

# VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH TECHNOLOGIÍ V JADERNÉ ENERGETICE A PŘI ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ

**Ing. Pavel KŮS, Ing. Anna SEARS, Ing. Quynh Trang NGUYENOVÁ, Mgr. Semen GOGULIN,**

**Ing. Jan GUT, Ing. Thi Minh DO, Centrum výzkumu Řež s.r.o.**  
Pavel.Kus@cvrez.cz

## Souhrn

Membránové technologie jsou dlouhou dobu známé, přesto jejich využití při zpracování kapalných radioaktivních odpadů a v jaderné energetice je relativně málo rozšířené. Předložený příspěvek ukáže několik typů membránových technologií a jejich využití při zpracování kapalných odpadů simulujících reálný radioaktivní odpad. Bude představeno jak použití mikrofiltrace a ultrafiltrace pro separaci železa a hliníku z technologické vody, tak použití reverzní osmózy pro získání čistého permeátu s vysokým obsahem kyseliny borité.

**Klíčová slova:** Membránové procesy, ultrafiltrace, mikrofiltrace, reverzní osmóza, kyselina boritá

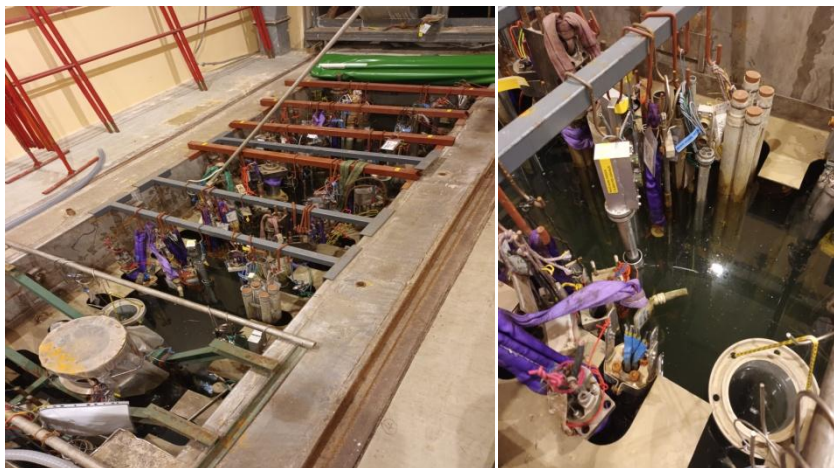
## Úvod

První část příspěvku se zabývá skladovací nádrže výzkumného jaderného reaktoru LVR-15 (Centrum výzkumu Řež) v České republice. V této nádrži se skladují ozářené materiály, které byly v minulosti součástí různých technologií a jsou určeny k likvidaci. Vzhledem k tomu, že toto uskladnění je i na několik let, dochází ke korozi uskladněného materiálu. Korozní produkty, hliník a železo, negativně ovlivňují parametry demineralizované vody. Zvýšené hodnoty navíc mohou následně ovlivňovat stabilitu samotné skladovací nádrže. Z těchto důvodů je nutné vodu uvnitř nádrží čistit. Toto čištění se v současnosti provádí pomocí mixbedového lože, které se jeví jako neúčinné. Tento příspěvek ukazuje možnosti čištění pomocí membránové filtrace.

Druhá část příspěvku se zabývá využitím reverzní osmózy a odstraňováním kovů z roztoku dekontaminačních činidel v jaderné energetice, tj. kyseliny citronové a kyseliny šťavelové. Byla sledována velikost rejeckce jednotlivých kovů, např. Fe, Cr, Co. Experimenty byly prováděny v kyselém a alkalickém prostředí.

## 1. Membránová filtrace

Vstupní testovaná voda byla demineralizovaná o vodivosti do 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a pH okolo hodnoty 5 s obsahem  $c_{\text{Fe}} = 2 \text{ mg/l}$  a  $c_{\text{Al}} = 6 \text{ mg/l}$ . Vzhledem k tomu, že je ve vodě skladován ozářený materiál (obr. 1), který korodoval, dochází i k výskytu aktivovaných korozních produktů, zejména radioizotopů  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Co}$  a  $^{60}\text{Co}$ .



**Obr. 1** Skladovací bazén

Z grafů je zřejmé, že výskyt jednotlivých forem Fe a Al je závislý na hodnotě pH.

V rámci experimentů bylo použito jednoduché zařízení s vysokotlakým čerpadem (Ingos – LCP5020), nerezový filtrační nástavec s tlakoměrem (Sartorius) (Obr. 3). Tato dvě zařízení byla propojena hadicemi, kdy za filtrem byl odebírán vzorek na fyzikálně-chemické analýzy a gamaspektrometrii. Pro experiment byla upravena hodnota pH pomocí KOH. Následně byly roztoky ponechány v klidu (bez míchání) 24 hodin. Druhý den byla hodnota pH dopravena na požadovanou hodnotu. Hodnota pH testovaných roztoků byla v rozmezí 4,5 – 11,0 a následně byly roztoky filtrovány (Obr. 3).



**Obr. 3 Filtrační zařízení a připravené roztoky**

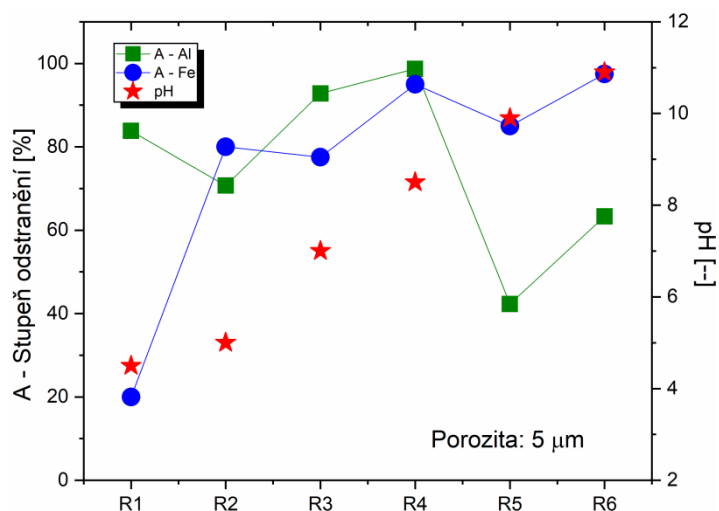
Pro experiment byly použity tři druhy filtrů, které se lišily svou porozitou. Byl použit filtr o porozitě 0,05  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . Všechny filtry měly standardní průměr 47 mm.

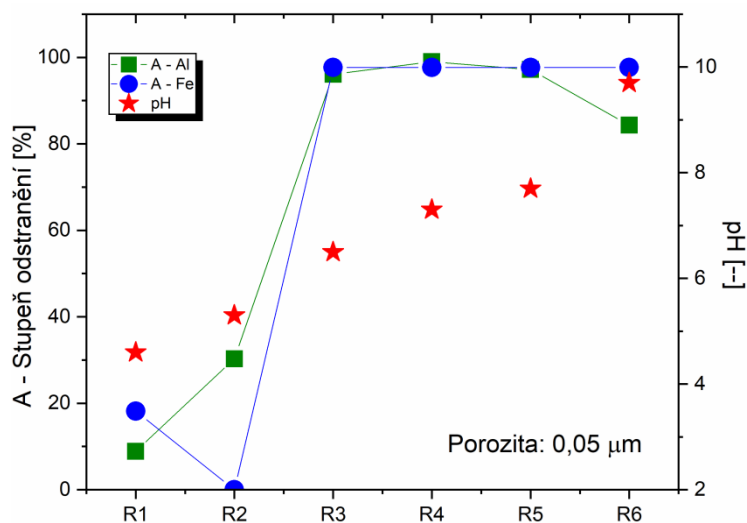
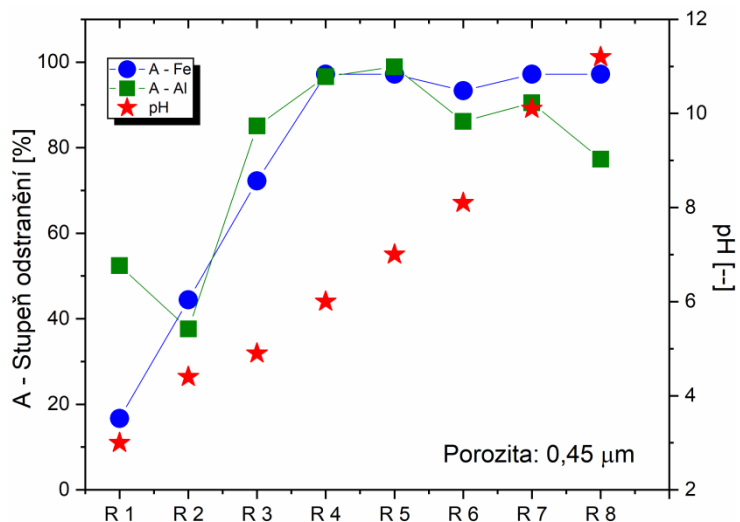
Na tyto filtry byl nastříkáván testovaný roztok o rychlosti 20 ml/min a po přefiltrování 500 ml došlo k odběru vzorku a následnému hodnocení. Pro vyhodnocení experimentu se používala gamaspektrometrie (stanovení radioizotopů), UV-VIS (stanovení Fe) a atomová absorpční spektrometrie AAS (stanovení Al).

Parametry pro vyhodnocení, byl hodnocen stupeň odstranění (Fe a Al) dle následujícího vzorce:

$$A = (cV_{\text{stup}} - cV_{\text{výstup}}) / cV_{\text{stup}} * 100 [\%]$$

Další parametr byla hodnocena gamaspektrometrie, která sledovala úbytek jednotlivých aktivovaných korozních produktů (Obr. 4).

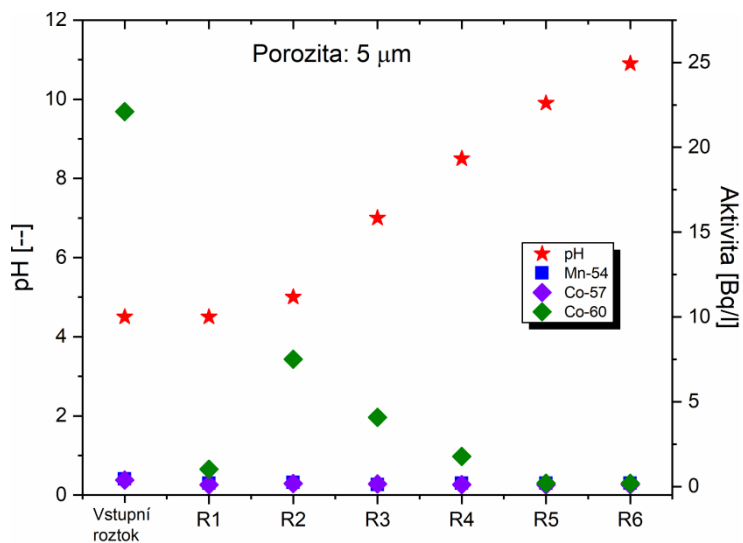


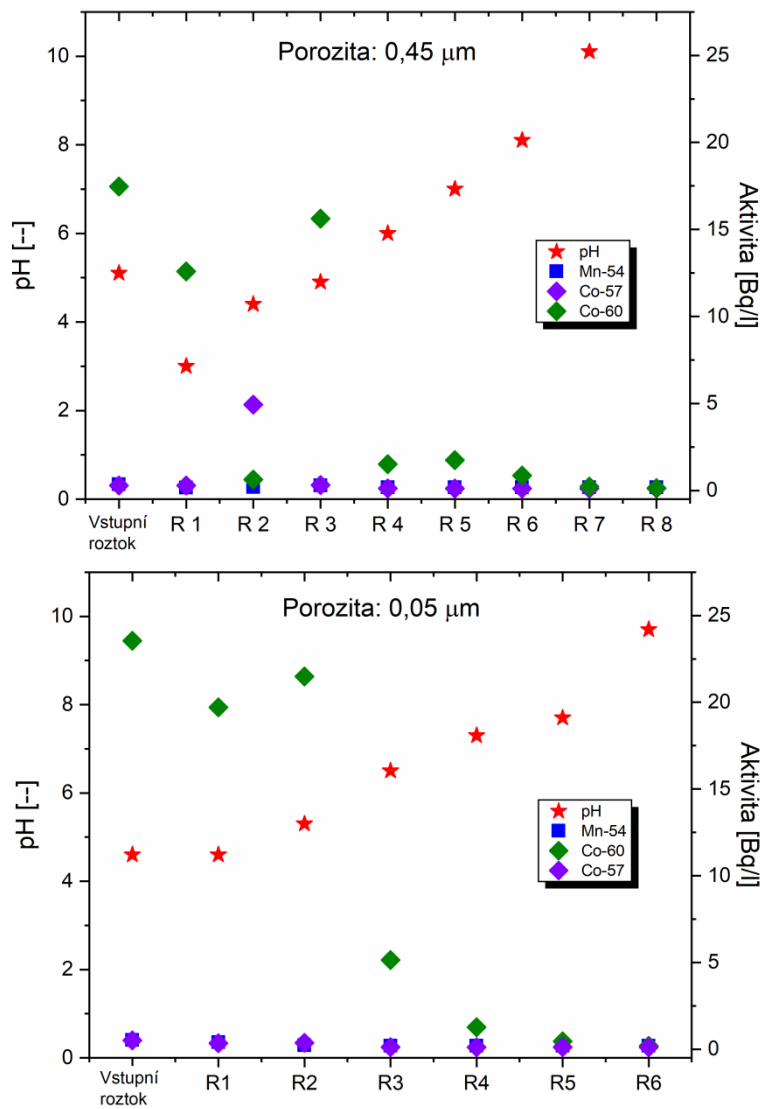


**Obr. 4 Stupeň odstranění u Fe a Al**

Experimenty byly provedeny v širokém rozmezí pH. K nejvyššímu odstranění došlo v alkalické oblasti. Velikost odstranění bylo umocněno nižší porozitou filtru. Z uvedených výsledků je vidět, že ani v oblasti nižšího pH nejsou kovy v koloidní formě a prostupují do filtrátu.

Následující grafy ukazují vyhodnocení gamaspektrometrického měření.





**Obr. 5 Stupeň odstranění u aktivovaných korozních produktů**

Výsledky z gamaspektrometrie ukazují podobné výsledky jako u odstranění kovů. Pro dosažení nízkých aktivit je nutné vstupující roztoky na filtr alkalizovat. Při alkalizaci nad hodnotu pH > 8 dojde k odstranění prakticky veškeré aktivity, resp. hodnoty jsou na hranici stanovitelnosti.

## 2. Reverzní osmóza

Byly prováděny experimenty s reverzní osmózou za účelem separace kovů z vodných roztoků dekontaminačních činidel, např. kyseliny citronové. Tyto experimenty byly prováděny na modulech reverzní osmozy 2540 – Filmtec SW30, což je membránový modul určený k odsolování mořské vody. Experimenty byly prováděny na vysokotlaké aparatuře polovsádkovým způsobem (Obr. 6) o výkonu permeátu 60 litrů/hodinu.



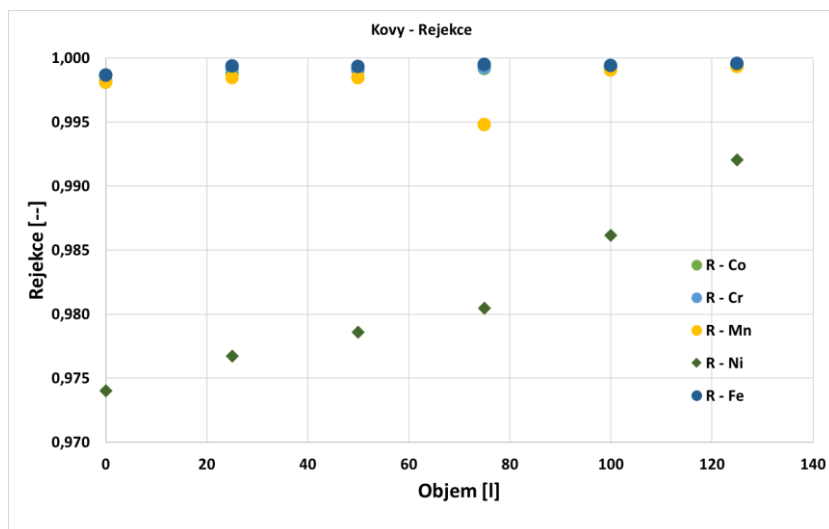
**Obr. 6 Jednotka reverzní osmózy**

Zpracovávaný roztok obsahoval tyto sloučeniny (Tab. 1):

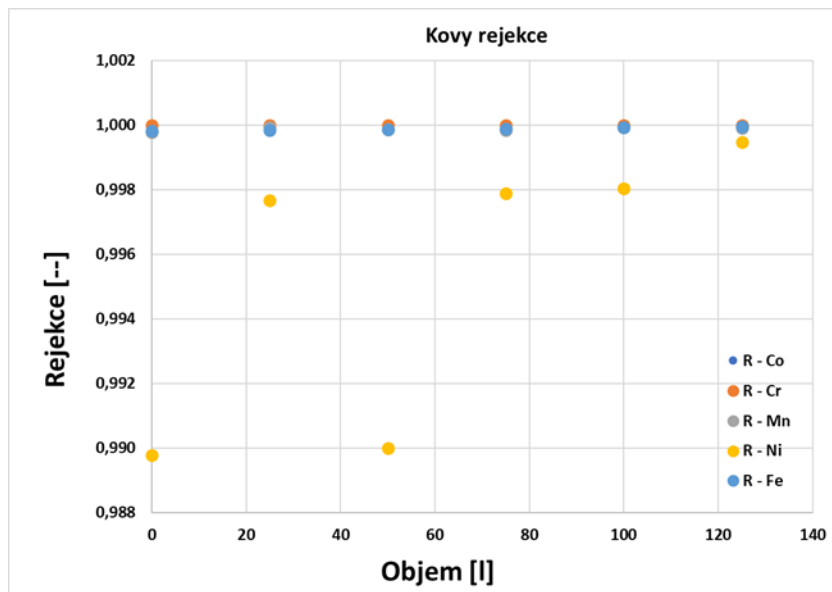
**Tab. 1 Složení roztoku pro reverzní osmózu**

Analyt	Koncentrace [mg/l]
Co <sup>2+</sup>	1
Cr <sup>3+</sup>	1
Mn <sup>2+</sup>	1
Ni <sup>2+</sup>	1
Fe <sup>3+</sup>	50
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1000
Kyselina citronová	1000
pH	2 - 8

Následující grafy ukazují výsledné rejekce při hodnotách pH 2,5 a 8.



**Obr. 7 Rejekční faktory - kovy - kyselina citronová – kyselé pH**



**Obr. 8 Rejekční faktory - kovy - kyselina citronová – alkalické pH**

U obou hodnot pH (kyselé a alkalické) dosahuje rejekce kovů více jak > 99,5 %. Výjimku tvoří kationt niklu, který měl nižší rejekci (98 – 99%). Nižší účinnost u tohoto kationtu je dána tím, že potrubí v rámci aparatury reverzní osmózy je chrom niklová ocel (SS316) a pravděpodobně při experimentu dochází k vyluhování niklu do roztoku.

### Závěr

1. Membránová filtrace - Byly provedeny tři membránové experimenty. Experimenty byly prováděny s reálnou vodou, která se používá ke chlazení a uskladnění ozářených materiálů reaktoru LVR-15. Experimenty se lišily velikostí pórů použitých filtrů. Z naměřených výsledků vyplývá, že nejvyšší účinnosti odstranění železa a hliníku došlo u alkalických roztoků. Podobných výsledků došlo u měření na gamaspetrometrii při odstraňování radioizotopů. Stupeň odstranění Fe, Al a radioizotopů byl navíc umocněn snižující se porozitou použitého filtru. Dle předpokladu filtry o velikosti 50 nm mají nejvyšší účinnost.
2. Využití reverzní osmózy v jaderné energetice (v oblasti dekontaminace a následného zpracování kapalného odpadu) je možné, kdy dochází k separaci jednotlivých kovů. Při používání kyseliny citronové dochází k až 99% odstranění jednotlivých kationtů.

### Poděkování

Prezentované výsledky byly získány s využitím infrastruktury CICRR, kterou finančně podporuje Ministerstvo školství, Mládeže a tělovýchovy - projekt LM2023041.

Data byla rovněž zpracována/analyzována v rámci projektu TAČR - Tento výsledek vznikl za podpory Technologické agentury ČR v programu THÉTA v rámci projektu č. TK04020087.