

УДК 621.039.73
© 2003

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕМБРАННО-СОРБЦИОННОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ

О.М. Слюнчев, Г.М. Медведев, С.И. Ровный
Россия, г. Озерск, ФГУП «ПО «Маяк»

Проведены испытания мембранно-сорбционной схемы очистки ЖРО, которая включает в себя микрофильтрацию с предварительной селективной сорбцией радионуклидов, обратный осмос и ионообменную очистку. В рамках исследований провели четыре серии экспериментов. В общей сложности за время испытаний переработано около 50 м³ ЖРО. После трёх ступеней очистки солесодержание раствора составило 21 мг/л, средняя $\Sigma\alpha$ 0,8 Бк/л, $\Sigma\beta$ 67 Бк/л, Cs¹³⁷ 38 Бк/л и Sr⁹⁰+Y⁹⁰ 8 Бк/л. Суммарные коэффициенты очистки раствора по схеме микрофильтрация–обратный осмос–ионный обмен составили для $\Sigma\alpha$ – 2,4·10³, $\Sigma\beta$ – 1,0·10³, Sr⁹⁰+Y⁹⁰ – 8,0·10³, Cs¹³⁷ – 90.

Концепция обращения с жидкими отходами низкого уровня активности предполагает поэтапный перевод очистных сооружений ПО «Маяк» на экологически безопасные технологические схемы, которые позволят прекратить поступление химических и радиоактивных компонентов в Теченский каскад водоёмов (ТКВ).

В рамках программы по оптимизации обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) в ЦЗЛ ПО «Маяк» проведён комплекс исследований по использованию с этой целью мембранных методов очистки [1–4]. На основании результатов лабораторных исследований и технико-экономической оценки различных методов очистки сточных вод в качестве перспективной технологии была предложена мембранно-сорбционная схема переработки ЖРО [5–6].

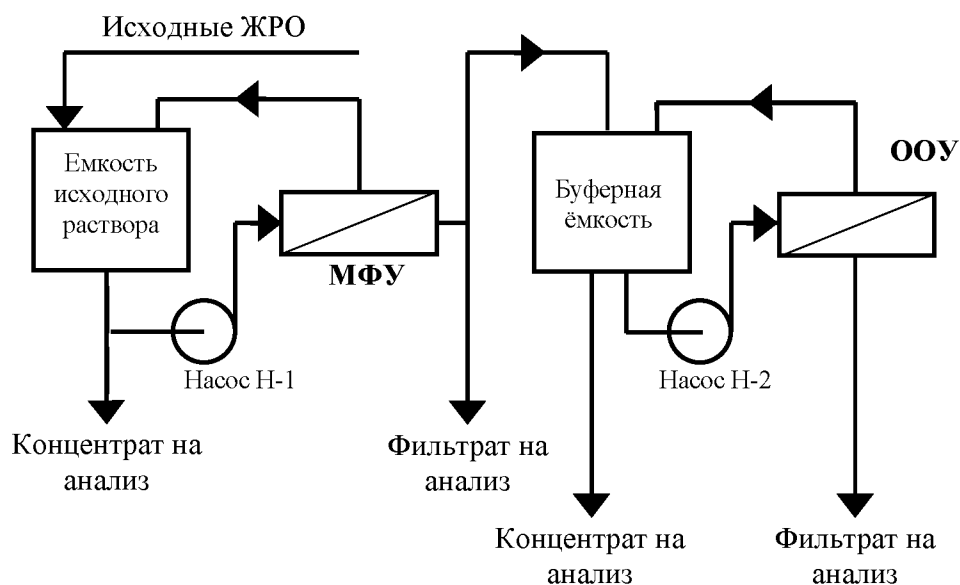
Мембранно-сорбционная схема переработки включает в себя ультрафильтрацию (микрофильтрацию) с предварительной селективной сорбцией радионуклидов, обратный осмос и ионообменную очистку. Мембранно-сорбционная схема должна обеспечить очистку растворов

до активности менее 10⁻⁸ Ки/л и сокращение объёма вторичных отходов в 300–400 раз. Расчёты показывают, что масса солей, подлежащих отверждению, будет снижена ~ на 60 % (в 2,5 раза) по сравнению с традиционной ионообменной технологией очистки ЖРО. Концентраты со стадий обратного осмоса и ионообменной очистки предполагается упаривать до солесодержания 400–450 г/л, с последующим цементированием кубовых остатков.

Целью пилотных испытаний мембранно-сорбционной схемы переработки ЖРО было определение параметров разделения на каждой стадии процесса, оценка возможных степеней концентрирования и производительности мембранного оборудования.

МЕТОДИКА

Для проверки возможности мембранной стадии очистки ЖРО был создан специальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.



МФУ – микрофильтрационная установка; **ООУ** – обратноосмотическая установка

Рис. 1. Принципиальная схема опытного стенда для испытаний мембранно-сорбционной схемы переработки сточных вод спецканализации

Микрофильтрацию растворов проводили на установке, снабженной трубчатыми фильтрующими элементами из пористого полипропилена, обеспечивающими площадь фильтрации 16 м². Рабочее давление процесса составляло 0,37 МПа на входе в установку и снижалось до 0,17 МПа на выходе.

Обратноосмотическую очистку вод спецканализации проводили на установке, снабжённой ролонными мембранными элементами, обеспечивающими площадь фильтрации 26 м². Рабочее давление процесса – 3,5 МПа. В фильтрующих элементах использовали полиамидные мембраны ОПМН-КМ производства НПО «Полимерсинтез».

Переработка растворов на стенде проходила следующим образом. Раствор спецканализации поступал в ёмкость исходного раствора объёмом 16 м³. После анализа химического и радиохимического состава в случае необходимости проводили корректировку рН раствора и вносили в

виде суспензии селективный сорбент. Дозирование предварительно приготовленной суспензии селективного сорбента проводили непосредственно в ёмкость. Перемешивание исходного раствора с суспензией сорбента осуществляли барботажом воздуха. После суточной выдержки раствора (для окончания процессов сорбции, осаждения, соосаждения) включали микрофильтрационную установку.

Из ёмкости исходного раствора ЖРО насосом Н-1 подавали на микрофильтрацию. Фильтрат с установки поступал в буферную ёмкость, а концентрат возвращали в бак исходного раствора. Таким образом, установка работала в режиме концентрирования исходных ЖРО. После накопления раствора в буферной ёмкости его насосом Н-2 подавали на установку обратного осмоса. Фильтрат с установки поступал в линию сброса, а концентрат возвращали в буферную ёмкость. Таким образом, обратноосмотическая установка также работала в режиме кон-

центрирования раствора. При достижении требуемых коэффициентов объёмного концентрирования с каждой ступени мембранной переработки ЖРО отбирали пробы фильтрата и концентрата, в которых анализировали химические макрокомпоненты раствора (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) и радионуклиды. Для предотвращения отложений карбоната кальция раствор перед стадией обратного осмоса подкисляли азотной кислотой до $\text{pH} = 3,5-4,5$.

Определение анионов проводили методом ионной хроматографии. Концентрации катионов определяли титриметрическим и эмиссионным спектральными методами. Удельные активности альфа-, бета- и гамма-излучающих нуклидов в растворах измеряли согласно методикам, утверждённым на предприятии.

По экспериментально полученным значениям удельной активности, концентраций катионов и анионов рассчитывали коэффициенты задержания и коэффициенты очистки.

Коэффициенты очистки рассчитывали по формуле

$$K_{\text{оч}}^i = \frac{C_o^i}{C_p^i}, \quad (1)$$

где C_o^i - концентрация i -компонента в исходном растворе;

C_p^i - концентрация i -компонента в пермеате.

Коэффициенты задержания рассчитывали по формуле

$$R_i = \frac{(C_o^i - C_p^i)}{C_o^i} \cdot 100\%. \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках исследований возможности применения мембранных процессов для очистки ЖРО провели четыре серии экспериментов. Испытания отличались друг от друга исходными растворами и дополнительными операция-

ми по предварительной обработке растворов перед микрофильтрацией.

В первой серии испытаний предварительных операций с исходным раствором не проводили, а на стадии обратноосмотической очистки вводили «Calgon». Ингибитор вводили с целью предотвращения отложений сульфата кальция, который мог образоваться при высоких степенях концентрирования. Кроме того, предполагали возможность связывания стронция в комплекс с полифосфатами с тем, чтобы увеличить коэффициенты его задержания.

Во второй серии испытаний перед микрофильтрацией в исходный раствор для сорбции радионуклидов цезия вводили суспензию ферроцианида никеля в концентрации 3 мг/л. В третьей серии испытаний концентрацию ферроцианида никеля в растворе увеличили до 20 мг/л. В четвёртой серии испытаний в исходный раствор вводили последовательно ферроцианид никеля и магнетит до концентраций 20 и 50 мг/л, соответственно.

За одну операцию перерабатывали от 10 м³ до 14 м³ раствора. В общей сложности за время испытаний переработано около 50 м³ ЖРО. Исходный раствор концентрировали в 10 раз на стадии микрофильтрации и в 40 раз на стадии обратного осмоса.

Химический и радионуклидный составы исходных растворов представлены в табл. 1.

Производительность микрофильтрационной установки в режиме концентрирования раствора уменьшалась с 700 до 300 л/ч (с 44 до 19 л/(м²·ч)) и в значительной степени зависела от количества взвешенных веществ в растворе. Изменение производительности микрофильтрационной установки в зависимости от времени работы для различных серий испытаний представлены на рис. 2.

При проведении третьей серии испытаний было отмечено, что производительность установки составляла около 300 л/ч и практически не менялась в процессе концентрирования. Данный факт является, вероятно, следствием загрязнения микрофильтров в результате двух предыдущих экспериментов. Отмывка фильтрующих элементов специальным раствором восста-

Таблица 1

Химический и радионуклидный составы исходного раствора
в четырёх сериях опытных испытаний

№ экс-перимента	Химический состав: концентрация компонентов, мг/л											
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ³⁻	NO ²⁻	PO ₄ ³⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	ПАВ	С.О.	pH
1	32,9	28,7	97,1	54,2	77,0	60,5	1,2	7,5	41,5	11,2	497	7,95
2	114	53,7	184	52,4	86,0	651	15,6	7,5	39,6	4,3	1205	7,33
3	87,4	34,5	86,6	48,0	74,0	221	12,8	3,7	58,5	3,4	908	7,66
4	69,3	43,0	107	42,6	56,0	276	13,0	1,4	83,0	1,0	883	7,59
№ экс-перимента	Радионуклидный состав: объёмная активность, Бк/л											
	Σα	Am ²⁴¹ + Pu ²³⁸	Pu ²³⁹ + Pu ²⁴⁰	U ²³⁴ +Ra ²²⁶ + Np ²³⁷	U ²³⁵	Σβ	Cs ¹³⁷	Cs ¹³⁴	Sr ⁹⁰ + Y ⁹⁰	Co ⁶⁰		
1	2070	1300	358	86,4	35,1	24900	7080	55	10200	788		
2	3610	1985	834	622	-	90800	3990	28,4	77100	407		
3	1900	1532	140	198	-	67800	3370	19,2	64200	461		
4	2260	158	401	79	199	76500	5590	91	66100	1020		

новила производительность микрофильтров в четвертой серии экспериментов практически до уровня исходной.

На рис. 3 на кривой, соответствующей первой серии испытаний, присутствует участок так называемой статической фильтрации, который показывает производительность установки при выключенном насосе. В этом случае фильтрация осуществлялась за счёт гидростатического давления из-за разницы уровня раствора в баке и установке. В процессе испытаний первоначально такой задачи не ставили, однако из-за протечек в запорной арматуре предотвратить процесс статической фильтрации не представлялось возможным. Статическая фильтрация

продолжалась в течение 9 часов и не вызвала ухудшения проницаемости микрофильтров. После возобновления нормального режима работы производительность установки стабилизировалась в пределах того же диапазона значений, который наблюдали до процесса статической фильтрации.

Результаты анализов пермеата и концентрата показали, что микрофильтрация позволяет удалять взвешенные вещества, но не оказывает влияния на задержание растворённых макрокомпонентов и большинства радионуклидов. В первой и второй серии испытаний снижение объёмной активности раствора после микрофильтрации отмечено только для альфа-излучающих нук-

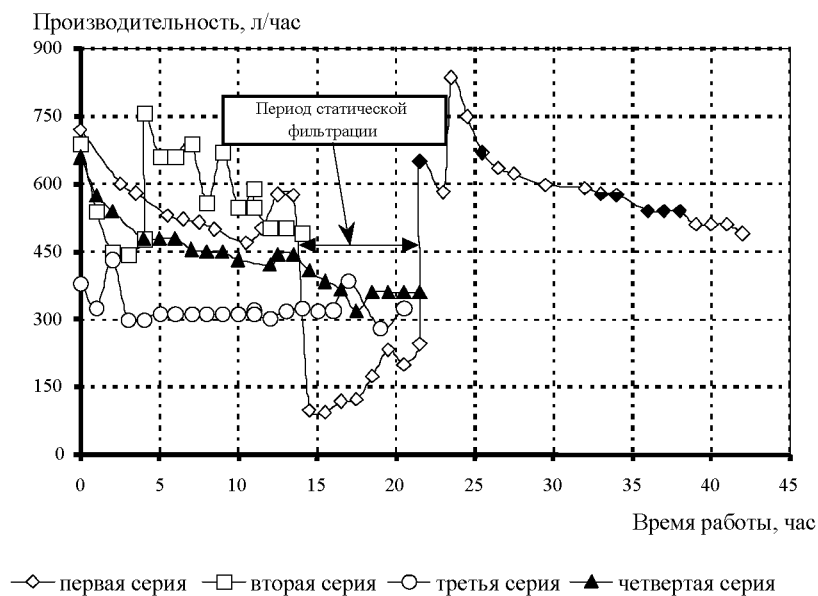


Рис. 2. Изменение производительности микрофильтрационной установки в зависимости от времени работы

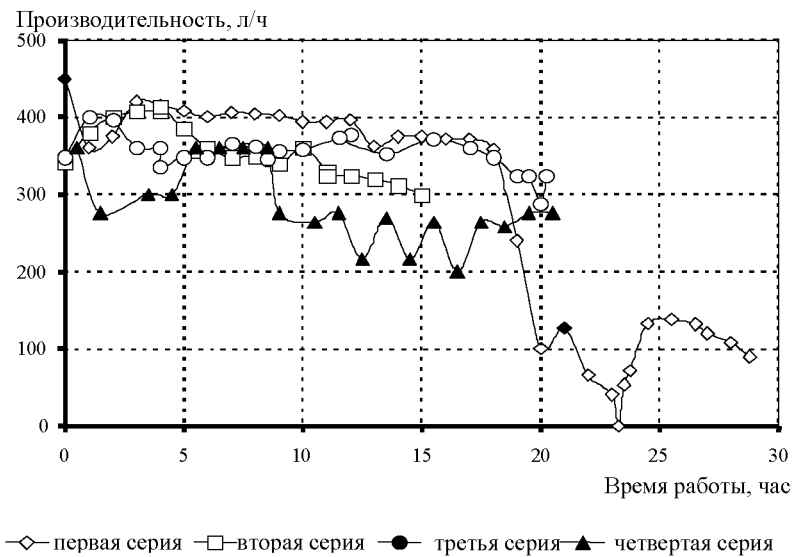


Рис. 3. Изменение производительности обратноосмотической установки в зависимости от времени работы

лидов, однако коэффициенты очистки низкие (~3). В третьей серии испытаний коэффициент очистки от альфа-излучающих нуклидов значительно вырос (до 25), однако очистка от цезия на стадии микрофльтрации оставалась низкой (~3). В тоже время в пермеате после микрофльтрации наблюдались взвешенные частицы, схожие по цвету с частицами ферроцианидом никеля. Причиной попадания частиц ферроцианида никеля в пермеат является либо очень малый размер частиц (меньше чем размер пор микрофльтрационных элементов), либо повреждение фильтрующих элементов.

В четвертой серии испытаний на стадии микрофльтрации при совместном применении ферроцианида никеля и магнетита получили относительно высокий (~60) коэффициент очистки раствора от Cs¹³⁷. Очевидно, что такое увеличение коэффициента очистки от Cs¹³⁷ вызвано соосаждением ферроцианида никеля с магнетитом.

Зависимости изменения производительности обратноосмотической установки от времени её работы для каждой серии экспериментов представлены на рис. 3. Производительность обратноосмотической установки по мере концентрирования раствора до солесодержания 11±1 г/л снижалась с исходной 400 л/ч (15 л/(м²·ч)) до 250 л/ч (10 л/(м²·ч)).

Снижение производительности обратноосмотической установки вызвано увеличением осмотического давления раствора и как следствие уменьшением движущей силы процесса по мере роста солесодержания в отходах.

Резкое падение производительности после 18 часов работы (коэффициент концентрирова-

ния 10) на кривой, соответствующей первой серии экспериментов, объясняется введением в раствор ингибитора отложений солей жёсткости. Присутствие в составе ингибитора карбоната натрия привело к увеличению pH раствора и отложению на поверхности мембран карбоната кальция, растворимость которого значительно ниже, чем сульфата кальция. В результате наблюдалось резкое (практически до нуля) падение производительности обратноосмотической установки. После подкисления раствора азотной кислотой производительность выросла, но так и не восстановилась до уровня, предшествовавшего введению ингибитора «Calgon». После окончания испытаний для удаления отложений с поверхности мембран обратноосмотический модуль промыли регенерирующим раствором. Отмывка восстановила производительность обратноосмотических элементов до уровня исходной.

Результаты анализа продуктов обратноосмотического разделения показали, что метод позволяет эффективно удалять химические и радиохимические компоненты раствора.

Коэффициенты задержания химических компонентов раствора представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что наибольшей проникающей способностью обладают ионы Na⁺, которые в итоге и определяют солесодержание пермеата. По мере обратноосмотического концентрирования коэффициент задержания Na снижался с 94 % до 90 %.

Изменение коэффициентов задержания радионуклидов в зависимости от коэффициента объёмного концентрирования исходного раствора представлено на рис. 4 и 5. Наиболее высо-

Таблица 2

Коэффициенты задержания химических компонентов исходного раствора

Элемент	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Коэффициент задержания, %	90—94	94,5—99,7	97,6—99,7	97,8—99,6	99,6—99,9	94,0—98,1

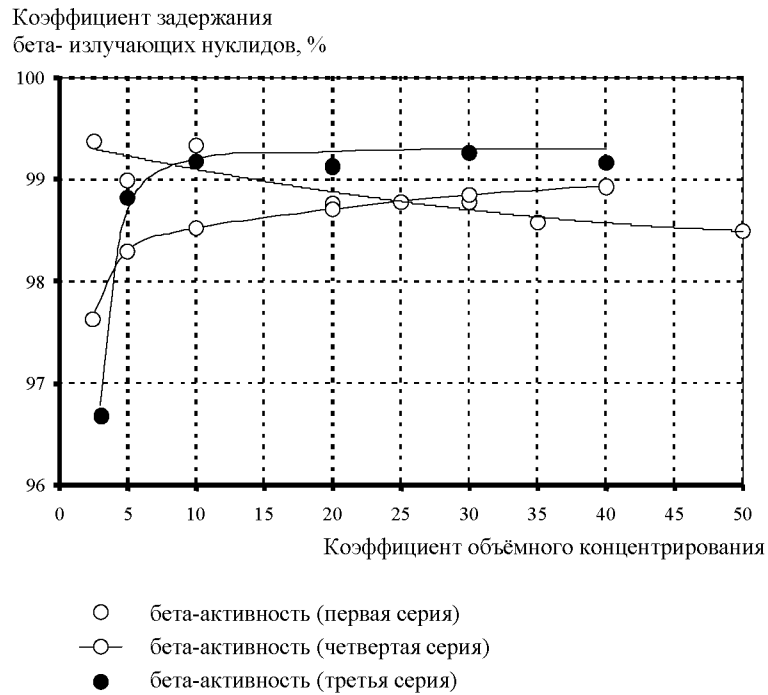


Рис. 4. Изменение коэффициента задержания бета-излучающих нуклидов от коэффициента объёмного концентрирования исходного раствора

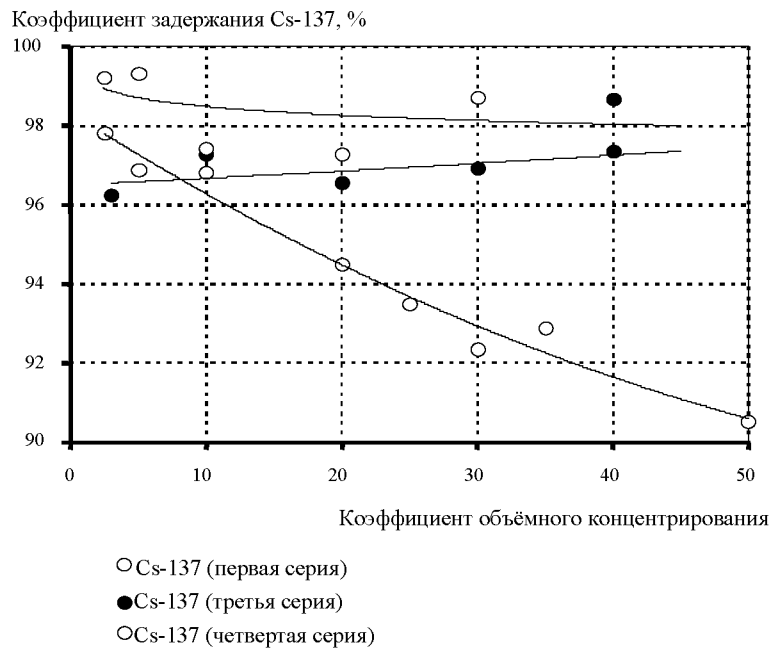


Рис. 5. Изменение коэффициента задержания радионуклида Cs¹³⁷ от коэффициента объёмного концентрирования исходного раствора

кие и стабильные коэффициенты задержания радионуклидов (99,5 %) получены для альфа-излучающих нуклидов. Коэффициенты задержания других радионуклидов увеличивались по мере обратноосмотического концентрирования для: Sr⁹⁰ и Y⁹⁰ с 97 % до 99,4 %; Co⁶⁰ с 96 % до 99 %.

Для Cs¹³⁷ наблюдается более сложная картина. На рис. 5 обращает на себя внимание заметное снижение (с 98 % до 90 %) коэффициента задержания Cs¹³⁷ в первой серии испытаний. Такое снижение коэффициента задержания обусловлено увеличением проскока ионов Na⁺ по мере концентрирования исходного раствора, химическим аналогом которого является Cs¹³⁷. Для третьей и четвертой серии испытаний, где применяли ферроцианид никеля, коэффициенты задержания Cs¹³⁷ оставались стабильными или даже несколько возрастали. Необходимо отметить, что применение ферроцианида никеля даже при малых дозировках приводит к значительному снижению активности раствора, обусловленной цезием. Изменение удельной активности пермеата после обратного осмоса при коэффициенте объемного концентрирования 2,5 представлено в табл. 3.

Из таблицы видно, что резкое снижение (с 41 % до 7 %) активности пермеата, обусловленной Cs¹³⁷, наблюдается уже во второй серии ис-

пытаний при дозировке ферроцианида никеля 3 мг/л. При увеличении дозировки сорбента до 20 мг/л активность пермеата, обусловленная Cs¹³⁷, снижается до 1,2–1,5 %.

После окончания третьей серии испытаний пермеат со стадии обратноосмотического разделения использовали для ионообменной доочистки в лабораторных условиях. Раствор с рН = 4,6 и общим содержанием 54 мг/л, удельной активностью α-излучающих нуклидов 3 Бк/л, β-излучающих нуклидов 2100 Бк/л, Cs¹³⁷ – 26 Бк/л и Sr⁹⁰+Y⁹⁰ 2000 Бк/л пропускали последовательно через колонки с катионитом КУ-2-8 и анионитом АН-31. После фильтроцикла в 3200 колоночных объемов среднее содержание раствора составило 21 мг/л, средняя удельная активность фильтрата для α-излучающих нуклидов 0,8 Бк/л, β-излучающих нуклидов 67 Бк/л, Cs¹³⁷ 38 Бк/л и Sr⁹⁰+Y⁹⁰ 8 Бк/л. Активность других радионуклидов в фильтрате оказалась ниже пределов обнаружения. Суммарные коэффициенты очистки раствора по схеме микрофильтрация - обратный осмос - ионный обмен в третьей серии испытаний составили для α-излучающих нуклидов – 2,4·10³, β-излучающих нуклидов – 1,0·10³, Sr⁹⁰+Y⁹⁰ – 8,0·10³, Cs¹³⁷ – 90. Таким образом, испытанная комбинация мембранных и сорбционных технологий показала высокую эффективность.

Таблица 3

Удельная активность пермеата после обратноосмотической очистки

Номер серии испытаний	Активность					
	Σβ		Cs ¹³⁷		Sr ⁹⁰ +Y ⁹⁰	
	Бк/л	%	Бк/л	%	Бк/л	%
1	470	100	195	41,7	290	61,3
2	1860	100	135	7,2	1560	83,9
3	2090	100	25	1,2	1990	95,2
4	2180	100	30	1,5	1950	89,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены испытания мембранно-сорбционной схемы переработки растворов спецканализации, в результате которых очищено около 50 м³ растворов.

Установлено, что применение микрофльтрации с предварительной селективной сорбцией Cs¹³⁷ суспензией ферроцианида никеля оказалось малоэффективным из-за проскока частиц сорбента в пермеат. Использование магнетита в качестве соосадителя частиц ферроцианида никеля способствовало значительному (с 3 до 60) увеличению коэффициентов очистки раствора от Cs¹³⁷.

Экспериментально подтверждены высокие характеристики обратноосмотического разделения химических компонентов раствора и радионуклидов. Суммарные коэффициенты очистки раствора по схеме микрофльтрация-обратный осмос - ионный обмен составили для α- и β-излучающих нуклидов, Sr⁹⁰+Y⁹⁰ более трёх порядков.

Показано, что активность очищенной воды находится ниже 10 уровней вмешательства, что позволяет классифицировать её как нерадиоактивную и направить на сброс в открытую гидрографическую сеть или использовать в системе водооборота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слюнчев О.М. Исследования по переработке сточных вод спецпрачечной мембранными способами очистки: Сообщение / ПО «Маяк». – Озерск, 1995.
2. Слюнчев О.М. Исследования по очистке вод спецканализации методом сорбции в комбинации с мембранными способами очистки: Сообщение / ПО «Маяк». – Озерск, 1995.
3. Слюнчев О.М., Фетисова И.В. Оценка методов очистки жидких среднеактивных отходов методами сорбции, осаждения (соосаждения) в комбинации с ультрафльтрацией: Сообщение / ПО «Маяк». – Озерск, 1996.
4. Слюнчев О.М., Фетисова И.В. Результаты работ по ультрафльтрации вод спецканализации на опытном стенде: Отчёт / ПО «Маяк». – Озерск, 1998.
5. Слюнчев О.М., Скрипак И.Я., Воробьева Г.Е. Технико-экономическая оценка технологий по переработке сточных вод спецканализации: Отчет / ПО «Маяк». – Озерск, 1997.
6. Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Медведев Г.М. и др. Система обращения с низкоактивными жидкими отходами ПО «Маяк» – текущая ситуация и основные направления развития // Вопросы радиационной безопасности. – 2003. – № 1. – С. 20-26.