMBRALOX® i trójkanałowe rury CeRAM *INSIDE*®, o rozmiarze poru w zakresie 1 kD-100 nm (tabela 1).

Chemiczne analizy prowadzono przy użyciu chromatografii jonowej (DIONEX 2000i/SP) i analiz ręcznych, pomiar radioaktywności za pomocą standardowej sondy NaI/Tl.

Analizy radiochemiczne przeprowadzono na spektrometrze cyfrowym gamma (EG&G ORTEC) z detektorem germanowym.

Tabela 1

Charakterystyka membran

	MEMBRALOX®	CeRAM INSIDE®
Geometria membrany	Pojedyncza rura	Rura trójkanałowa (Clover)
Powierzchnia filtracji, m^2	0,0055	0,0083
Średnica zewnętrzna, mm	10	10
Średnica kanału, mm	7	3,5
Cut-off	1, 5kD, 20-100 nm	15kD
Długość rurki, m	0,25	0,25

2.2. Wyniki

Przeprowadzone testy filtracji roztworów modelowych zawierających sole nieorganiczne wykazały, że zatrzymanie substancji rozpuszczonych nie przekracza 53%, nawet na membranach o cut off w zakresie nanofiltracji. Aby powiększyć rozmiar cząsteczek zawartych w roztworze i podwyższyć stopień zatrzymania, zastosowano jako kompleksony polimery rozpuszczalne, takie jak: polietylenoimina (PEI), kwas poliakrylowy w formie soli sodowych i potasowych, Instar AS (produkt przemysłowy produkcji polskiej, zawierający kwas poliakrylowy). Stosunek stężenia polimeru do stężenia wiązanego jonu zawierał się w zakresie 1:1-20:1, zgodnie z danymi pochodzącymi z literatury [7,8].

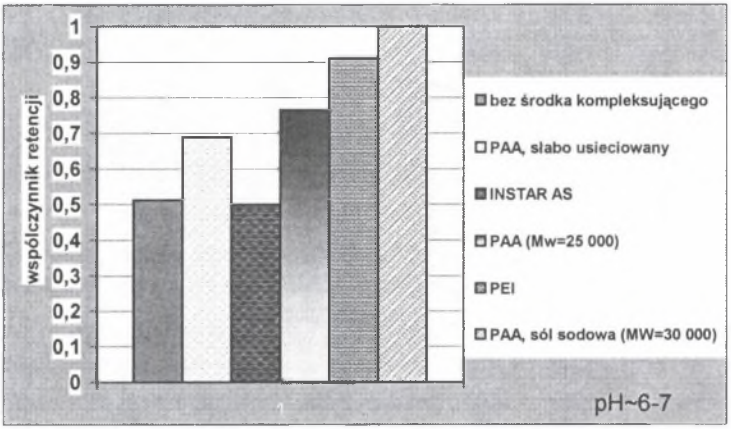
Badania pokazały znaczny wzrost współczynnika retencji w przypadku dodania polimeru wielkocząsteczkowego. W tabeli 2 pokazano wyniki filtracji roztworu $CsNO_3$ dla dwóch membran: MEMBRALOX® o rozmiarze poru 50 nm, i 15 nm - CeRAM *INSIDE*®. Współczynniki zatrzymania jonów Cs^+ przez obie membrany są podobne. Różnice pojawiają się, gdy wprowadza się związek wielkocząsteczkowy; wówczas współczynniki R są wyższe dla membrany MEMBRALOX® Dla wszystkich testowanych membran obserwowano wzrost współczynników zatrzymania i dekontaminacji po wprowadzeniu związków kompleksujących.

Podobne eksperymenty przeprowadzono używając jako związku wiążącego jony żelazocyjanek sodowo-kobaltowy. We wszystkich eksperymentach uzyskano bardzo duże współczynniki zatrzymania, bliskie 1 (tabela 2).

Tabela 2

Wpływ środka kompleksującego na współczynnik zatrzymania jonów Cs^+

Membrana	UF	UF+kompleksowanie (INSTAR AS)	UF+kompleksowanie (PAA, sól sodowa)	UF+kompleksowanie ($K_{1:6}Co_{1:2}Fe(CN)_6$)
MEMBRALOX® 50nm	0,532	0,770	0,959	1
CeRAM *INSIDE*® 15nm	0,530	0,654	0,905	1



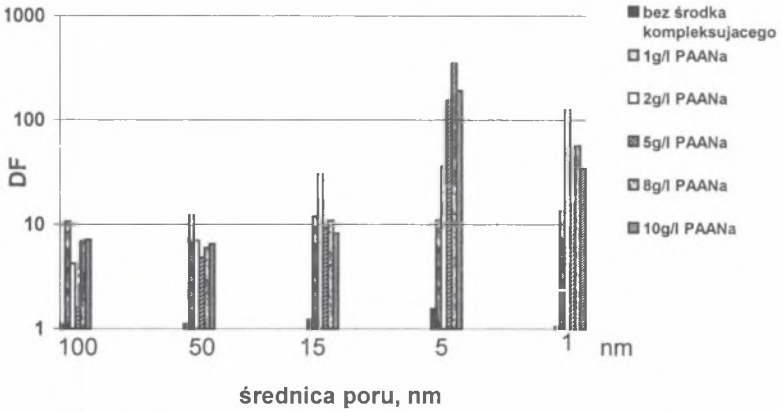
Rys.1. Wpływ środka kompleksującego na zatrzymanie jonów kobaltowych, membrana MEMBRALOX® 50nm
Fig. 1. The influence of complexing agent on retention of cobalt ions, MEMBRALOX® 50nm membrane

Badania nad roztworami zawierającymi jony kobaltu pokazały, że podobnie jak w przypadku cezu, ultrafiltracja nie jest procesem wystarczającym do całkowitego ich zatrzymania i musi być wspomagana kompleksowaniem. Do związania jonów kobaltowych użyto soli sodowej kwasu poliakrylowego, kwasu poliakrylowego o różnym stopniu usieciowania, polietylenoiminę i Instar AS. Wyniki pokazano na rysunku 1.

Wykonane doświadczenia potwierdziły duży wpływ użytego polimeru, jego chemicznej postaci i masy cząsteczkowej, na współczynnik retencji. Najlepsze wyniki uzyskano stosując sól sodową kwasu poliakrylowego o dużym stopniu usieciowania, a także polietylenoiminę.

Współczynnik zatrzymania substancji rozpuszczonych w roztworze wyjściowym jest powiązany ze współczynnikiem dekontaminacji, aczkolwiek wysokie współczynniki zatrzymania nie gwarantują dostatecznego oczyszczenia z substancji promieniotwórczych. Sumarycz-

na aktywność związków radioaktywnych w strumieniach wyjściowych odprowadzanych do środowiska nie powinna przekraczać 10 Bq/dm^3 i ta wielkość musi być brana pod uwagę przy projektowaniu wszystkich urządzeń oczyszczających.



Rys.2. Wpływ stężenia środka kompleksującego na współczynnik dekontaminacji dla membran MEMBRALOX® o różnym cut-off. Filtracja roztworu zawierającego Eu-152

Fig. 2. The influence of concentration of complexing agent on decontamination factor for MEMBRALOX® membranes of different cut-off. Filtration of Eu-152 solution

Eksperymenty pokazały możliwość zwiększenia współczynnika dekontaminacji uzyskiwanego w trakcie pracy instalacji membranowych poprzez zastosowanie ligandów wielkocząsteczkowych wiążących jony promieniotwórcze. Przez odpowiedni dobór ligandu można było uzyskać nawet kilkusetkrotne zwiększenie współczynnika dekontaminacji. Stosując polimery rozpuszczalne należy brać pod uwagę nie tylko ich chemiczną postać, ale także stopień ich usieciowania i wielkość cząsteczki. Równie ważne jest dobranie stężenia polimeru i warunków prowadzenia procesu (np. pH roztworu).

Rysunek 2 pokazuje wyniki eksperymentów prowadzonych z roztworem zawierającym radioaktywny Eu-152. Oprócz radioaktywnego izotopu europu roztwór zawierał nieaktywny tlenek europu rozpuszczony w kwasie azotowym o stężeniu europu 0,5 g/l. Współczynniki dekontamincji uzyskiwane na membranach MEMBRALOX® o różnym cut-off były niskie, nie przekraczały wartości 1,55 (membrana 5 nm). Zastosowanie soli sodowej kwasu poliakrylowego o średniej masie cząsteczkowej 8000 MW pozwoliło na wydatne zwiększenie tych współczynników. Jak pokazał eksperyment, dla badanego roztworu można dobrać odpowiednią membranę oraz stężenie polimeru pozwalające na uzyskanie maksymalnego usunięcia promieniotwórczych jonów.

Literatura

1. Advances in Technologies for Treatment of Low and Intermediate Level Radioactive Liquid Wastes, Technical Report Series No.370, IAEA, Vienna 1994.
2. Commission of the European Communities, research and development on radioactive Waste management and Storage, 3rd Annual Progress Report 1982 of the European Community Programme 1980-1984, Harwood Academic Publishers, 1982.
3. Sen Gupta S.K., Slade J.A., Tulk W.S.: Liquid Radwaste Processing with Crossflow Microfiltration and Spiral Wound Reverse Osmosis, AECL-11270, Feb. 1995, Chalk River, Ontario.
4. Sen Gupta S.K., Buckley L.P., Rimpelainen S., Tremblay A.Y.: Liquid Radwaste Processing with Spiral Wound Reverse Osmosis, WM '96 Conference, Tuscon, Arizona 1996, Feb. 25-29.
5. Barnier R., Caminade S., Loudenot L., Maurel M., Courtois F.: Ultrafiltration treatment of laundry liquid wastes from a nuclear research centre, Conf. on Waste Management, Kyoto 1989.
6. Hooper E.W., Sellers R.M.: Activity Removal from Liquid Streams by Seeded Ultrafiltration, Waste Management '91, Proc. Symp. University of Arizona, Tucson, vol. 1, 1991, 749.
7. Bodzek M., Korus I., Loska K.: Application of hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater, Desalination, 121, 1999, 117-121.
8. Korus I., Bodzek M., Loska K.: Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process, Separation and Purification Technology 17, 1999, 111-116.

Abstract

Liquid low level radioactive wastes contains various radioactive substances and ballast non-active salts, as well. In the solution small radioactive ions are present; most of them can easily pass through the ultrafiltration membrane. The possibility to improve the removal efficiency and increase decontamination factor is the application of combination ultrafiltration/complexation. Many different complexants and absorbers were examined as polyethyleneimine (PEI), polyacrylic acid (PAA) and polyacrylic acid salts of differnt crosslinking, and suspension of hexacyanoferrates.

Ceramic membranes for filtration of radioactive solutions were tested. They were MEMBRALOX® tubes, and CeRAM *INSIDE*® three-channel tubes, with the pore size in 1kD-100nm range (Table 1). The experiments were performed with non-active and with radioac-

tive model solutions, and original radioactive wastes, as well. The study showed the significant increase of retention factors and decontamination factors while the macromolecular compounds were added. The example of the results is shown in Table 1. There are results of filtration of caesium ions for two membranes: MEMBRALOX® tube, 50 nm, and CeRAM *INSIDE*®, 15 nm. Figs 1 and 3 present the influence of complexing agent and its concentration on removal of ^{60}Co and ^{152}Eu from model solutions.

Experiments proved that it is possible to get high decontamination factors with application of ultrafiltration combined with complexation. Very important is the proper selection of macromolecular ligand, its chemical form, crosslinking and concentration in the solution. The process condition, especially pH, are also of great importance.

Advantages of ceramic membranes employed in nuclear industry are found in their extremely high chemical and physical stability (full pH range), resistance to oxidation and solvents and resistance to ionising radiation. Ceramic materials are advantageous where the solutions composed of organic compounds or high radioactive wastes containing the alpha emitters are filtered. High temperature resistance allows the washing with warm streams and sterilisation by steam.