

Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK*, Katarzyna SOBIANOWSKA**,
Iwona PASIECZNIK*

METODY ZATEŻANIA CIEKŁYCH ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Rozwój energetyki jądrowej, przeróbka paliwa jądrowego oraz coraz częstsze stosowanie technik izotopowych w medycynie, przemyśle, rolnictwie, czy w badaniach naukowych powoduje powstawanie odpadów radioaktywnych. Promieniotwórcze odpady stanowią problem ekologiczny, gdyż ich niekontrolowane przedostanie się do środowiska naturalnego stanowi zagrożenie dla człowieka i innych organizmów żywych. Spośród wszystkich rodzajów odpadów radioaktywnych największe zagrożenie dla środowiska naturalnego stanowią roztwory wodne, które uwolnione do środowiska łatwo ulegają dyspersji, a izotopy promieniotwórcze w nich zawarte dość łatwo wnikają w glebę, czy ulegają rozcieńczaniu w akwenach, powodując skażenie całego ekosystemu. Przedstawiona w artykule metoda flotacji jonów użyta do przetwarzania odpadów promieniotwórczych jest unikalna, zarówno ze względu na rodzaj wykorzystywanej powierzchni międzyfazowej, jak również z uwagi na możliwość wydzielania jonów radionuklidów o bardzo niskich stężeniach z ich wodnych roztworów.

1. ODPADY PROMIENIOTWÓRCZE

1.1. CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Zgodnie z art. 3 pkt. 22 ustawy z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo Atomowe odpadem promieniotwórczym określa się materiały stałe, ciekłe lub gazowe, zawierające substancje promieniotwórcze lub skażone tymi substancjami, których wykorzystanie jest niecelowe lub niemożliwe. Szczegółowe wytyczne dotyczące właściwej kwalifikacji i postępowania wobec odpadów promieniotwórczych określa rozdział 7 ustawy

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.sobianowska-turek@pwr.edu.pl,

** Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Prawa Atomowego oraz rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3. grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądrowego [1, 2].

Obowiązujące w tym względzie przepisy określają klasyfikację radioaktywnych odpadów, wyróżniając główne kategorie oraz podkategorie, według których powinny być składowane odpady na poszczególnych rodzajach składowisk. Ze względu na aktywność właściwą izotopów promieniotwórczych wyróżnia się trzy kategorie odpadów: niskoaktywne, średnioaktywne oraz wysokoaktywne (tabela 1) [2].

Tabela 1. Podział odpadów radioaktywnych [2].

I. KATEGORIE:		
NISKOAKTYWNE	ŚREDNIOAKTYWNE	WYSOKOAKTYWNE
II. PODKATEGORIE:		
ODPADY PRZEJŚCIOWE	ODPADY KRÓTKOŻYCIOWE	ODPADY DŁUGOŻYCIOWE
	$[T \frac{1}{2}] < 30 \text{ lat}$	$[T \frac{1}{2}] > 30 \text{ lat}$

Oprócz wyżej przedstawionej kwalifikacji odpadów promieniotwórczych, możemy je klasyfikować również według innych istotnych kryteriów, tj.:

1. stanów skupienia: stałe, ciekłe i gazowe;
2. rodzaju emitowanego promieniowania jonizującego: neutronopromieniotwórcze, α , β , γ - promieniotwórcze, zawierające materiały rozszczepialne;
3. grupę radiotoksyczności:
 - a) niskoradiotoksyczne: III lub IV klasa radiotoksyczności;
 - b) wysokoradiotoksyczne: I lub II klasa radiotoksyczności.

Obowiązujące w Polsce prawo dokładnie określa sposób prowadzenia analizy w celu prawidłowego zaszeregowania odpadów radioaktywnych. Jednak w art. 9 pkt. 3. rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. istnieje zastrzeżenie, że nie jest dopuszczalne umyślne rozcieńczenie odpadów promieniotwórczych w celu obniżenia stężenia promieniotwórczego izotopów zawartych w tych odpadach poniżej wartości stanowiącej podstawę do kwalifikowania odpadów zestawionych w załączniku nr 1 tego rozporządzenia [2].

1.2. METODY UNIESZKODLIWIANIA ODPADÓW PROMIENIOTÓWCZYCH

Elektrownie jądrowe oraz inne gałęzie przemysłu, które stosują techniki izotopowe są w pełni odpowiedzialne za unieszkodliwianie powstałych ciekłych odpadów radioaktywnych. To na nich spoczywa obowiązek, aby odpady te były ewidencjonowane i oddzielnie przechowywane, aż do momentu, w którym przestaną być szkodliwe lub przekazane do zakładu unieszkodliwiania.

Najprostszym sposobem unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych jest ich przechowywanie w odpowiednich pojemnikach z miedzi i stali, do momentu, aż emisja promieniowania spadnie do poziomu pozwalającego na zalanie ich szkłem w grubościennych pręty. Kluczową zaletą tej metody jest uniemożliwienie przedostania się pierwiastków radioizotopowych do środowiska naturalnego podczas ich składowania.

Obecnie stosowany w Polsce sposób przetwarzania odpadów promieniotwórczych podlega na [3]:

- segregowaniu,
- okresowym magazynowaniu,
- rozwarstwieniu faz organicznych nie mieszających się z wodą
- przygotowaniu do zestalenia,
- zestaleniu i opakowaniu zestalonej masy w odpowiednie opakowanie,
- składowaniu na składowiskach.

W sposób specjalistyczny powyższe procesy realizowane są w Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych (Otwock- Świerk), a odpowiednio przygotowane odpady składowane są finalnie na Krajowym Składowisku Odpadów Promieniotwórczych w Różanie (na powierzchni ziemi).

Finlandia i Szwecja są krajami stosującymi ten sposób unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych, jednak zestalone ciekłe odpady składowane są docelowo w podziemnych składowiskach przez tysiące lat.

Należy podkreślić, że podczas przetwarzania odpadów promieniotwórczych jedną z najistotniejszych kwestii jest minimalizacja ilości (objętości) odpadów promieniotwórczych, czego obecnie stosowane metody nie zapewniają. Dlatego przedmiotem szczególnego zainteresowania wielu ośrodków badawczych jest skuteczna wstępna obróbka ciekłych odpadów promieniotwórczych polegająca na minimalizacji objętości odpadów czy ich segregacji według obowiązujących przepisów.

Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej nakazuje wszystkim krajom posiadającym odpady radioaktywne, a w tym ciekłe odpady promieniotwórcze do wstępnej segregacji według ustalonych parametrów tj.: składu chemicznego i izotopowego, aktywności oraz zawartości zanieczyszczeń mechanicznych. Określony skład chemiczny i izotopowy umożliwi zakwalifikowanie części odpadów do podkategorii krótkożyciowych, które w celu obniżenia ich aktywności można przechowywać w odpowiednich pojemnikach. W przypadku obniżenia się stężenia promieniotwórczego izotopów w odpadach poniżej wartości określonych w par. 3 ust.1 i 2 rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. odpady te przestają być odpadami promieniotwórczymi. W przypadku, gdy analiza jakościowa i ilościowa odpadów radioaktywnych wykaże długożyciowe radionuklidy to odpady te należy odpowiednio przetworzyć, aby mogły być przekazane do składowania. Dlatego ciekłe odpady promieniotwórcze przed przekazaniem do długoterminowego składowania poddawane są fizykochemicznym procesom selektywnego wydzielenia oraz wzbogacenia roztworów w radioaktywne nuklidy [3, 4]. Najczęściej stosowanymi metodami wstępnej obróbki

ciekłych odpadów promieniotwórcze przed ich ostatecznym unieszkodliwieniem w procesach zestalania są: strącanie chemiczne, wymiana jonowa, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, transport przez membrany stałe czy destylacja [5-8]. Zastosowanie ww. metod do zatężenia nuklidów promieniotwórczych umożliwia 99% wydzielenie radioizotopów promieniotwórczych z zanieczyszczonych ścieków. Współczynnik oczyszczenia odpadów wynosi ok. 10^4 . Oczyszczoną wodę można uwolnić do środowiska lub wykorzystać w procesach technologicznych. Pozostałe osady i koncentraty podlegają zestalaniu, np. w matrycach cementowych [3, 4]. Silnie alkaliczny odczyn ww. spoiwa wiążącego umożliwia przekształcenie większości metali do form trudno- i nierozpuszczalnych charakteryzujących się zredukowaną toksycznością/mobilnością [9, 10].

Prezentowany poniżej proces przetwarzania odpadów promieniotwórczych oparty na flotacji jonowej służy do zatężania ciekłych odpadów promieniotwórczych i polega na oddzieleniu czystej radiacyjnie wody od skoncentrowanego radioaktywnego roztworu, w którym aktywność radioizotopów stanowi ponad 99 % początkowej aktywności ścieków. Maciejewski ze wsp. [11-14] badał wydzielenie izotopów Co-60, Sr-90, Cs-137, Ba-133 oraz Pb-210 z roztworu wodnego zawierającego ich mieszaninę za pomocą eterów lariatowych, różniących się wielkością wnęki koronowej (od DB-16-C-5 do DB-22-C-7), długością łańcucha lipofilowego i rodzajem grupy kwasowej. Wykazano, że możliwe jest selektywne wydzielenie poszczególnych radioizotopów z rozcieńczonych roztworów wodnych używając jonizowanych eterów lariatowych.

2. FLOTACYJNE ZATĘŻANIE CIEKŁYCH ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

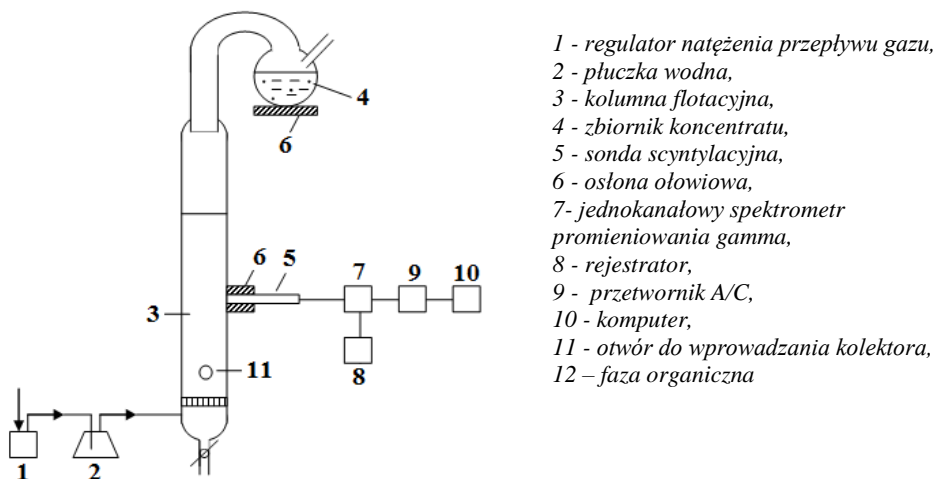
2.1. METODYKA BADAŃ

Procesy flotacji jonowej cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych prowadzono w szklanej kolumnie (wysokość 45,7 cm, średnica 2,4 cm) wyposażonej w generator pęcherzyków gazu o średnicy otworów 20-30 μm . Dodatkowym elementem aparatury do flotacji jonowej był pianowód oraz odbieralnik piany. Początkowe stężenia flotowanych jonów cezu(I), strontu(II), baru(II) i kobaltu(II) w roztworze wodnym wynosiły $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, a objętość początkowa flotowanych roztworów – 100 cm^3 . Do kolumny wprowadzano z butli gazowy argon poprzez płuczkę wodną i przepływomierz. Temperatura roztworów wodnych poddawanych flotacji jonowej wynosiła $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, a pH od 4,0 do 10,0, które było korygowane roztworem wodnym wodorotlenku amonu lub kwasu azotowego(V). Pomiar stężenia kationów cezu(I), strontu(II), baru(II) i kobaltu(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych prowa-

dzono metodą wskaźników radioizotopowych używając odpowiednio izotopów gamma promieniotwórczych Cs-137 i Ba-133.

W badaniach flotacji cezu(I) i baru(II) pomiary aktywności właściwej flotowanych roztworów prowadzono metodą spektrometryczną, rejestrując w sposób ciągły promieniowanie gamma o energii kwantów charakterystycznej dla danego izotopu (energia pików o najwyższej wydajności). W tym celu na wysokości 2/3 słupa cieczy w kolumnie flotacyjnej umieszczono sondę scyntylacyjną typu SS-3S w osłonie ołowiowej, połączoną z jednokanałowym spektrometrem promieniowania gamma typu ZSG-1. Po ustaleniu wskazań aktywności właściwej na stałym poziomie do roztworu wprowadzano określoną objętość mieszaniny związku makrocyklicznego i spieniacza (gdy zdolność pianotwórcza eteru była niska). Każdy pomiar flotacji jonowej prowadzono do całkowitego wypienienia substancji powierzchniowo czynnej. Wyniki pomiarów po konwersji analogowo-cyfrowej były zapisywane w pamięci komputera w określonych odstępach czasu (co 10 s). Plik wynikowy zawiera zależność aktywności roztworu w funkcji czasu flotacji. Schemat aparatury do procesów flotacji jonowej przedstawiono na rys. 1.

W badaniach zastosowano cztery jonizowalne polietery acykliczne (tab. 2.), które rozpuszczono w tetrahydrofuranie (THF).



Rys. 1. Aparatura do flotacji jonowej

Korelacja pomiędzy aktywnością roztworu (A) a stężeniem analitycznym wydzielanych kationów metali (c) umożliwia wyznaczenie krzywych zmian aktywności roztworu w procesach flotacji jonowej. Zależność ta pozwala na odwzorowanie krzywych kinetycznych:

$$A = \text{const} \cdot c \quad (1)$$

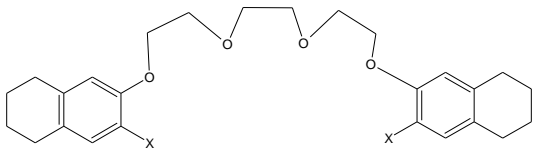
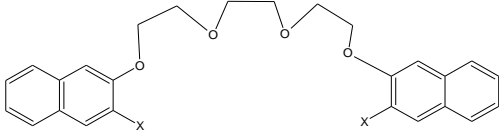
Z uzyskanych krzywych flotacyjnych obliczono stopień wydzielenia jonów metali (W):

$$W = \left(1 - \frac{c_r}{c_i}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: c_i - początkowe stężenie flotowanych jonów, mol/dm³,

c_r - stężenie jonów po flotacji (po opadnięciu piany w roztworze), mol/dm³.

Tabela 2. Wykaz jonizowalnych acyklicznych polieterów

			
Nr związku	X	HLB	M [u]
<u>1</u>	-CONHSO ₂ CF ₃	6,4	760,71
<u>2</u>	-CONHSO ₂ CH ₃	8,5	652,76
<u>3</u>	-CONHSO ₂ C ₆ H ₄ -4NO ₂	12,0	866,90
			
Nr związku	X	HLB	M [u]
<u>4</u>	-CONHSO ₂ C ₆ H ₄ -4NO ₂	5,6	768,08
<u>5</u>	-CONHSO ₂ CF ₃	8,8	808,51

W celu opisanja kinetyki procesu flotacji jonowej użyto uniwersalne równanie kinetyczne. Odpowiednie oprogramowanie umożliwiło obliczenie wartości stałej szybkości flotacji jonowej oraz rzędowości procesów. Ponieważ rzędowość procesu przyjmowała wartości n bliskie 1,00, więc obliczono następnie stałą szybkości flotacji dla $n = 1$.

$$k = -\left(\frac{c_i - c_r}{c_i \cdot t}\right) \cdot \ln\left(\frac{c - c_r}{c_i - c_r}\right) \quad (3)$$

2.2. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Proces flotacji jonowej kationów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych przeprowadzono za pomocą jonizowalnych polieterów acyklicznych, które posiadały taką samą długość mostka łączącego dwie identyczne części związku. W swojej budowie różniły się ilością przyłączonych pierścieni aromatycznych oraz bocznymi grupami kwasowymi. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 3. i na rys. 2.

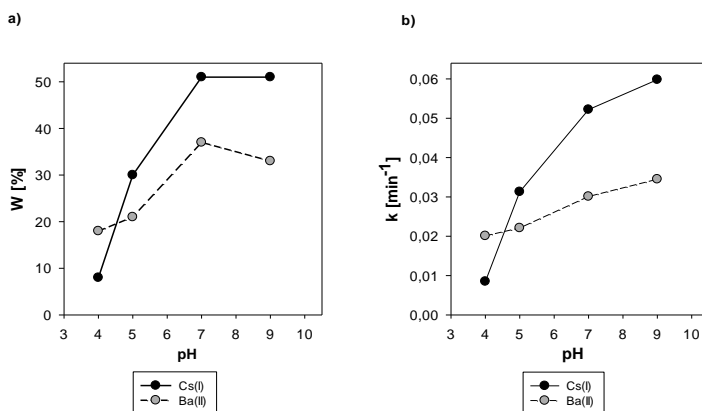
Stwierdzono, że odczyn roztworu ma istotny wpływ na stopień wyflotowania kationów cezu(I) i baru(II) w przypadku użycia acyklicznych jonizowanych polieterów z trifluorometylosulfoamidowymi grupami bocznymi (1 i 5). Zaobserwowano wzrost wyflotowania kationów metali ze wzrostem pH roztworu. Wykazano, że możliwe jest prawie całkowite wyflotowanie kationów baru(II) (98-99%) z rozcieńczonych roztworów wodnych z zastosowaniem polieteru 1 w procesie flotacji jonowej powyżej pH 7,0.

Przy użyciu trifluorometylosulfoamidowej pochodnej jonizowalnego polieteru acyklicznego z pierścieniami aromatycznymi zaobserwowano również wysoki stopień wydzielania dla jonów baru(II) od pH = 7,0, który wynosił 87-88% dla baru(II). Najniższy stopień wydzielania otrzymano dla jonów cezu(I), który wzrastał od 13% przy pH równym 4,0, do 76% przy pH = 7,0. Odnotowano spadek stopnia wydzielania jonów cezu(I) z zasadowych roztworów wodnych do 46% (pH = 9,0). Szybkość procesu flotacji jonowej baru(II) również wzrastała wraz ze wzrostem odczynu roztworu wodnego. Najwyższe wartości stałej k otrzymano przy pH = 9,0 dla jonów baru(II) ($0,417 \text{ min}^{-1}$).

Sulfonamidowe pochodne jonizowalnych polieterów acyklicznych z przyłączonymi 4-nitrofenylowymi grupami końcowymi (3 i 4) nie umożliwiły flotacyjnego wydzielania jonów cezu(I) i baru(II) z roztworów wodnych w całym zakresie pH roztworu.

Tabela 3. Wpływ pH na stopień wydzielenia jonów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych za pomocą polieterów acyklicznych 1, 5. $[Me^+] = [Me^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M, $[1] = [5] = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M

pH roztworu wodnego	Rodzaj flotowanych jonów	
	Cs ⁺	Ba ²⁺
	wydzielenie [%] / pozorna stała szybkości [min ⁻¹]	
<u>1</u>		
4,0	13	20
	0,0388	0,0249
5,0	20	29
	0,0416	0,0312
7,0	73	98
	0,116	0,288
9,0	46	99
	0,129	0,417
<u>5</u>		
4,0	24	29
	0,0281	0,0251
5,0	35	37
	0,0311	0,0273
7,0	56	87
	0,0595	0,0409
9,0	63	88
	0,0553	0,0753

Rys. 2. Wpływ pH na stopień wydzielenia jonów cezu(I) i baru(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych za pomocą polieteru acyklicznego 2 (a) i na pozorne stałe szybkości (b); $[Me^+] = [Me^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M, $[2] = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W badaniach potwierdzono możliwości wykorzystania metody flotacji jonowej do zmniejszania objętości ciekłych odpadów promieniotwórczych, która umożliwia nie tylko szybkie, ale również efektywne wydzielenie radioizotopów występujących w roztworze wodnym nawet w bardzo niskim stężeniu. Prezentowana metoda nie tylko pozwala na kolektywne wydzielenie izotopów promieniotwórczych, ale również ich rozdzielenie. Z punktu widzenia przetwarzania ciekłych odpadów promieniotwórczych szczególnie istotną zaletą tej metody, jest umożliwienie rozdzielenia mieszaniny krótko i długożyciowych radioizotopów.

LITERATURA

- [1] DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ, *Ustawa z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo atomowe (Dz.U. 2001 nr 3 poz. 18 z późn. zm.)*.
- [2] DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ, *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądrowego (Dz.U. 2002 nr 230 poz. 1925)*.
- [3] GORĄCZKO W., *Odpady promieniotwórcze*, Materiały Konferencyjne, Stowarzyszenie Inspektorów Ochrony Radiologicznej, Skorzęcin, 2008, http://www.sior.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=272:odpady-romieniotworcze &catid=65: skorzein-2008&Itemid=53, (dostęp: 29.04.2012 r.)
- [4] MACIEJEWSKI P., ROBAK W., *Zagrożenia radiologiczne w środowisku człowieka*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Łądowych, 2008, Vol. 2, No. 148, 42 – 48.
- [5] DELMAU L.H., VAN BERKEL G.J., BONNESEN P.V., MOYER B.A., *Improved performance of the alkaline-side CSEX process for cesium extraction from alkaline high-level waste obtained by characterization of the effect of surfactant impurities*, Chemical and Analytical Sciences Division, 1999, 1 – 42.
- [6] SHULTZ W.W., LOMBARDO N.J., *Science and technology for disposal of radioactive tank waste*, Plenum Press, New York, 1998, 219-230.
- [7] CHMIELEWSKI A.G., ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., HARASIMOWICZ M., *Zastosowanie procesów membranowych do zateżania ciekłych odpadów promieniotwórczych*, Postępy Techniki Jądrowej, 1998, Vol. 41, No. 4, 42–51.
- [8] RAJEC P., MACASEK F., FEDER M., MISAEILIDES P., SAMAJOWA E., *Sorption cesium and strontium on clinoptilolite- and mordenite-containing sedimentary rocks*, J. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998, Vol. 229, 49–55.
- [9] SHAABAN I., ASSI N., *Measurement of the leaching rate of radionuclide ¹³⁴Cs from the solidified radioactive sources in Portland cement mixed with microsilica and barite matrixes*, Journal of Nuclear Materials 415 (2011) 132–137.
- [10] BANASZKIEWICZ K., MARCINKOWSKI T., *Evaluation of usefulness of hydrated lime in process of stabilization of sludges from electrocoating*, Environment Protection Engineering. 2008, vol. 34, nr 2, s. 115-124.
- [11] MACIEJEWSKI P., ULEWICZ M.; ROBAK W., WALKOWIAK W., *Lariat Ethers with a Novel Proton-Ionisable Groups: New Generation of Collectors in Ion Flotation Process*, International Journal of Environment and Waste Management, 2011, Vol. 8, 3–4/2011, 305-324.

- [12] MACIEJEWSKI P., ZUBER M., ULEWICZ M.; SOBIANOWSKA K., *Removal of Radioisotopes from Waste Water after "Dirty Bomb" Decontamination*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2009, 43, 65-72.
- [13] MACIEJEWSKI P., ZIELONKA Z., WRZESIŃSKI J.A., *New method for removal of radioactive particles from waste water after decontamination*, Safety and fire Technique, 2011, 22(20)11, 51-57.
- [14] MACIEJEWSKI P., WALKOWIAK W., ROBAK W., *Selective removal of Cs-137, Sr-90, Ba-133, Co-60 and Pb-210 radioisotopes with proton-ionizable lariat ethers in the ion flotation process*, XX-th Ars Separatoria, Szklarska Poręba, 44-47.

CONCENTRATION METHODS LIQUID RADIOACTIVE WASTE

Development of nuclear energy, processing of nuclear fuel and the increasing use of isotope techniques in medicine, industry, agriculture, whether in research results in the formation of radioactive waste. Radioactive wastes are environmental problem because of their uncontrolled ingress of the environment is a threat to humans and other living organisms. Among all types of radioactive waste biggest threat to the environment are aqueous solutions that released into the environment easily dispersible, and radioactive isotopes in them quite easily penetrate the soil, or undergo dilution in water bodies, resulting in contamination of the entire ecosystem. In the article ion flotation method used for the treatment of radioactive waste is unique, due to both the type of the interface used, as well as due to the possibility of separation of radionuclides ions very low concentrations of their aqueous solutions.