

IX. Évfolyam 1. szám - 2014. március

**Pátzay György**

[patzay.gyorgy@uni-nke.hu](mailto:patzay.gyorgy@uni-nke.hu)

## **A PAKSI ATOMERŐMŰ RADIOAKTÍV NORMÁLÜZEMŰ ÉS ÜZEMZAVARI HULLADÉKOLDATAINAK SZELEKTÍV TISZTÍTÁSA**

### *Absztrakt*

*Jelen cikkben ismertetem 1975-2010 között végzett kutató-fejlesztő munkánkat a Paksi Atomerőműben keletkező normál üzemű hulladékfeldolgozása terén és a bekövetkezett 2003-as üzemzavar kárelhárítási tevékenységben. Bemutatom továbbá az FHF technológia fejlesztése terén végzett fejlesztéseink eredményeit.*

*I present our research and development work carried out between 1975-2010 in the Paks Nuclear Power Plant, resulting in normal mode and the processing of waste occurred in 2003 incident remediation works. I also introduce the results of developments in the field of liquid radwaste treatment processing technology (LRWTT).*

**Kulcsszavak:** *atomerőmű; folyékony hulladék; eljárás; hulladék-feldolgozás; helyreállítási munkák; radioaktív ~ Nuclear Power Plant; wastesolutions; treatment; waste occurred/processing; remediation works; radioactive*

## A PAKSI ATOMERŐMŰ ÜZEMELÉSÉVEL KAPCSOLATOS KUTATÁSAINK RÖVID TÖRTÉNETE

1975-ben kutatások kezdődtek az OAB megbízásából radioaktív Cs és Sr szelektív elválasztására csurgalékvizekből ammónium ionokkal előkezelt Tokaj környéki klinoptilolitos és mordenites riolittufákkal. A kémiai előkezelés következtében a cézium kapacitás 3-szorosára nőtt (0,85 mmol/g). 1990-ben a kifejlesztett szorbenseket kipróbáltam az atomerőmű csurgalékvizeinek cézium mentesítésére. Az erőmű VK-123-as helységében összesen 272 dm<sup>3</sup> radioaktív oldatot tisztítottunk meg a cézium izotópoktól DF = 100 dekontaminációs faktor mellett 0.3 dm<sup>3</sup> szelektív ioncserélővel 366-szoros térfogatsűrítést értünk el.

1992-ben cianoferrát alapú céziumszelektív ioncserélőt dolgoztam ki, és granulált kálium-nikkel-hexacianoferrát(II) ioncserélőt állítottunk elő fagyasztásos módszerrel. Az erőműből küldött sűrítmény oldatokból a radioaktív cézium izotópokat DF > 1000 mellett 2500-3500-szoros térfogatsűrítéssel távolítottuk el. 1992-ben az erőmű VK 123-as helységében 110 dm<sup>3</sup> sűrítmény tisztítását végeztük el 50-100 cm<sup>3</sup> 0,2-0,3 mm szemcseméretű ioncserélővel 15 ágytérfogat/óra áramlási sebesség mellett. A két, közel azonos tulajdonságú (01TW30B002 és 02TW30B002) oldatból a cézium izotópokat 2500-3500-szoros térfogatsűrítés mellett sikerült szelektíven eltávolítani. Ugyanakkor a 01TW30B003 jelű oldat kezelésénél komplikációk léptek fel. Komplexképzők roncsolták az ioncserélőt! Ennek eredményeként, ennél a mintánál az elérhető térfogatsűrítés csak 200-szoros volt. [1]

Ugyanebben az évben sűrítmények borát tartalmának visszanyerését vizsgáltam széndioxidos közömbösítés, nátrium-ammónium ioncsere és az ammónium-borát termikus bontásával. A német-magyar közös diplomamunka során sikeresen választottuk le a tiszta bórsavat paksi sűrítmények modelladataiból.

1995-ben diplomamunka keretében a laboratóriumi kísérletek ellenőrzésére a paksi atomerőműben egy nagyobb méretű töltettel (75 cm<sup>3</sup>) végeztünk kísérletet. A feldolgozott koncentrátum a 02TW30B002-es sűrítmény tároló tartályból származott, és 9 ágytérfogat/óra térfogatárammal áramlott keresztül az oszlopon. 86,7 dm<sup>3</sup> bepárlási koncentrátum cézium mentesítését végeztük el 25 cm<sup>3</sup> ioncserélővel, 1031,5-es átlagos dekontaminációs faktor mellett. Ez 3156-os térfogat sűrítési faktornak felelt meg. [2]

1999-ben ugyancsak diplomamunka keretében a kísérletek során az 01TW10B001 számú tartályban tárolt friss sűrítmény oldatot (tárolási idő < 2 év), valamint egy másik sűrítmény oldat bórsavmentesített anyalúgját (tárolási idő > 6 év) vizsgáltuk. Az ultraszűrési kísérleteket a MICRO CARBOSEP 40 típusú ultraszűrő készülék M5 (15 k Dalton) membránja segítségével, 2 bar nyomáskülönbség mellett végeztük. Majd mindegyik radioaktív izotóp előfordult ultraszűrhető formában (3-11%).

2001-ben a Paksi Atomerőmű Duna-vízzel működő hűtőrendszeri csöveinek korróziós károsodásából származó 2 db szénacélból készült, csőminta korróziós felmérésére kaptunk megbízást. Ezen túlmenően, a korróziós károk felmérési eredményeinek függvényében javaslatot kellett tennünk a jelenlegi csőrendszer kiváltásra alkalmazni kívánt ötvözött acél és titán-adagolt rozsdamentes acélcsövek 35 éves szolgálati időre tervezhető javasolt falvastagságára és a korrózió szempontjából biztonságos üzemelési feltételekre. A kutatás eredményeképpen a felmérések alapján javaslatot tettünk a csővezeték rendszer felújítására és a további mikrobiológiai korrózió hatásának csökkentésére.

2003-tól folyamatosan részt vettünk a paksi üzemzavar során keletkezett vizes oldatok ellenőrzésében, szakértési feladatokban és a kárelhárító munkák tervezésében.

2006-ban az OAH felkérése megvizsgáltuk az erőműben alkalmazott ausztenites rozsdamentes acélminták korund szemcsék által okozott eróziós korrózióját. [3]

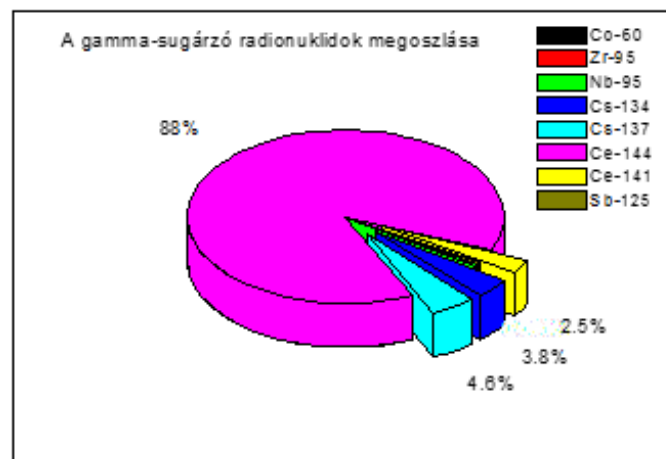
## RÉSZVÉTEL A 2003-AS ÜZEMZAVAR KÁRELHÁRÍTÁSI MUNKÁIBAN [4, 5]

2003-tól folyamatosan részt vettünk az üzemzavar során keletkezett vizes oldatok radioaktivitásának értékelésében, a vízkémia és víztisztítás kialakításában. A Paksi Atomerőmű felkérésére vizsgáltuk transzuránok és aktinidák szelektív elválasztásának lehetőségeit az 1. sz. aknában lévő 20 g/l bórsav tartalmú üzemzavari oldatból. A kísérletek eredménye alapján a Mitsubishi Nuclear Fuel Co. TANNIX nevű ioncserélő szorbensét választottuk ki a feladat végrehajtására.

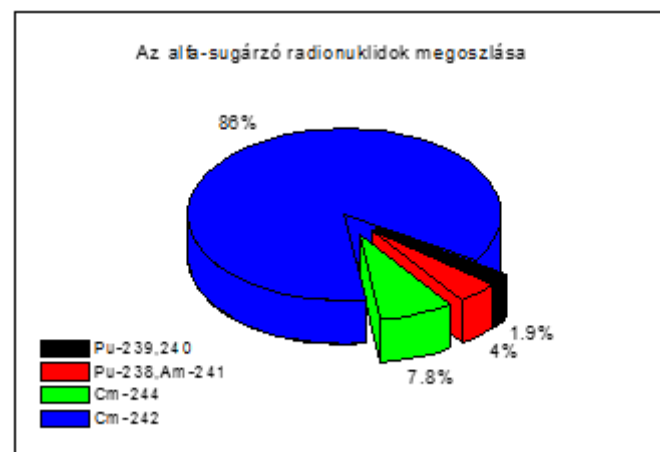
A kiválasztott szorbenssel az alábbi feladatokat hajtottuk végre:

- Transzuránok és aktinidák szorpciós megkötésének vizsgálatát a 2. blokk szennyvíz mintáiból a Mitsubishi Nuclear Fuel Co. Ltd. TANNIX szelektív szorbensével.
- Megoszlási hányados meghatározását Cm, Am, Pu és U izotópokra. Oszlopkísérleteket végeztünk a paksi 2. blokk szennyvizével az alfa-sugárzó radioaktív izotópok elválasztásának vizsgálatára.
- A kísérletek a PART helyiségekben történtek az influens és effluens oldatok alfa-sugárzó izotópjainak aktivitás koncentrációinak meghatározását a PART analitikai részlege végezte.
- Kísérleteket értékeltük, a TANNIX szorbens alkalmazhatóságával kapcsolatban és javasoltuk az alkalmazását.

A kezelésre került radioaktív oldat gamma-sugárzó és alfa-sugárzó radionuklidjainak százalékos összetételét az 1. és 2. ábrákon mutatjuk be.



1. ábra. A kezelt oldat gamma-sugárzó izotópjainak százalékos összetétele [4]



2. ábra. A kezelt oldat alfa-sugárzó izotópjainak százalékos összetétele [4]

### Egyensúlyi kísérletek

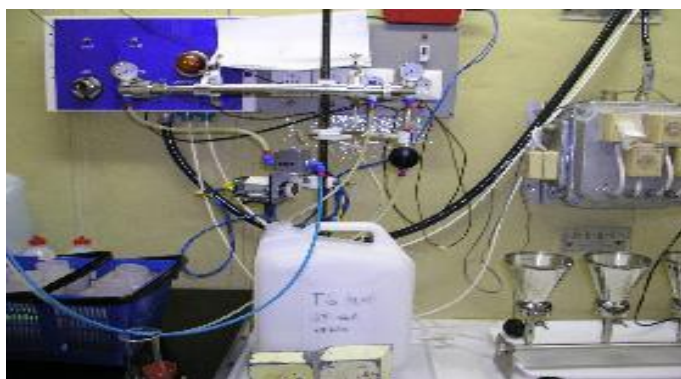
A laboratóriumi egyensúlyi kísérleteket a PART segédépület expressz laboratóriumában végeztük. Az egyensúlyi kísérletekhez a TANNIX szorbens ammónium-formáját a Mitsubishi Nuclear Fuel Co. Ltd. japán cég bocsátotta rendelkezésre. Az erőmű a 2. blokk 20TG0B001 medencéjéből ~10 liter radioaktív izotópokkal szennyezett vízmintát szolgáltatott a kísérletekhez. Az egyensúlyi kísérletekben egy új, általunk kifejlesztett szorbens alkalmaztunk. A TANNIX szorbent és a TMIX néven kifejlesztett TANNIX szorbens VARION KSN-VARION ATN kevertágyas ioncserélő gyantatöltet 1:1 térfogatarányú keverékét adott térfogatarányban az 1. sz. akna vizével 25 °C hőmérsékleten 24 órán keresztül 25 rpm lassú rázási sebességgel termosztálva rázattuk, majd az egyensúlyi idő letelte után az elválasztott folyadékfázis gamma- és alfa-sugárzó radioaktív izotópjainak aktivitás koncentrációt a PA Rt laboratóriumaiban meghatározták.

Az egyensúlyi kísérletek eredményeit az alábbiakban foglaltuk össze:

- Mikroszűréssel (0,2 mm) a cérium és kúrium izotópok kivételével jelentősen nem csökkenthető a szennyvíz radioaktivitása a vizsgált pH értékeken.
- Az egyensúlyi mérések szerint a nióbbium izotópok kivételével a vizsgált pH értékeken a szennyvíz eredeti pH~4,1 értéken figyeltük meg a legjobb elválasztást úgy a gamma-sugárzó, mint az alfa-sugárzó radioaktív izotópok esetében.
- A VARION KSN-H+ és VARION ATN-OH- szerves ioncserélő gyanták 1:1 térfogatarányú kevert-ágyas töltetének (TMIX) jelenlétében a TANNIX-szerves ioncserélő gyanta keverék egyensúlyi elválasztási hatásfoka – a nióbbium izotópok kivételével - jelentősen megnövekedett úgy a gamma-sugárzó, mint az alfa-sugárzó radioaktív izotópok esetében. A szorbens keverék alkalmazásával az egyes radioaktív izotópok elválasztására jellemző dekontaminációs faktorok 20-1000%-al növekedtek.

### Ultraszűrési kísérletek

Az eredeti oldatból lúg adagolásával pH=6,0 és pH=8,0 oldatokat állítottunk elő és a 3 különböző pH-jú 1 liter térfogatú oldatot a TECH-SEP cég MICRO-CARBOSEP 20-40-60 típusú asztali ultraszűrő készülékének 15 kDa vágási értékű kerámia-alapú ultraszűrő berendezésén 1-5 bar nyomásesés mellett átszűrtük. Az ultraszűrőt és a kísérleti elrendezést a 3. ábrán mutatjuk be.



**3. ábra.** Az ultraszűrő berendezés [4]

Az ultraszűrési kísérletek eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze:

- A  $^{60}\text{Co}$  radionuklid ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 96,04%-a kiszűrhető.
- A  $^{95}\text{Zr}$  radionuklid ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 74,9%-a kiszűrhető.
- A  $^{95}\text{Nb}$  radionuklid ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 79,7%-a kiszűrhető.

- A  $^{134}\text{Cs}$  és  $^{137}\text{Cs}$  radionuklidok ultraszűréssel jelentős mennyiségben nem távolíthatók el a vizsgált pH értékeken.
- A  $^{144}\text{Ce}$  és  $^{141}\text{Ce}$  radionuklidok ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 88,5-88,9%-uk kiszűrhető.
- A  $^{125}\text{Sb}$  radionuklid ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 43,7%-a kiszűrhető.
- Az összes mérhető alfa aktivitás ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 89,1%-a kiszűrhető.
- A  $^{239,240}\text{Pu}$  és a  $^{238}\text{Pu}$  ( $^{241}\text{Am}$ ) radionuklidok ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~6,0 értéken 31,5%, illetve 54,5 %-uk kiszűrhető.
- A  $^{244}\text{Cm}$  és  $^{242}\text{Cm}$  radionuklidok ultraszűréssel eltávolítható mennyisége függ a vizsgált pH értékektől, pH~4,1 értéken 90,91%, illetve 93,2 %-uk kiszűrhető.

### Dinamikus oszlopkísérletek

Az egyensúlyi kísérletek alapján a továbbiakban a dinamikus kísérletekben a célnak legjobban megfelelő rétegelt és kevertágyas TMIX szorbens (VARION KS-H+-VARION AT-OH-ioncserélő gyantától és az ammónium-formájú TANNIX aktinidákra és transzuránokra szelektív szorbens töltet 1-1 térfogatarányú keveréke) megkötését vizsgáltuk 2 párhuzamosan üzemelő ioncserélő oszlopba töltve.

A kísérletekhez a TG medence pH~4,1 értékű ultraszűrt hulladék oldatát alkalmaztuk.

A dinamikus oszlopkísérletek alapján a következő megállapításokat tettük:

- Az ultraszűrést, majd azt követő kombinált töltettel (TANNIX+szerves kevertágyas ioncserélő gyanta) végzett tisztítás rendkívül hatásos. Ezzel a kifejlesztett eljárással eltávolítható úgy a gamma-sugárzó, mint az alfa-sugárzó radioaktív izotópok döntő többsége.
- A rétegelt-ágyas elrendezésű szorbens keverékkel elérhető térfogatsűrítések és dekontaminációs faktorok jelentősen kedvezőbb értékek, mint a kevert-ágyas elrendezés hasonló értékei.

### A kidolgozott eljárás alkalmazása az üzemzavar következményeinek elhárításában

A kidolgozott TMIX szorbens technológiai megvalósítására 2006 novemberében került sor, amikor a mobil NURES konténerben a finn CsTreat és CoTreat szorbensoszlopok mellett 2 db, általunk kifejlesztett TMIX transzurán eltávolító szorbens töltet [1] is alkalmazásra került (4. ábra).

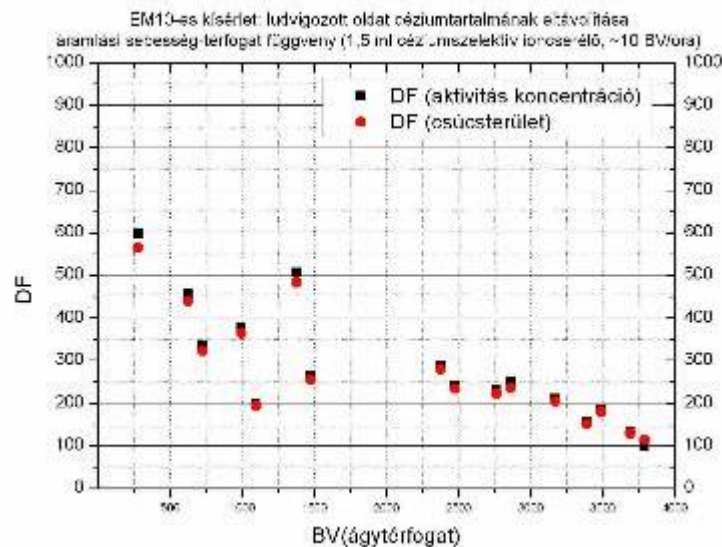


4. ábra. A NURES konténeres mobil víztisztító [4]

A kifejlesztett TMIX szorbens anyagot az erőműben továbbra is használják transzuránok szelektív eltávolítására vizes oldatokból.

## AZ ERŐMŰ NORMÁL ÜZEME SORÁN KELETKEZŐ FOLYÉKONY HULLADÉKOK FELDOLGOZÁSÁT VÉGZŐ TECHNOLÓGIA (FHF) FEJLESZTÉSE

Az FHF technológia fejlesztésére cézium izotópcserén alapuló lúgálló szelektív szorbent fejlesztettünk ki, mellyel inaktív sók oldatából szelektíven választható el ultra mikromennyiségű radioaktív cézium minimum 2800-szoros térfogatsűrítés és 100 fölötti dekontaminációs tényező mellett. Az 5. ábrán mutatjuk be az új lúgálló céziumszelektív szorbennsel kezelt, a paksi atomerőmű 02TW80B003 jelű sűrítményéből származó komplexbontás után kezelt oldat cézium mentesítésének áttörési görbéjét.



5. ábra. A 02TW80B003 sűrítmény cézium mentesítés a komplexbontás után [5]

A kísérleti eredmények alapján azt javasoltuk, hogy az FHF technológiát úgy kell módosítani, hogy első lépésként a meghatározó radioaktív izotópokat távolítsuk el a sűrítményből és csak ezután következnek az inaktív vegyszerek (borátok, nitrátok stb.) elválasztása. A javasolt új sorrend:

1. Szerves anyagok elroncsolása, kobalt izotópok eltávolítása
2. Cézium izotópok szelektív elválasztása
3. Borátok, nitrátok leválasztása, kezelése, részleges bórsav kinyerés
4. Kis térfogatú radioaktív iszapok és szorbensek cementezése, temetése

### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A múltban sikeres kutató-fejlesztő munkával járultunk hozzá a Paksi Atomerőmű biztonságos üzemelésének biztosításához és a normál üzemelés során keletkezett folyékony hulladékok gazdaságos, biztonságos és környezetkímélő kezeléséhez, mely lehetővé tette a radioaktív sűrítmények szilárdítás utáni környezetbiztonságos elhelyezését a bátaapáti izotóptárolóban.

Az erőmű 2003-as INES 3 fokozatú üzemzavarának felszámolásában szakértőként és technológiai fejlesztőként vettünk részt és hozzájárultunk az üzemzavar következményeinek sikeres felszámolásához.

A jövőben az alábbi kutató-fejlesztő munkára számítunk a PA Rt radioaktív hulladékaival kapcsolatban:

- Az FHF technológia további fejlesztése (kobalt-komplex bontás, iszap, kristályos fázis);
- Membrántechnikai alkalmazások fokozott bevezetése;
- Korróziós kutatások.

## Felhasznált irodalom

- [1] Tóth, B., Pátzay, Gy.: Az atomerômûvi radioaktív hulladékok biztonságos kezelése. (The Safe Handling of the Radioactive Waste of the PWR ) Magyar Kémikusok Lapja, Vol. 48., No. 10-11., 479-484, (1993)
- [2] Pátzay, Gy., Weiser, L., Tóth, B., Pálmai, Gy., Feil, F.: New Technology for the Handling and Burial of MLW and LLW Evaporator Bottom of the PWR Paks, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. Vol. 39. No. 2, pp. 147-184, (1995)
- [3] György Pátzay, László Weiser, Ferenc Feil, János Schunk, Gábor Patek, Radioactive wastewater treatment using a cesium selective ion exchanger and a mixture of TANNIX sorbent and VARION mixed bed ion exchange resin, J. Ion Exchange, Vol.18 No.4 (2007), 114-119
- [4] G. Patzay, P. Tilky, J. Schunk, T. Pinter, F. Feil, K. Hamaguchi, L. Weiser “Radioactive wastewater treatment using a mixture of TANNIX sorbent and VARION mixed bed ion exchange resin”, International Journal of Nuclear Energy Science and Technology (IJNEST), 2(4), 328-341, 2006
- [5] G. Pátzay, L. Weiser, F. Feil, G. Patek, J. Schunk, I. Gresits: Modification of Radioactive Wastewater Treatment Technology in The Hungarian PWR, WM2009 Conference, Phoenix, USA, 2009, Session 62, paper 4