

Andrzej G. CHMIELEWSKI<sup>1</sup>, Marian HARASIMOWICZ<sup>1</sup>, Bogdan TYMIŃSKI<sup>1</sup>,  
Grażyna ZAKRZEWSKA-TRZNADEL<sup>1</sup>,  
Włodzimierz TOMCZAK<sup>2</sup>, Andrzej CHOLERZYŃSKI<sup>2</sup>

## OCZYSZCZANIE CIEKŁYCH ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH ZA POMOCĄ 3-STOPNIOWEJ INSTALACJI PILOTOWEJ JP3RO

**Streszczenie.** W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej została zbudowana instalacja pilotowa z 3 stopniami osmozy odwróconej, przeznaczona do oczyszczania/zatężania ciekłych odpadów promieniotwórczych. Obecnie stanowi ona fragment ciągu technologicznego unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych w ZDUOP IEA w Świerku. Jej wydajność wynosi, zależnie od zasolenia ścieków, od 0,3 do 1,2 m<sup>3</sup>/h, a współczynnik redukcji objętości ścieku osiąga wartości od 2 do 20. Odzyskana woda jest niemal całkowicie wolna od radionuklidów ( $A < 10 \text{ kBq/m}^3$  dla sumarycznej aktywności emiterów  $\beta + \gamma$ ).

## PURIFICATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES USING 3-STAGE PILOT-PLANT JP3RO

**Summary.** At Institute of Nuclear Chemistry and Technology the 3-stage RO pilot-plant for purification/concentration of radioactive wastes was constructed. At present the plant is a part of radioactive waste decontamination line at ZDUOP IEA in Świerk. The capacity of the unit, depending on the total salt concentration, is 0.3 +1.2 m<sup>3</sup>/h and the volume concentration factor 2+20. The water recovered in the process is almost free of radionuclides ( $A < 10 \text{ kBq/m}^3$  for both  $\beta$  and  $\gamma$  emitters).

---

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

<sup>2</sup> Zakład Doświadczalny Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych, Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock – Świerk, fax: 0-22-7180257 ZDUOP-IEA.

## 1. Wstęp

W Polsce powstaje kilkaset m<sup>3</sup> ciekłych odpadów promieniotwórczych (COP). Zalicza się je do grupy odpadów najbardziej niebezpiecznych dla człowieka i środowiska naturalnego, toteż muszą one być unieszkodliwione poprzez rozdzielanie na dwie części: możliwie dużą ilość odzyskanej wody praktycznie wolnej od radionuklidów oraz koncentrat zawierający radionuklidy i inne substancje obecne w ścieku surowym. Już we wczesnym stadium rozwoju procesów membranowych podejmowano próby ich wykorzystania do odzysku wody z odpadów ciekłych. Obecnie metody te są powszechnie stosowane w technologiach jądrowych [1], szczególnie do rozdzielania nisko-i średnioaktywnych ścieków promieniotwórczych na permeat (duża objętość, niskie stężenie substancji rozpuszczonych – w szczególności radionuklidów) i retentat (mała objętość, wysokie stężenie tych substancji).

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej prowadził przez wiele lat prace badawcze nad zastosowaniem ultrafiltracji (UF), ultrafiltracji poprzedzonej kompleksowaniem (CUF), nanofiltracji (NF), destylacji membranowej (MD) i osmozy odwróconej (RO) do oczyszczania/zatężania modelowych i rzeczywistych COP zarówno w skali laboratoryjnej, jak również na wielkolaboratoryjnych jednostkach pilotowych [2].

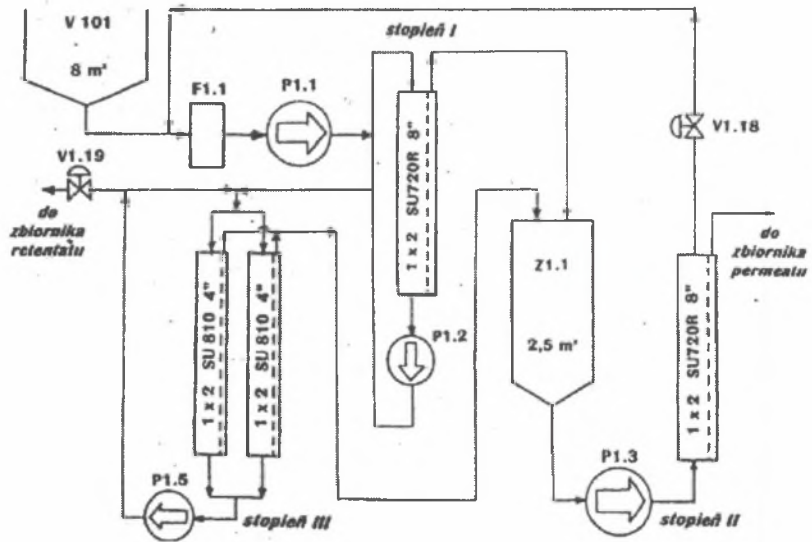
W 1999 r. zbudowano w IChTJ 3-stopniową jednostkę pilotową JP3RO, która rok później została włączona do linii technologicznej unieszkodliwiania COP w Zakładzie Doświadczalnym Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych IEA w Świerku.

## 2. Projekt i budowa jednostki pilotowej JP3RO

Założenia projektowe jednostki pilotowej przygotował IChTJ wspólnie ze ZDUOP IEA, biorąc pod uwagę jej lokalizację, współpracę z instalacją wyparną, możliwość jej połączenia z istniejącymi zbiornikami i innymi urządzeniami oraz przepisami ochrony radiologicznej. Korzystając z membranowych stanowisk laboratoryjnych przebadano efektywność oczyszczania z radionuklidów wielu modelowych roztworów promieniotwórczych i rzeczywistych COP za pomocą modułów RO dostarczonych przez różnych producentów (FILMTEC, NITTO, TriSep, TORAY, ROPUR). Korzystając z bazy danych o modułach produkcji japońskiej będącej w dyspozycji firmy ROPUR AG w Bazylei oraz programu służącego do projektowania systemów membranowych CAROL, przeprowadzono symulację komputerową oczyszczania/zatężania dla kilku różnych COP na instalacji 2-stopniowego oczyszczania uzupełnionej jednym stopniem zatężania retentatu opuszczającego I stopień. Symulacja dała najmniej-  
sze stężenie substancji rozpuszczonych – a więc i radionuklidów – w permeacie z II stopnia

instalacji przy zastosowaniu modułów RO firmy TORAY: dwu 8-calowych SU-720R na stopniach I i II oraz czterech 4-calowych SU-810.

Schemat instalacji oznaczonej symbolem JP3RO przedstawiono na rys.1. Jej podstawowym elementem jest segment pompowo-filtrujący, w którym roztwór najpierw jest oczyszczany na I stopniu – roztwór oczyszczony (permeat z tego stopnia) gromadzony jest w zbiorniku pośrednim Z1.1, natomiast roztwór częściowo zateżony (retentat) podawany jest na baterię modułów stopnia III celem dalszego zateżenia. Permeat z III stopnia kierowany jest do zbiornika Z1.1, gdzie miesza się z permeatem ze stopnia I. Roztwór z tego zbiornika jest kierowany na II stopień celem dalszego oczyszczenia, przy czym retentat z tego stopnia zawracany jest na wejście stopnia I, a permeat jest produktem finalnym, tj. odzyskaną wodą wolną od radionuklidów. Drugim produktem finalnym - koncentratem – jest retentat ze stopnia III.



Rys.1. Schemat jednostki pilotowej JP3RO  
Fig.1. Scheme of JP3RO pilot plant

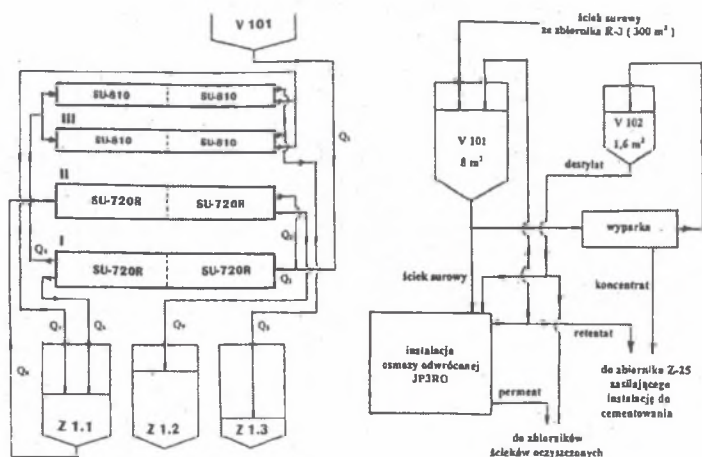
Strumień roztworu kierowany na wejście każdego z modułów powinien mieć wartość zalecaną przez producenta, gdyż zapewnia to optymalne warunki eksploatacji membrany i zabezpiecza jej powierzchnię przed tworzeniem się osadu soli trudno rozpuszczalnych. Drugim ważnym czynnikiem jest utrzymanie odpowiedniego ciśnienia wewnątrz modułu – decyduje ono o wielkości strumienia permeatu i częściowo o zdolności membrany do zatrzymywania substancji rozpuszczonych.

Powyższe warunki dla stopni I i II zapewniają pompy cyrkulacyjne P1.2 i P1.5 oraz pompa ciśnieniowa P1.1; na II stopniu zainstalowana jest tylko pompa ciśnieniowa P1.3 – pompa

cyrkulacyjna nie jest konieczna z uwagi na dużą czystość roztworu podawanego na ten stopień ze zbiornika pośredniego Z1.1. Na torach doprowadzających roztwory do poszczególnych stopni oraz odbierających powstające w wyniku separacji membranowej produkty (permeaty i retentaty) zainstalowano zawory ręczne i automatyczne, przepływomierze, konduktometry oraz miernik przepływowy MMAC do oznaczania poziomu aktywności permeatu końcowego. Przebieg procesu jest kontrolowany i sterowany przez komputer.

Oprócz zbiornika pośredniego Z1.1 istnieją jeszcze dwa zbiorniki stanowiące wyposażenie instalacji JP3RO: Z1.2 – do zbierania permeatu z II stopnia oczyszczania oraz Z1.3 – jest w nim gromadzony retentat ze stopnia III. Jeżeli aktywność właściwa roztworu w Z1.2 jest mniejsza niż  $10 \text{ kBq/m}^3$  (całkowita dla emiterów  $\beta + \gamma$ ), jest on przepompowywany do zbiornika ścieków oczyszczonych, natomiast gdyby wartość ta była przekroczona, zostanie on zawrócony do zbiornika zasilającego V-101 ( $8 \text{ m}^3$ ). Retentat z Z1.3 jest kierowany do zbiornika Z-25 zasilającego instalację do cementowania koncentratów promieniotwórczych.

Sposób połączenia segmentu pompowo-filtrującego z zbiornikami Z1.1, Z1.2 i Z1.3, przebieg strumieni cieczy w instalacji JP3RO oraz jej lokalizację na linii unieszkodliwiania ciekłych odpadów promieniotwórczych przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Cyrkulacja strumieni w instalacji JP3RO i jej umiejscowienie w linii unieszkodliwiania COP

Fig.2. Circulation of the streams in the JP3RO pilot plant and its location in LRW decontamination line

### 3. Wyniki eksperymentów

Przeprowadzono wiele prób oczyszczania zarówno roztworów modelowych, jak i rzeczywistych COP różniących się składem chemicznym i sumaryczną aktywnością właściwą. Część wyników otrzymanych podczas prób wykonanych przed zainstalowaniem JP3RO na linii dekontaminacji COP w ZDUOP IEA w Świerku [3,4] można podsumować następująco:

- przy całkowitym stężeniu soli w oczyszczanych roztworach od 0,1 do 1,0 g/dm<sup>3</sup> uzyskano zmniejszenie ich zawartości w permeacie końcowym od 200 do 630 razy, a aktywność właściwa zmalała od 170 do 560 razy,
- współczynniki dekontaminacji DF uzyskiwane na II stopniu wynosiły zaledwie 1,44-3,15 z powodu bardzo małego stężenia soli w roztworze podawanym na ten stopień ze zbiornika Z1.1 (kilka mg/dm<sup>3</sup>),
- wartości DF na tym stopniu wzrosły do 80 – 90 po dolaniu do Z1.1 porcji roztworu NaCl, przez co całkowite stężenie substancji rozpuszczonych wzrosło do kilkuset mg/dm<sup>3</sup>; przy takim zasoleniu współczynnik retencji dla większości jonów, w tym promieniotwórczych, jest rzędu 98 – 99%,
- operacja ta spowodowała wzrost wartości DF dla całej instalacji JP3RO z kilkuset do 10<sup>4</sup>, co umożliwia oczyszczanie COP o aktywności właściwej do kilkudziesięciu MBq/m<sup>3</sup>,
- COP o aktywności właściwej nie przekraczającej 4 x 10<sup>3</sup> kBq/m<sup>3</sup> ulegają wystarczającemu oczyszczeniu bez dodawania roztworu NaCl do Z1.1, gdyż i bez tej operacji uzyskuje się permeat z II stopnia o aktywności właściwej poniżej 10 kBq/m<sup>3</sup>.

Kolejne próby wykonano po włączeniu JP3RO do linii unieszkodliwiania COP. Tym razem roztworem promieniotwórczym podawanym na wejście instalacji JP3RO była woda z obiegu chłodzącego reaktora MARIA (roztwór C) o zasoleniu około 180 mg/dm<sup>3</sup>. Wyniki uzyskane podczas oczyszczania tego ścieku zestawiono – dla porównania – z wynikami prób wykonanych z dwoma promieniotwórczymi roztworami modelowymi NaCl zawierającymi radioizotop <sup>24</sup>Na (roztwory A i B). Charakterystyki tych roztworów i ścieku były następujące:

- A) woda z sieci lokalnej IEA Świerk oczyszczona na instalacji JP3RO, z dodatkiem roztworu NaCl (150 mg/dm<sup>3</sup>), ze znacznikiem <sup>24</sup>NaCl (A = 1,45 x 10<sup>4</sup> kBq/m<sup>3</sup>),
- B) roztwór A o zwiększonym zasoleniu (1 g/dm<sup>3</sup>); aktywność właściwa – b.z.,
- C) woda z obiegu chłodzenia reaktora MARIA: zasolenie – 180 mg/dm<sup>3</sup>, całkowita aktywność właściwa emiterów β + γ: 1850 kBq/m<sup>3</sup> (<sup>134</sup>Cs-280, <sup>137</sup>Cs-1100, <sup>95</sup>Nb-280, <sup>95</sup>Zr-160, pozostałe – 30).

Uzyskano następujące wartości współczynników dekontaminacji:

**stopień I** : A - 280 , B - 310 , C - 265 ,

**stopień II** : A - 3,7 , B - 4,0 , C - 3,2 ,

**stopień III : A – 170 , B – 205 , C – 190 ,**

**cała jednostka pilotowa JP3RO : A – 520 , B – 480 , C – 370.**

Objętość otrzymanego permeatu stanowiła 78-82% objętości roztworu wyjściowego, a jego aktywność właściwa była równa [ $\text{kBq/m}^3$ ]: **A - 28, B - 30, C - 5.** Dla retentatu końcowego aktywności właściwe wynosiły [ $\text{MBq/m}^3$ ]: **A - 79, B - 81, C - 9,7.**

W przypadku roztworów **A i B** aktywność właściwa permeatu końcowego przewyższa 3-krotnie wartość dopuszczalną dla ścieków komunalnych ( $10 \text{ kBq/m}^3$ ), dlatego też konieczne jest dodawanie roztworu NaCl do zbiornika Z1.1, aby podwyższyć całkowite zasolenie znajdującego się w nim roztworu przynajmniej do  $0,1 \text{ g/dm}^3$ , co spowoduje wzrost wartości DF.

#### 4. Podsumowanie

Eksperymenty przeprowadzone ze sztucznie skomponowanymi promieniotwórczymi roztworami modelowymi i rzeczywistymi COP wykazały, że jednostka pilotowa JP3RO może być z powodzeniem wykorzystana do ich oczyszczania bez potrzeby zwiększania współczynnika dekontaminacji na stopniu II, o ile sumaryczna aktywność właściwa emiterów  $\beta + \gamma$  w roztworze wyjściowym nie przekracza  $4 \times 10^3 \text{ kBq/m}^3$ . Dla aktywności właściwych w zakresie od  $4 \times 10^3$  do  $1,2 \times 10^5 \text{ kBq/m}^3$  konieczne jest dodawanie roztworu NaCl do zbiornika pośredniego Z1.1. W obu przypadkach aktywność właściwa permeatu końcowego będzie poniżej  $10 \text{ kBq/m}^3$ , co pozwala wykorzystać go jako wodę do celów przemysłowych lub odprowadzić do sieci ścieków komunalnych. Odzyskana woda stanowi 80-95% objętości COP. W zależności od zasolenia COP koncentrat, będący retentatem ze stopnia III, może mieć objętość od 5 do kilkudziesięciu razy mniejszą niż roztwór wyjściowy podawany na wejście JP3RO, przy czym zawiera on ponad 99% wszystkich substancji rozpuszczonych, w tym radionuklidów. JP3RO spełnia rolę urządzenia wspomagającego instalacje wyparną: poprzez wstępne zatężanie redukuje od kilku do kilkudziesięciu razy ilość medium poddawanego odparowaniu, może też w razie potrzeby „doczyszczać” destylat, gdyby jego aktywność właściwa była powyżej  $10 \text{ kBq/m}^3$ .

#### Literatura

1. Advances in Technologies for Treatment of Low and Intermediate Level Radioactive Liquid Wastes, Technical Report Serias No.370, Vienna 1994.
2. Chmielewski A.G. i in.: Postępy Techniki Jądrowej, (1998), Vol. 41, Z. 4, 42-52.

3. Chmielewski A.G. i in.: Czysta Produkcja w Polsce, (2001), nr 1, 12-15.
4. Chmielewski A.G. i in.: Separation Science and Technology, Vol. 36, No 5&6, (2001), p. 1117-1129.

### Abstract

Membrane installation JP3RO, capacity of about  $1\text{ m}^3/\text{h}$  of final permeate (recovered water), is composed of three stages of RO preceded by pre-treatment with polypropylene depth filters. The first two stages are used for purification, the third one – for final concentration of retentate. Two types of spiral-wound RO modules were used: SU-720R and SU-810 (TORAY). Both types of modules work under pressure 10-20 bar and with high salt rejection, higher than 99%. The membrane was manufactured from cross-linked fully aromatic polyamide composite. At present the installation JP3RO is being implemented at Institute of Atomic Energy in Świerk. It is used for initial concentration of LRW before an evaporator or for final cleaning of the distillate, depending on actual needs.

The value of decontamination factor DF depends on the total concentration of ballast salts, TDS. As the TDS value in permeate collected from the I<sup>st</sup> and III<sup>rd</sup> stages is very low, a decrease of retention of radionuclides in II<sup>nd</sup> stage was observed. To improve the efficiency of radioisotopes removal, an additional salt injection to Z1.1. takes place. Specific activity (total for  $\beta$  and  $\gamma$  emitters) of the streams, which exited JP3RO plant during the treatment of the model solutions **A**, **B** and original waste **C** was following [ $\text{kBq}/\text{m}^3$ ]: permeate: A – 28, B – 30, C – 5, retentate: A – 79, B – 81, C – 9,7. The results were obtained without additional salt injection to the Z1.1 tank. Since specific activity of the permeate A and B was too high (limit:  $10\text{ kBq}/\text{m}^3$ ), the NaCl solution was added to Z1.1 – the salinity of the solution in this reservoir increased to c.a.  $0,1\text{ g}/\text{L}$  and the value of decontamination factor  $\text{DF}_{\text{II}}$  for II<sup>nd</sup> stage increased from  $3,7 + 4,0$  to  $60 + 65$ . In this way the specific activity of final permeate was below  $2\text{ kBq}/\text{m}^3$ .

The experiments showed, that the wastes with initial specific activity of  $\beta+\gamma$  emitters below  $4 \times 10^3\text{ kBq}/\text{m}^3$  can be purified in JP3RO without additional salt injection before II<sup>nd</sup> stage. For specific activities from  $4 \times 10^3$  to  $1,2 \times 10^5\text{ kBq}/\text{m}^3$  the additional salt injection to the Z1.1 tank is necessary. The value of TDS for the permeate is below  $0,1\text{ g}/\text{L}$ , and the concentration of some specific elements, as heavy metals, has to be in conformity with the limits of impurities for communal sewage. The value of TDS for the retentate is limited by ability of binding the solution with the concrete, the specific activity - by nuclear safety regulations.