

СОРБЦИОННО-МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

MEMBRANE SORPTION TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OF RADIOACTIVE SOLUTIONS

В.И. ПАНТЕЛЕЕВ, *к.т.н.*,
В.И. ДЕМКИН, *к.т.н.*,
Д.В. АДАМОВИЧ
(ГУП МосНПО «Радон»)

V.I. PANTELEYEV, *Candidate of Technical Science*
V.I. DEMKIN, *Candidate of Technical Science*
D.V. ADAMOVICH
(SUE SIA Radon Moscow)

■ **Накопление на АЭС, спецкомбинатах и других объектах некондиционированных жидких радиоактивных отходов постепенно становится одной из основных проблем атомной энергетики. Один из способов ее решения – переработка ЖРО с использованием сорбционно-мембранных методов очистки.**

ЖРО представляют собой водные растворы минеральных и органических веществ с общей концентрацией солей от 2 г/л до 200 г/л, содержащие радионуклиды с объемной активностью до 10^5 Бк/л (при максимально допустимом уровне 5 Бк/л). Радиоактивность в основном обусловлена изотопами ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr . Минеральные компоненты представлены боратами, нитратами и хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов.

Идеальный вариант переработки (кондиционирования) таких отходов должен позволить максимально сконцентрировать раствор, поскольку кондиционированные ЖРО размещают в специальных хранилищах на десятки лет, до естественного распада радионуклидов, а также вывести из обращения как можно больше нерадиоактивных компонентов (солей). При этом содержание радионуклидов в очищенном растворе не должно превышать допустимый уровень.

Таким образом, надо обеспечить высокую селективность разделения, высокую степень обессоливания и высокий коэффициент концентрирования. Ни один из

■ **Accumulation of unconditioned liquid radioactive waste on nuclear power stations, special-purpose factories and other sites is gradually emerging as a key issue in the nuclear power industry. One way of treating such waste is to process it using membrane sorption technologies.**

Liquid radwaste is represented by water solutions of mineral and organic substances with the total salt concentrations of 2 g/l to 200 g/l, containing radionuclides with volumetric activity up to 10^5 Bq/l (the maximum permissible level is 5 Bq/l). The bulk of radioactivity is contributed by ^{137}Cs , ^{60}Co and ^{90}Sr . The mineral components are represented by borates, nitrates and chlorides of alkali and alkaline earth metals.

The ideal method of processing (conditioning) of such waste should provide maximum concentration of the solution, as conditioned liquid radwaste will be placed in storage for dozens of years for the radionuclides to decay naturally, and to remove from circulation as much non-radioactive components (salts) as possible. The radionuclide content in the cleared solution must not exceed the permissible level.

Thus, high selectivity of separation must be ensured along with a high degree of desalination and a high concentration factor. No known separation method meets all of these requirements; but other, combined technologies may be able to achieve that goal. Such technologies would employ rather complex hydraulic systems with re-cycles, multi-stage processing, etc.

Another promising possibility is the inclusion of membrane methods in such technologies. Membrane methods are good as they are characterised by a lack of phase transitions, a high level of conversion, and a possibility of utilisation within a wide range of concentrations of dangerous chemicals.

Such methods have been successfully used for purification of saltish waters. For example, the nuclear research centre of Tajura, Libya, has used an electro dialysis installation with 40 m³/hour capacity, which desalinated seawater with a high amount of hydrogen sulfide (salt content of about 3 g/l). The Space Communications Centre at the lake of Balkhash (Soviet Union) included a large electro dialysis station 200 m³/hour capacity, which supplied fresh water to a nearby defence site. It is worth mentioning that both those plants were equipped with Russian-made ion-exchange membranes.

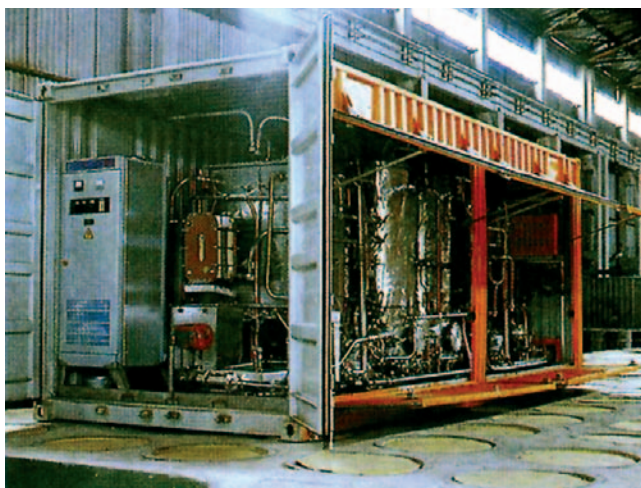


Рис. 1. Мобильная очистная установка «ЭКО-3»
Fig. 1. Mobile treatment plant EKO-3

известных способов разделения не отвечает этим требованиям; но им могут соответствовать комплексные технологии, где находят применение довольно сложные гидравлические системы с рециклами, многоступенчатой обработкой и т.д.

Большие перспективы может иметь включение в такие схемы мембранных методов, поскольку они характеризуются отсутствием фазовых переходов, высокой степенью конверсии, возможностью использования в широком диапазоне концентраций вредных веществ.

Такие методы успешно применялись при очистке соленых вод. Так, в центре атомных исследований «Тажура» (Ливия) эксплуатировалась электродиализная установка производительностью 40 м³/ч, которая опресняла воду с большим количеством сероводорода (содержание солей – около 3 г/л). В Центре дальней космической связи на озере Балхаш (СССР) крупная электродиализная станция производительностью 200 м³/ч обеспечивала опресненной водой оборудование одного из объектов министерства обороны. Надо отметить, что обе установки были оснащены отечественными ионообменными мембранами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫХ МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

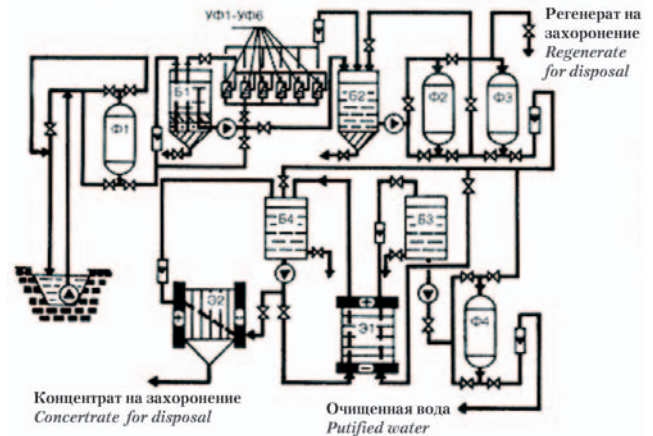
В начале 90-х годов специалисты ГУП МосНПО «Радон» совместно с сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского и проектно-изыскательского института промышленной технологии разработали технологию переработки радиоактивных растворов низкого уровня активности с применением электродиализных мембранных аппаратов. По этой технологии были созданы передвижные мобильные очистные установки «ЭКО-1», «ЭКО-2», «ЭКО-3» и стационарный опытно-промышленный комплекс «ОПКО-5».

В начале 90-х годов при помощи установки типа «ЭКО-1», оснащенной каскадом электродиализных аппаратов (рис. 2), на Московском, Волгоградском и Нижегородском спецкомбинатах «Радон» было очищено до уровня, соответствующего нормам радиационной безопасности, и сброшено на грунт более 900 м³ низкоактивных ЖРО различного радионуклидного и химического состава.

ТАБЛИЦА 1. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ЖРО (ИЗ ОДНОЙ ЕМКОСТИ ТАНКЕРА «ОСЕТИЯ») НА ФГУП «МП «ЗВЕЗДОЧКА»

TABLE 1. RADIOMETRIC AND SPECTROMETRIC COMPOSITION OF INPUT AND OUTPUT (TREATED) LIQUID RADWASTE (FROM AN 'OSSETIA' TANKER SHIP VESSEL) ON ZVEZDOCHKA SHIPYARD

Радионуклид Radionuclide	Объемная активность в исходных ЖРО Volumetric activity of input liquid radwaste		Объемная активность в очищенных растворах Volumetric activity of output product		Уровни вмешательства (НРБ – 99) Interference levels (as per NRB-99)	
	Бк/л Bq/l	Ки/л Ci/l	Бк/л Bq/l	Ки/л Ci/l	Бк/л Bq/l	Ки/л Ci/l
¹³⁷ Cs	3,7x10 ⁴ -1,9x10 ⁵	1,0x10 ⁻⁶ -5,0x10 ⁻⁶	5,0-10,0	1,4x10 ⁻¹⁰ -2,8x10 ⁻¹⁰	1,1x10 ¹	3,0x10 ⁻¹⁰
¹³⁴ Cs	2,2x10 ² -1,3x10 ³	5,9x10 ⁻⁹ -3,5x10 ⁻⁸	3,0-5,0	8,1x10 ⁻¹¹ -1,4x10 ⁻¹⁰	7,3	2,0x10 ⁻¹⁰
⁶⁰ Co	5,5x10 ³ -4,7x10 ⁴	1,5x10 ⁻⁷ -1,3x10 ⁻⁶	5,0-20,0	1,4x10 ⁻¹⁰ -5,6x10 ⁻¹⁰	4,1x10 ¹	1,1x10 ⁻⁹
¹²⁵ Sb	1,5x10 ² -3,1x10 ²	4,0x10 ⁻⁹ -8,4x10 ⁻⁹	6,0-10,0	1,6x10 ⁻¹⁰ -2,7x10 ⁻¹⁰	5,8x10 ¹	1,6x10 ⁻⁹
¹⁴ C	9,0x10 ¹ -3,2x10 ²	2,4x10 ⁻⁹ -8,6x10 ⁻⁹	6,0x10 ¹ -1,4x10 ²	1,6x10 ⁻⁹ -3,8x10 ⁻⁹	2,4x10 ²	6,5x10 ⁻⁹
⁹⁰ Sr	2,5x10 ³ -5,1x10 ³	6,8x10 ⁻⁸ -1,0x10 ⁻⁸	1,5-3,5	4,1x10 ⁻⁹ -9,5x10 ⁻⁹	5,0	1,4x10 ⁻¹⁰



Ф1 – фильтр механический / mechanical filter; Ф2, Ф3 – Na-катионитовые фильтры / Na-cationite filters; Ф4 – H-катионитовый фильтр / H-cationite filter; УФ1-УФ6 – ультрафильтрационные аппараты / ultra-filtration devices; Э1 – электродиализатор обессоливания / electrodesalination desalinator; Э2 – электродиализатор концентрирования / electrodesalination concentrator; Б1 – бак узла ультрафильтрации / ultra-filtration tank; Б2 – промежуточный бак / buffer tank; Б3 – бак диализата / dialysate tank; Б4 – бак концентрата / concentrate tank.

Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема мобильных установок типа ЭКО

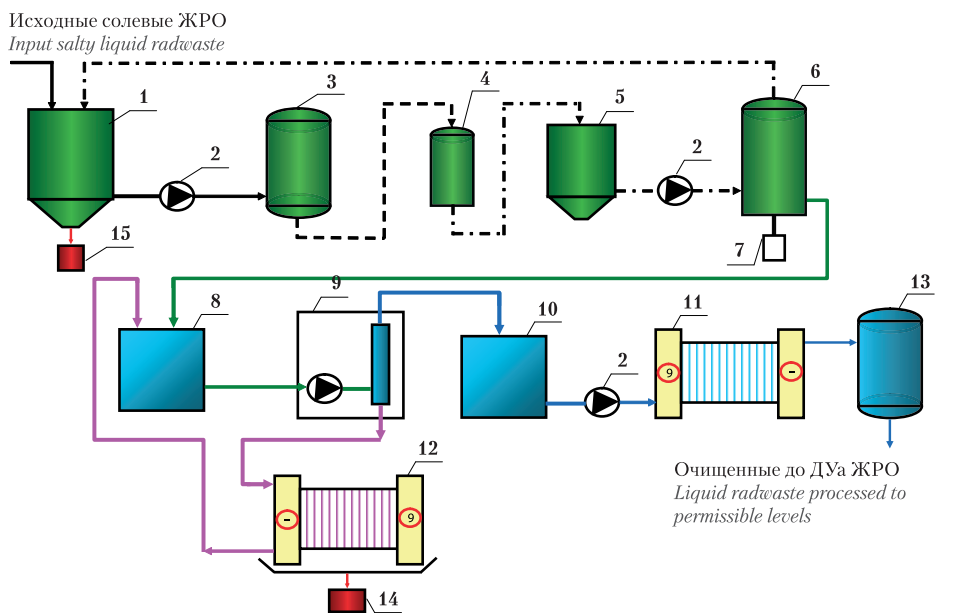
Fig. 2. Process and equipment diagram of the EKO mobile processing installations

USE OF ELECTRODIALYSIS MEMBRANE PLANTS

In the early 1990s, specialists of Radon Moscow jointly with the Institute of Industrial technology, developed a technology for treatment of low-level radioactive solutions with electrodesalination membrane plants. This technology was used as basis for the mobile treatment plants EKO-1, EKO-2, EKO-3 and the pilot stationary treatment plant OPKO-5.

In the early 90s over 900 м³ of low-level liquid radioactive waste of different radionuclide and chemical composition has been decontaminated to the level meeting the relevant radiation safety standards and discharged into the ground at Moscow, Volgograd and Nizhny Novgorod Radon sites with the aid of the EKO-1 facility, equipped with a cascade of the electrodesalination units (see Fig. 2).

Reduced dimensions of the EKO-3 facility allowed the allocation of it within a shipping container unlike the EKO-1 and EKO-2 ones, which were installed on vehicle



1 – приемная емкость / receiving tank; 2 – насос центробежный / central pump; 3 – фильтр патронный / cartridge filter; 4 – фильтр с селективным сорбентом / filter with selective sorbent; 5 – емкость / tank; 6 – динамический фильтрационный аппарат с металлокерамическими мембранами / filtration unit with metal ceramics membranes; 7 – электродвигатель / electric motor; 8 – емкость обессоливаемого раствора / desalinated solution tank; 9 – установка обратного осмоса / reverse osmosis unit; 10 – емкость очищенного раствора / treated solution tank; 11 – электродиализатор доочистки с ионообменным волокном / post-treatment electrodesalination unit with ion-exchange fibres; 12 – электроосмотический концентратор с ионообменными мембранами / electroosmotic concentrator with ion-exchange membranes; 13 – контрольный фильтр / safety filter; 14, 15 – контейнеры радиоактивного концентрата / radioactive concentrate tanks.

Рис. 3. Блок-схема мембранной очистной установки ОМУ-100
Fig. 3. Diagram of the OMU-100 membrane treatment plant

Установка «ЭКО-3» отличалась от установок «ЭКО-1» и «ЭКО-2», размещенных на автомобильном прицепе, тем, что ее габариты были уменьшены и это позволило разместить ее в транспортном контейнере. На этой установке в Государственном российском центре атомного судостроения на ФГУП «МП «Звездочка» (город Северодвинск) в 1997 году 400 м³ ЖРО впервые были дезактивированы до степени соответствия требованиям, предъявляемым к сбросу очищенной воды, и сброшены в промканализацию предприятия и далее в акваторию залива Белого моря.

В соответствии с «Соглашением о сотрудничестве между Правительством Москвы и Администрацией г. Северодвинска по развитию межрегиональных связей», ГУП МосНПО «Радон» продолжает поддерживать партнерские отношения с ФГУП «МП «Звездочка». Результатом этого сотрудничества стало создание модульного очистного комплекса по обращению с жидкими радиоактивными отходами «ЭКО-3М». Это единственная

trailers. The plant, which was installed inside a transport container, was used to process 400 m³ of liquid radwaste at the Russian Centre of Nuclear Shipbuilding 'Zvezdochka' (Severodvinsk) in 1997. For the first time, the waste was treated to levels compliant with purified effluent standards, and was discharged into the site's sewer and further into a bay of the White Sea.

In accordance with the Agreement on Extensive Inter-regional Cooperation Between the Government of Moscow and the Severodvinsk City Administration, SUE SIA Radon Moscow continues its partnership with the Zvezdochka shipyard. This co-operation has resulted in the creation of the modular liquid radwaste processing plant EKO-3M. It is the only plant that can be used to process liquid radwaste of any radionuclide and chemical composition that is gener-

ated at the Zvezdochka shipyard. So far, the EKO-3 and EKO-3M installation has treated over 3,000 m³ of low-level liquid radwaste.

The stationary pilot electrochemical desalination and concentration plant OPKO-5, which is part of the Radon Moscow water treatment system, was developed and built in 2000. In 2004 alone, the plant processed 300 m³ of contaminated wastewater, pre-treated on mechanical and charcoal filters.

During trial operation of the plant in circulation flow mode, the load on ion-exchange resin was reduced and filtration cycle time increased from 35 to 45 hours.

OMU-100 PLANT

In 2006, specialists of Radon Moscow developed a membrane technology for treatment of liquid rad-

ТАБЛИЦА 2. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ЖРО (ИЗ ОДНОЙ ЕМКОСТИ ТАНКЕРА «ОСЕТИЯ») НА ФГУП «МП «ЗВЕЗДОЧКА»

TABLE 2. RADIOMETRIC AND SPECTROMETRIC COMPOSITION OF INPUT AND OUTPUT (TREATED) LIQUID RADWASTE (FROM AN 'OSSETIA' TANKER SHIP VESSEL) ON ZVEZDOCHKA SHIPYARD

Режим Mode	Солесодержание, г/л Salt content, g/l	Сила тока, А Current, A	Напряжение, В Voltage, V	Производительность, м ³ /ч Throughput, m ³ /h	Удельная активность, Бк/л Specific activity, Bq/l
Исходные ЖРО Input liquid radwaste	1,3				$\Sigma\alpha = 37,2$ $\Sigma\beta = 1200$
Прямоточный Direct-flow	0,82	40	300	8	$\Sigma\alpha = 31,9$ $\Sigma\beta = 790$
Циркуляционный Circulation	0,05	10	100	5	$\Sigma\alpha = 3,7$ $\Sigma\beta = 19,3$
Проточно-циркуляционный Circulation flow	0,18	15	200	5	$\Sigma\alpha = 5,3$ $\Sigma\beta = 160$

установка, которую можно использовать при переработке ЖРО любого радионуклидного и химического состава, образующихся на «Звездочке». К настоящему времени на установке «ЭКО-3» и «ЭКО-3М» очищено более 3000 м³ низкоактивных ЖРО.

Стационарный опытно-промышленный электрохимический комплекс по обессоливанию и концентрированию солевых радиоактивных растворов ОПКО-5, предназначенный для системы спецводоочистки ГУП МосНПО «Радон», разработан и создан в 2000 году. В 2004 году с его помощью дезактивировано 300 м³ спецстоков, прошедших предварительную очистку на механическом и угольном фильтрах.

В процессе опытной эксплуатации комплекса в проточно-циркуляционном режиме удалось снизить нагрузку на ионообменную смолу и увеличить ее цикл фильтрации с 35 до 45 часов.

УСТАНОВКА ОМУ-100

В 2006 году на ГУП МосНПО «Радон» разработана технология мембранной переработки ЖРО как низкого, так и среднего уровня активности. Эта технология с аппаратным оформлением защищена патентом РФ (патент №2273066 от 27.03.2006 г.). В соответствии с ней в 2006 году изготовлен опытный образец мембранной установки ОМУ-100.

Сочетание операций переработки растворов, включенных в технологическую схему, позволяет эффективно вывести из раствора и перевезти в концентрат молекулярные и коллоидные формы радионуклидов. Прежде всего, на стадии обратного осмоса мембрана разделяет компоненты смеси по размеру частиц. Степень очистки повышается и за счет ввода в раствор перед ультрафильтрацией ассоциирующих добавок (минеральных осадителей, водорастворимых полимеров, не растворимых в воде жидких экстрагентов, мелкодисперсных сорбентов). Таким образом, большинство радиоактивных веществ выводится из раствора уже на стадии ультрафильтрации. Это позволяет применять новую технологию для очистки радиоактивных растворов среднего уровня активности, поскольку их степень дезактивации должна быть на несколько порядков выше, чем у низкоактивных ЖРО.

Использование для обессоливания методов электродиализа и обратного осмоса позволяет очищать высокоминерализованные радиоактивные растворы, что значительно расширяет диапазон применения новых технологий.

Очистная мембранная установка ОМУ-100 обладает рядом существенных преимуществ перед отечественными и зарубежными аналогами – как с технологической, так и с экологической точки зрения. С ее помощью можно уменьшить объем концентратов в 180-200 раз, почти полностью отказаться от применения каких-либо реагентов (использовать только электроэнергию и отечественные мембраны различных марок в сочетании с селективными сорбентами радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr). Солевые радиоактивные растворы можно очистить до уровня, при котором разрешен сброс даже в рыбохозяйственные водоемы. Все это позволяет с успехом применять технологию ГУП МосНПО «Радон» не только в атомной промышленности, но и в других отраслях.



Рис. 4. Передвижной вариант очистной мембранной установки ОМУ-100

Fig. 4. Mobile version of the OMU-100 membrane treatment plant

waste (both low and intermediate-level). This technology with its associated equipment is protected by a patent of the Russian Federation (patent No. 2273066 issued 27 March 2006). Based on this technology, the pilot membrane treatment plant OMU-100 was built in 2006.

The combination of solution processing operations that the system incorporates enables efficient removal from the solution and into the concentrate the molecular and colloid forms of radionuclides. Primarily, during the reverse osmosis stage the membrane will separate the mixture components by particle size. Efficiency of purification is further improved by pre-introduction of associating additives into the solution (mineral precipitators, water-soluble polymers, insoluble liquid extractors, finely dispersed sorbents) before the ultrafiltration stage. Therefore, most radioactive substances are taken out of the solution as early as ultrafiltration stage. This enables the use of this technology for processing of intermediate level radioactive waste, as their decontamination factor has to be orders of magnitude higher than that of the low-level liquid radwaste.

Utilisation of the electrodiagnosis and reverse osmosis methods for desalination means that highly mineralised radioactive solutions may be treated, which far expands the potential range of applications for the new technologies.

The OMU-100 membrane treatment plant has a number of advantages over other similar plants made in Russia and internationally – both in terms of process efficiency and environmental impact. It may be used to reduce the volume of concentrate by a factor of 180-200, practically eliminate the use of any reagents (utilisation of only electric power and domestically made membranes of various grades in combination with selective sorbents of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr). Radioactive brines may be treated to such levels that they may even be discharged into fishing ponds. All of this means the technology developed by Radon Moscow may find successful applications not only in the nuclear industry, but beyond.