

WYKORZYSTANIE MEMBRAN CERAMICZNYCH DO OCZYSZCZANIA ROZTWORÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Grażyna Zakrzewska-Trznadel

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

Abstract

THE USE OF CERAMIC MEMBRANES FOR RADIOACTIVE SOLUTIONS PURIFICATION

Membrane permeation combined with complexation was tested for radioactive wastes processing purpose. The results of experiments with MEMBRALOX[®] and CÉRAM INSIDE[®] filtering elements are presented in the paper. The pore size of ceramic membranes was in 1 kD-100 nm range. 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. The effectiveness of complexation by each ligand is strongly dependant on pH and alkali metals concentration.



PL0201694

1. WPROWADZENIE

Membrany polimerowe mają wiele zalet, a technologia ich produkcji i formowania w duże jednostki przemysłowe jest dobrze opanowana. Problemem jest ich stabilność oraz odporność chemiczna i radiacyjna. Nie wszystkie mogą pracować w pełnym zakresie pH, często zmieniają właściwości w obecności rozpuszczalników organicznych, ulegają też degradacji pod wpływem wysokich dawek promieniowania jonizującego, nie są odporne na promieniowanie α . Tych mankamentów nie posiadają membrany nieorganiczne, np. wykonane z tlenków aluminium, tytanu czy cyrkonu.

Celem pracy 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:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} * 100\% \quad (1)$$

$$DF = \frac{A_f}{A_p} \quad (2)$$

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.

Stosowane w pracy ceramiczne membrany MEMBRALOX[®] oraz CéRAM INSIDE[®], posiadały średni wymiar poru w zakresie 1 kD-100 nm, odpowiadający regionowi ultrafiltracji i nanofiltracji. Taki wymiar nie pozwala na zatrzymywanie małych jonów, które są obecne w ciekłych odpadach promieniotwórczych pochodzących z zastosowań medycznych i przemysłowych izotopów. Aby oddzielić małe jony na membranach UF i NF można je najpierw związać chemicznie lub fizycznie z wielkocząsteczkowymi ligandami czy substancjami drobnoziarnistymi zawieszonymi w roztworze.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Aparatura

Do przeprowadzenia doświadczeń użyto prostej aparatury ultrafiltracyjnej składającej się ze zbiornika surówki, pompy rotacyjnej, modułu membranowego o przepływie krzyżowym i mierników ciśnienia i przepływu. Przepływ retentatu mierzono przy pomocy rotametry, a permeatu – grawimetrycznie

Tabela. 1. Charakterystyka elementów ceramicznych użytych w doświadczeniach.

	MEMBRALOX [®]	CéRAM INSIDE [®]
Geometria membrany	Pojedyncza rura	Trójkanałowa rura, typu Clover
Powierzchnia filtracji [m ²]	0,0055	0,0083
Średnica zewnętrzna [mm]	10	10
Średnica kanału [mm]	7	3,5
Cut-off	1. 5 kD, 20-100 nm	15 kD
Długość rurki [m]	0,25	0,25

za pomocą wagi elektronicznej. W doświadczeniach zastosowano rurki MEMBRALOX[®] i trójkanałowe rury CeRAM INSIDE[®] o rozmiarze poru w zakresie 1 kD-100 nm (tabela 1).

Analizę składu próbek wykonano przy użyciu chromatografii jonowej (DIONEX 2000i/SP) i chemicznych analiz ręcznych; pomiar radioaktywności za pomocą standardowej sondy NaI/Tl. Analizy radiochemiczne przeprowadzono na spektrometrze cyfrowym gamma (EG&G ORTEC) z detektorem germanowym.

2.2. Wyniki doświadczeń

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 środki kompleksujące polimery rozpuszczalne, takie jak: polietylenoimina (PEI), kwas poliakrylowy (PAA) 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 [1, 2].

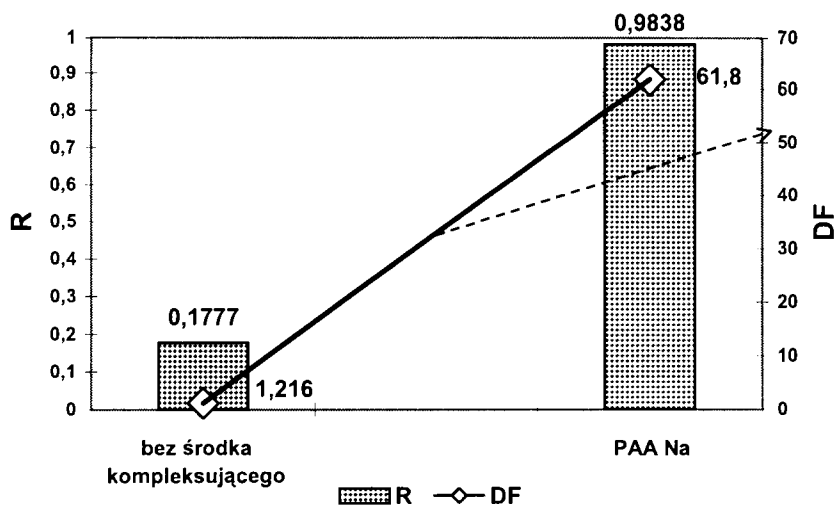
Doświadczenia pokazały znaczny wzrost współczynnika retencji w przypadku dodania polimeru wielkocząsteczkowego. Tabela 2 przedstawia wyniki filtracji roztworu CsNO₃ przez dwie membrany: MEMBRALOX[®] o rozmiarze poru 50 i 15 nm – CeRAM INSIDE[®]. Współczynniki zatrzymania jonów Cs⁺ przez obie membrany 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.

Przeprowadzono również próby wiązania jonów cezu używając jako środka kompleksującego 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 [®] 50 nm	0,532	0,770	0,959	1
CeRAM INSIDE [®] 15 nm	0,530	0,654	0,905	1

Badania prowadzone z 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 używano soli sodowej kwasu poliakrylowego, kwasu poliakrylowego o różnym stopniu usieciowania, polietylenoiminę i Instar AS. Porównanie wyników dla samej ultrafiltracji i procesu kompleksowanie/ultrafiltracja przedstawiono na rysunku. Wykonane doświadczenia potwierdziły duży wpływ użytego polimeru na współczynnik zatrzymania, jego chemicznej postaci i masy cząsteczkowej. Najlepsze wyniki uzyskano stosując sól sodową kwasu poliakrylowego o dużym stopniu usieciowania, a także przy użyciu polietylenoimini.



Rys. Wpływ środka kompleksującego na zatrzymanie jonów kobaltowych i współczynnik dekontaminacji ^{60}Co , membrana MEMBRALOX[®] 5 kD.

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

Przeprowadzono cykl doświadczeń z rzeczywistymi ciekłymi odpadami promieniotwórczymi, pochodzącymi ze zbiorników odpadów w ZDUOP w Świerku. Miały one niską aktywność właściwą, jakkolwiek nie była ona wystarczająca do bezpiecznego odprowadzenia do ścieków komunalnych (limit 10 Bq/dm^3). Główna aktywność pochodziła od radioaktywnego kobaltu i cezu.

Jak można było przewidzieć, testy dla ultrafiltracji nie dały zadowalających wyników (współczynniki dekontaminacji w zakresie 1,12-1,66). Wobec czego, poprzedzono ją kompleksowaniem. Wszystkie związki kompleksujące wcześniej przetestowano na roztworach pojedynczych radioizotopów, obecnych najczęściej w ściekach promieniotwórczych, w celu ustalenia optymalnych warunków procesu wiązania. W doświadczeniach stosowano różne formy kwasu poliakrylowego, polietylenoiminę, a także żelazocyjanki, dobrze adsorbujące jony cezu. Współczynniki dekontaminacji wybranych radioizotopów przy zastosowaniu różnych ligandów chelatujących pokazane są w tabeli 3.

Tabela 3. Współczynniki dekontaminacji rzeczywistego ścieku radioaktywnego w hybrydowym procesie kompleksowanie/ultrafiltracja.

	UF/PAA (dla kwasu poliakrylowego o różnych masach cząsteczkowych M_w)				UF/PEI	UF/CoFC
	M_w 1200	M_w 8000	M_w 15000	M_w 30000		
^{60}Co	1,76	2,13	7,27	19,1	5,51	5,33
^{137}Cs	2,46	2,28	2,60	3,00	2,87	109,8
^{152}Eu	2,42	7,55	20,88	7,41	14,46	3,27

Analizy prób permeatu zebranych po filtracji wskazują na znaczne zmniejszenie radioaktywności w przypadku zastosowania przed ultrafiltracją kompleksowania. Wszystkie próby zebrane w doświadczeniach z polimerami rozpuszczalnymi wskazują na nieobecność takich radioizotopów jak ^{51}Cr , ^{124}Sb , ^{125}Sb , ^{141}Ce , ^{154}Eu , i ^{241}Am , obecnych w strumieniu surowym. Eksperymenty ujawniły istotny wpływ rodzaju użytego polimeru, jak i jego ciężaru cząsteczkowego na współczynnik dekontaminacji.

Najlepszym środkiem kompleksującym jony cezu był sześćożelazocyjanek kobaltu (współczynnik dekontaminacji 109,8). Współczynniki dekontaminacji dla jonów innych metali były w tym przypadku umiarkowane. W permeacie obecne były również ^{154}Eu i ^{241}Am . Współczynniki dekontaminacji dla tych radioizotopów odpowiednio wynosiły 3,78 i 4,47.

3. PODSUMOWANIE

Połączenie procesów ultrafiltracji i kompleksowania daje pozytywne wyniki dla dostatecznego usunięcia jonów radioaktywnych metali ze ścieków promieniotwórczych. Przy użyciu różnych środków kompleksujących i adsorbujących można oczyszczać szeroką gamę strumieni radioaktyw-

nych. Opisany proces hybrydowy może być alternatywą dla odwróconej osmozy, jest przy tym metodą nie wymagającą tak wysokich ciśnień jak RO. Możliwość zastosowania membran ceramicznych, ułatwiających znakomicie dobór środków myjących, pozwala na swobodne sterowanie procesem. Jedynym mankamentem jest ścisła zależność kompleksowania od parametrów takich jak pH, temperatura i stężenie metali alkalicznych, niewygodna przy konieczności stosowania różnych środków kompleksujących dla poszczególnych jonów obecnych w ściekach.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego KBN 3 T09C 026 18.

LITERATURA

- [1]. Bodzek M., Korus I., Loska K.: Application of hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater. *Desalination*, 121, 117-121 (1999).
- [2]. Korus I., Bodzek M., Loska K.: Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Sep. Purif. Technol.*, 17, 111-116 (1999).