

**RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 1/2024**

**PROBLEMATYCZNE ODPADY PROMIENIOTWÓRCZE:  
RODZAJE, SPOSOBY POSTĘPOWANIA  
I FINALNEGO SKŁADOWANIA**

**Oliwer Sado, Grażyna Zakrzewska-Koltuniewicz**

**Warszawa 2024**

## **AUTORZY**

Oliwer Sado

*Stażysta – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej*

Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej*

## **WYDAWCA**

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

tel. 22 811 06 56, fax: 22 811 15 32, e-mail: [sekdyrn@ichtj.waw.pl](mailto:sekdyrn@ichtj.waw.pl)

[www.ichtj.waw.pl](http://www.ichtj.waw.pl)

*Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów*

### **Problematic radioactive waste: types, handling and final disposal methods**

W raporcie omówiono zagadnienia związane z postępowaniem z problematycznymi odpadami promieniotwórczymi. Zidentyfikowano strumienie tych odpadów, a następnie scharakteryzowano technologie przetwarzania poszczególnych rodzajów odpadów. Na zakończenie przedstawiono rekomendacje dotyczące rozwoju metod postępowania z problematycznymi odpadami promieniotwórczymi oraz podjęcia prac badawczych w celu przygotowania tych odpadów do długoterminowego składowania zapewniającego bezpieczeństwo człowiekowi i środowisku naturalnemu.

### **Problematic radioactive waste: types, handling and final disposal methods**

The report discusses issues related to the management of problematic radioactive waste. These waste streams were identified and then the processing technologies dedicated to specific types of waste were characterized. Finally, recommendations are given regarding the development of methods for dealing with problematic radioactive waste and undertaking research to prepare the above-mentioned waste for long-term disposal ensuring safety for humans and the natural environment.



## SPIS TREŚCI

<b>1. STRUMIENIE ODPADÓW</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Odpady wodne</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Koncentraty wodne</b>	<b>12</b>
<b>1.3. Zużyte żywice jonowymienne i osady radioaktywne</b>	<b>14</b>
<b>1.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca i odpady mieszane</b>	<b>15</b>
<b>2. TECHNOLOGIE STOSOWANE DO PRZETWARZANIA RÓŻNYCH STRUMIENI ODPADÓW</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Odpady wodne</b>	<b>15</b>
2.1.1. <i>Płyny dekontaminacyjne</i>	15
2.1.2. <i>Odpady zawierające zanieczyszczenia oksoanionowe</i>	16
2.1.3. <i>Odpady zawierające duże ilości zawiesin, olejów i innych substancji organicznych</i>	16
2.1.4. <i>Kwaśne odpady zawierające pierwiastki transuranowe</i>	16
<b>2.2. Koncentraty wodne</b>	<b>17</b>
2.2.1. <i>Koncentraty z pracy reaktora</i>	17
2.2.2. <i>Koncentraty z przerobu wypalonego paliwa</i>	17
2.2.3. <i>Odpady z likwidacji instalacji jądrowych</i>	17
2.2.4. <i>Odpady z produkcji radioizotopów</i>	17
<b>2.3. Zużyte żywice jonowymienne i osady radioaktywne</b>	<b>18</b>
<b>2.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca</b>	<b>19</b>
2.4.1. <i>Odpady zawierające tryt</i>	19
2.4.2. <i>Odpady organiczne</i>	19
2.4.3. <i>Odpady <sup>14</sup>C</i>	19
2.4.4. <i>Mieszanka LSC</i>	20
<b>3. WNIOSKI Z BADAŃ I REKOMENDACJE</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Odpady wodne</b>	<b>20</b>
<b>3.2. Koncentraty wodne</b>	<b>20</b>
<b>3.3. Zużyte żywice jonowymienne i osady radioaktywne</b>	<b>20</b>
<b>3.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca</b>	<b>24</b>
<b>4. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>24</b>



## 1. STRUMIENIE ODPADÓW

Problematyczne odpady promieniotwórcze to odpady, w przypadku których nie istnieją łatwo dostępne, bezpieczne, wydajne i opłacalne metody przetwarzania. Inne terminy używane do określenia takich odpadów to odpady trudne, niestandardowe, specjalne bądź unikalne.

Zwykle odpady problematyczne definiuje się jako takie, dla których nie zostały jeszcze opracowane technologie unieszkodliwiania do rutynowego stosowania w gospodarce odpadami lub które nie spełniają kryteriów dopuszczenia do przetwarzania na poziomie lokalnym za pomocą ogólnie dostępnych technologii [1].

Problematyczne odpady promieniotwórcze ze względu na swoje pochodzenie i charakter obejmują szeroki wachlarz substancji, np. proste jednoskładnikowe roztwory wodne pochodzące z laboratorium, złożone koncentraty wodne powstałe w wyniku przerobu paliwa jądrowego lub pracy reaktora, odpady zanieczyszczone  $^3\text{H}$  lub  $^{14}\text{C}$ , odpady zawierające pierwiastki transuranowe, odpady zanieczyszczone przez organiczne środki kompleksujące, zużyte żywice jonowymiennicze i wiele innych. Problem odpadów problematycznych był tematem projektu badawczego koordynowanego przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (MAEA) – IAEA CRP „New developments and improvements in processing of ‘problematic’ radioactive waste”, realizowanego w latach 2003-2007 [1].

Przeгляд strumieni odpadów badanych w ramach tego projektu wraz z ich podstawowymi cechami zidentyfikowanymi przez grupy badawcze realizujące projekt przedstawiono w tabeli 1.

### 1.1. Odpady wodne

W większości badanych przypadków ogólne podejście do unieszkodliwiania odpadów wodnych polegało na ustaleniu takiej kolejności etapów przetwarzania, w której na pierwszym etapie zastosowano standardowe technologie utylizacji. Przykładem takiego podejścia jest trzystopniowy proces oczyszczania koncentratów z wyparki w elektrowni jądrowej typu WWER. Na pierwszych dwóch etapach usuwany jest kwas borowy i degradowane są organiczne związki kompleksujące, a potem następuje rozdzielenie radionuklidów przez sorpcję na nieorganicznych sorbentach jonowymienniczych.

W grupie odpadów wodnych zidentyfikowano cztery kategorie odpadów problematycznych:

- płyny dekontaminacyjne;
- odpady zawierające zanieczyszczenia oksoanionowe;
- odpady wodne zawierające duże ilości zawiesin, olejów i innych substancji organicznych;
- odpady kwaśne zawierające pierwiastki transuranowe.

W kategorii płynów dekontaminacyjnych wyodrębniono cztery strumienie odpadów, w których głównymi radioaktywnymi zanieczyszczeniami są aktywowane produkty korozji i produkty rozszczepienia:

- Odpady płynne z procesu MEDOC (dekontaminacja metalu przez utlenianie cerem, ang. metal decontamination by oxidation with cerium).

W procesie zastosowano Ce(IV) jako silnie utleniającą substancję w kwasie siarkowym. Proces został opracowany i jest stosowany w Belgijskim Centrum Badań Jądrowych (Belgian Nuclear Research Centre – SCK CEN) do dekontaminacji elementów ze stali nierdzewnej lub węglowej. Ścieki z tego procesu to rozcieńczony kwas siarkowy zmieszany z siarczanem ceru(IV) i wszystkimi rozpuszczonymi pierwiastkami metalicznymi pochodzącymi z korozji stali nierdzewnej. Obecna w ściekach sól w ilości około 22 g/l po zobojętnieniu wodorotlenkiem sodu tworzyła mieszaninę szlamu o stężeniu około 40 g/l.

- Zużyty roztwór do dekontaminacji o nowatorskim składzie, z kwasem nitrylotrioctowym (NTA) jako substytutem kwasu szczawiowego.

To rozwiązanie zostało niedawno wprowadzone w procesach dekontaminacji w elektrowni jądrowej typu WWER w Temelinie (Czechy). Symulowany zużyty roztwór zawierał różne ilości NTA, hydrazyny,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Tabela 1. Przegląd odpadów problematycznych (IAEA CRP [1]).

Grupa odpadów	Kraj	Skład odpadu/radionuklidy	Matryca	Źródło pochodzenia	Rodzaj pracy	Skala	Uwagi
ODPADY WODNE							
Ciecze dekontaminacyjne	Belgia	produkty rozszczepienia, produkty korozji	siarczany, Ce(IV)	dekontaminacja stali	zużyte ciecze z procesu MEDOC – koagulacja/flokulacja; filtracja	pilotażowa	demonstracja (odpady rzeczywiste)
	Czechy	produkty rozszczepienia, produkty korozji	NTA (kwas nitrylotrioctowy)	elektrownia jądrowa	fotodegradacja, sorpcja	laboratoryjna	odpady symulowane
	Indie	$^{60}\text{Co}$ , $^{55}\text{Fe}$	wodna	elektrownia jądrowa, cykl paliwowy	fotodegradacja	pilotażowa	demonstracja (odpady symulowane)
	Finlandia	$^{60}\text{Co}$	środki kompleksujące kwasy	roztwory modelowe	$^{60}\text{Co}$ sorpcja, antymonian manganu	laboratoryjna	roztwory modelowe
Odpady zawierające zanieczyszczenia oksoanionowe	Finlandia	$^{99}\text{Tc}$ , $^{125}\text{Sb}$	wodna	elektrownia jądrowa	tlenki domieszkowane – $\text{SnO}_2$	laboratoryjna	odpady rzeczywiste
	Białoruś	$\text{IO}_3^-$	wodna	roztwory modelowe	hydroksykompleksy/membrana (dializa)	laboratoryjna	roztwory modelowe
Odpady zawierające duże ilości zawieszin, olejów i innych substancji organicznych	Rosja (RADON)	produkty rozszczepienia, produkty korozji	wodna	elektrownia jądrowa, cykl paliwowy	ultrafiltracja z przepływem krzyżowym, sorpcja, odwrócona osmoza, odparowanie w temperaturze otoczenia	pełna	odpady rzeczywiste



Kwaśne odpady zawierające pierwiastki transuranowe	Finlandia	$^{241}\text{Am}$ , $^{236}\text{Pu}$	rozcieńczony $\text{HNO}_3$	laboratorium	sorpcja Quasar N (krzemian antymonu – $\text{SbSiO}_2$ )	laboratoryjna	odpady rzeczywiste
KONCENTRATY WODNE							
Koncentraty z pracy reaktora	Czechy	$^{60}\text{Co}$	borany, organiczne, azotany	generator pary elektrowni jądrowej	usuwanie boru, fotodegradacja, sorpcja	laboratoryjna	demonstracja (odpady rzeczywiste)
	Rosja (RAS)	$^{137}\text{Cs}$ , $^{60}\text{Co}$	borany, organiczne, azotany/chlorki	parownik elektrowni jądrowej	utlenianie hydrotermalne, sorpcja przez wysoko selektywne sorbenty	pilotażowa	demonstracja (odpady rzeczywiste)
Koncentraty z przerobu wypalonego paliwa	Indie	U, Pu	kwasy azotowy, szczawiany	przerób wypalonego paliwa	fotodegradacja	laboratoryjna	
	Indie	produkty rozszczepienia, Ans (aktynowce)	kwasy azotowy, siarczany	przerób wypalonego paliwa	neutralizacja, separacja siarczanów, odzysk $^{137}\text{Cs}$ , wityfikacja	pilotażowa	demonstracja (odpady symulowane)
	Indie	produkty rozszczepienia, Ans	kwasy azotowy, siarczany	przerób wypalonego paliwa	bezpośrednia immobilizacja w szkło barowo-borokrzemianowym	pełna	eksploatacja
	Indie	$^{106}\text{Ru}$	alkaliczne, azotany	przerób wypalonego paliwa	wytrącenie, sorpcja	pilotażowa	demonstracja (odpady rzeczywiste)
Odpady z likwidacji instalacji jądrowych	Czechy	$^{137}\text{Cs}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{90}\text{Sr}$	azotany, chlorki	rozpuszczone Na, metaliczne chłodziwo Na/K (likwidacja)	sorpcja na selektywnych absorbentach nieorganicznych i nieorganiczno-organicznych	laboratoryjna	demonstracja (odpady symulowane)
	Rosja (RAS)	$^{137}\text{Cs}$ , $^{60}\text{Co}$ , $^{90}\text{Sr}$	organiczne, azotany/chlorki	koncentraty RO	sorpcja przez wysoko selektywne materiały sorpcyjne	pełna	eksploatacja (odpady rzeczywiste)

Odpady z produkcji izotopów	Australia	U, produkty rozszczepienia	uran, kwaśne azotany	produkcja <sup>99</sup> Mo	Synroc	pełna makieta	zimne biegi
ZUŻYTE ŻYWICE I OSADY							
Osady niskoaktywne i zużyte żywice	Australia	produkty rozszczepienia	wodna	radioaktywny drenaż (reaktor badawczy)	separacja, suszenie, przechowywanie	pełna	zimne biegi
	Argentyna	<sup>137</sup> Cs, <sup>60</sup> Co, nuklidy alfa-promieniotwórcze	żywice kationowe i anionowe	elektrownia jądrowa	elucja, elektrochemiczna depozycja	laboratoryjna instalacja pilotażowa	demonstracja (odpady rzeczywiste)
	Chiny	<sup>137</sup> Cs, <sup>60</sup> Co	zużyte żywice	Chiński Instytut Energii Atomowej (China Institute of Atomic Energy – CIAE), odpady różne	immobilizacja w wysokowydajnym cemencie	pilotażowa	demonstracja
	Indie	<sup>137</sup> Cs, <sup>60</sup> Co		elektrownia jądrowa, cykl paliwowy	fotodegradacja	pilotażowa	zimne biegi
	Korea (KHNP)	<sup>14</sup> C, <sup>60</sup> Co, <sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs	zużyte żywice	elektrownia jądrowa	usuwanie <sup>14</sup> C	pilotażowa	demonstracja (odpady rzeczywiste)
	Korea (KAERI)	Cs, Sr, metale ciężkie	zużyte żywice	elektrownia jądrowa	utlenianie stopioną solą (ang. molten salt oxidation – MSO)	pilotażowa	zimne biegi
ODPADY SPECYFICZNE DLA MIEJSCA I ODPADY MIESZANE							
Odpady zawierające tryt	Belgia	<sup>3</sup> H	ciecz organiczna	badania	katalityczne odwodornienie, separacja trytu	pełna	eksploatacja (odpady rzeczywiste)

Różne odpady organiczne	USA	transurnowce (TRU)	alkaliczny roztwór kompleksantów TPB, olej	odpady odziedziczone	MNO, reakcje Fentona, utlenianie Mn(VII)	laboratoryjna	zimne biegi
Odpady zawierające $^{14}\text{C}$	Południowa Afryka	$^{14}\text{C}$ , $^3\text{H}$	stałe, płynne	odziedziczone odpady medyczne	charakteryzacja, sterylizacja, zagęszczanie w superkompaktorze	laboratoryjna	
Mieszanka LSC (liczniki ciekłoscyntylacyjne)	Finlandia	$^{241}\text{Am}$	mieszanina płynnych koktajli scyntylacyjnych (ang. liquid scintillation cocktails – LSC)	badania	sorpcja ( $\text{MnO}_2$ lub Quasar N)	demonstracyjna	

- Zużyte preparaty dekontaminacyjne powstałe na różnych etapach cyklu paliwowego w Indiach.  
Symulowane roztwory zawierały różne organiczne związki kompleksujące i anionowe środki powierzchniowo czynne, np. EDTA, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, sól sodową dodecylobenzenosulfonianu lub laurylosiarczan sodu.
- Symulowane kwaśne roztwory do dekontaminacji na bazie kwasu szczawowego, cytrynowego, mrówkowego, siarkowego lub azotowego.  
Mogą one zawierać również substancje redukujące, takie jak hydrazyna, ditionin sodu lub kwas askorbinowy.

W kategorii odpadów zawierających zanieczyszczenia oksoanionowe większość badań wykonano w laboratorium na prostych roztworach. Jedynym rzeczywistym strumieniem odpadów, który poddano analizie, była woda z basenu paliwowego z elektrowni jądrowej Olkiluoto-1 typu BWR w Finlandii. Zawierała ona siarczany, szczawiany i chlorki na poziomie  $\mu\text{g/l}$  oraz była zanieczyszczona przez  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$  na poziomie  $10^1$ - $10^2$  Bq/l.

Badane strumienie ścieków zawierających duże ilości zawiesin, olejów i innych substancji organicznych obejmowały zarówno płyny modelowe (np. 5,85 g/l NaCl i 50 mg/l oleju silnikowego), jak i kilka rzeczywistych strumieni odpadów promieniotwórczych ze składu RADON w Rosji zawierających kilkadziesiąt gramów soli lub mułów na litr.

Kwaśnym odpadem zawierającym pierwiastki transuranowe był rozcieńczony roztwór kwasu azotowego ( $\text{pH} = 1.1$ ) zanieczyszczony  $^{241}\text{Am}$  i  $^{236}\text{Pu}$ , który wytworzono podczas opracowywania i testowania selektywnych sorbentów w laboratorium Uniwersytetu Helsińskiego (Finlandia).

## 1.2. Koncentraty wodne

W trakcie pracy reaktorów i innych urządzeń jądrowego cyklu paliwowego powstają różne koncentraty wodne. Roztwory te zawierają duże stężenia (10-500 g/l) rozpuszczonych soli. Odparowanie takich ścieków jest powszechnie stosowanym procesem, w wyniku którego powstają odpady w postaci koncentratów wyparnych. Odwrócona osmoza to kolejny proces, który prowadzi do wytworzenia skoncentrowanego strumienia retentatu. Wodne rafinaty powstające podczas przerobu wypalonego paliwa zawierają znaczne ilości rozpuszczonych soli, które ulegają dalszemu zateżeniu w wyparkach. Chociaż ich bezpośrednia immobilizacja jest możliwa i praktykowana, w niektórych przypadkach pożądane jest posiadanie schematu zarządzania, który prowadzi do znacznego zmniejszenia objętości. Wdrożenie takiego schematu zależy od dostępności wysoko wydajnych procesów wydzielania radionuklidów z koncentratów. Problemem przy takim podejściu jest obecność w wysokich stężeniach wielu nieradioaktywnych jonów, które mogą konkurować z jonami radioaktywnymi obecnymi w znacznie niższych stężeniach. Sytuacja komplikuje się jeszcze bardziej, gdy koncentraty zawierają również silne czynniki kompleksujące, które wiążą jony radioaktywne i muszą zostać zniszczone przed dokonaniem separacji.

Poniżej podsumowano prace prowadzone przez różne zespoły i zaprezentowano ich osiągnięcia w tym zakresie.

Skoncentrowane strumienie ścieków z wielu źródeł i o różnym składzie chemicznym/radiochemicznym zostały przyjęte do badań przez zespoły z państw uczestniczących w projekcie MAEA. Radionuklidy obecne w tych strumieniach odpadów zawierały produkty rozszczepienia ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ), produkty aktywacji ( $^{60}\text{Co}$ ) i aktynowce (U, Pu). Prace rozwojowe przeprowadzono najpierw na symulowanych, a następnie na odpadach rzeczywistych. Strumienie koncentratów wodnych należą do czterech grup w zależności od ich pochodzenia, tj. z pracy reaktora, przerobu wypalonego paliwa, likwidacji obiektów jądrowych oraz produkcji radioizotopów:

- W pracach przeprowadzonych przez Republikę Czeską we współpracy z Finlandią do symulacji koncentratu z wyparki z elektrowni jądrowej typu WWER przyjęto skład odpadów z elektrowni jądrowej Loviisa (Finlandia). Problem usuwania  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$  z takich odpadów

został rozwiązany wcześniej. Do usuwania tych radionuklidów użyto selektywnych, nieorganicznych sorbentów, takich jak Cs-Treat i Sr-Treat, które zostały opracowane w Finlandii. Przeprowadzone badanie dotyczyło usunięcia  $^{60}\text{Co}$ . Płyn modelowy zawierał heksahydrat tetraboranu sodu (95 g/l), azotan potasu (20 g/l), azotan sodu (127,5 g/l), wodorotlenek sodu (30 g/l) i EDTA w różnych stężeniach. Izotop  $^{57}\text{Co}$  został użyty jako znacznik dla radio-kobaltu.

- Alkaliczny koncentrat z wyparki z elektrowni jądrowej Dukovany (Czechy) zawierał alkaliczne sole metali boranowych, azotanowych, cytrynianowych i szczawianowych. Odpad jest podobny do opisanego wyżej, ale zamiast EDTA występują w nim cytrynian i szczawian powstałe w wyniku zastosowania do dekontaminacji w tej instalacji procesu Citrox. Problem usuwania  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$  z odpadów został rozwiązany wcześniej – wykorzystano selektywne nieorganiczno-organiczne sorbenty z matrycą poliakrylonitrylową (PAN) oraz składniki aktywne na bazie żelazocyjanków lub tytanianu sodu. W projekcie MAEA skoncentrowano się na usuwaniu  $^{60}\text{Co}$  oraz wykorzystaniu odpadów rzeczywistych.
- W Australii kwaśne odpady powstają podczas odzyskiwania  $^{99}\text{Mo}$  z roztworu kwasu azotowego, który otrzymano w wyniku rozpuszczenia napromieniowanego nisko wzbogaczonego  $\text{UO}_2$ . Odpady te zawierają kwas azotowy (<1 M), azotan uranylu (20-200 g/l) oraz produkty rozszczepienia. Z uwagi na to, że w Australii odpady są wytwarzane i gromadzone od późnych lat sześćdziesiątych XX wieku, aktywność przechowywanej cieczy jest zdominowana przez  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$ .
- Zasolone odpady powstałyby w wyniku zaproponowanego rozpuszczenia chłodziwa ciekłego metalu Na/K podczas likwidacji reaktorów prędkich, np. eksperymentalnych (60 MWt) i prototypowych (600 MWt) reaktorów powielających w Dounreay (Wielka Brytania). Przewidywana objętość wynosiłaby 15 000 i 800 m<sup>3</sup>, a skład byłby odpowiednio następujący: 4 M NaCl + 0,15 M KCl + 2,2 M NaNO<sub>3</sub> + 0,7 M KNO<sub>3</sub>. Do obecnych w odpadach radionuklidów należałyby  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  i Pu.
- Kolejny koncentrat z wyparki z elektrowni jądrowej typu WWER uzyskano z odpadów rzeczywistych z elektrowni jądrowej Novovoronezhskaya (Rosja). W skład tego odpadu wchodziły: metaboran sodowo-potasowy (250-300 g/l), azotan sodu (do 75 g/l), znaczne stężenia (do 2-3 g/l) Trilon B oraz złożone sole żelaza, niklu i chromu (do 2 g/l). Główne problemy w tym przypadku dotyczyły usuwania radionuklidów Cs i Co.
- Likwidacja atomowych okrętów podwodnych w Rosji i związane z tym działania dekontaminacyjne spowodowały powstanie mieszanych odpadów solnych (wody morskiej) zawierających szczawiany oraz około 10<sup>-3</sup> mCi/l  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$ . Zawartość soli wynosiła około 0,1 g/l, a pH – 7-8. Odpady poddano obróbce za pomocą jednostki odwróconej osmozy (DaIRAO), uzyskując skoncentrowany strumień odpadów zawierający 30-50 g/l soli i powyżej 0,5 g/l wapnia. Aktywność mieściła się w zakresie 10<sup>-1</sup> mCi/l. Usunięcie  $^{137}\text{Cs}$  z tych odpadów było stosunkowo łatwe dzięki zastosowaniu kompozytowych sorbentów żelazocyjankowych, natomiast trudność sprawiło usunięcie  $^{90}\text{Sr}$ .
- W przeszłości stosowanie sulfaminianu żelaza(II) w przeróbce wypalonego paliwa z wykorzystaniem schematu PUREX powodowało powstanie wysokoaktywnych odpadów zawierających znaczne stężenie jonów siarczanowych (do 10 g/l). Problemy związane z separacją faz warstwy bogatej w siarczan napotymano podczas zeszkliwania wysokoaktywnych odpadów ołowiu w szkle borokrzemianowym w Indiach. Przeprowadzono szeroko zakrojone prace, aby rozwiązać ten problem, przyjmując dwa podejścia: bezpośrednie unieruchomienie w alternatywnej matrycy bez rozdzielania faz i chemiczną obróbkę wstępną w celu usunięcia siarczanu z odpadów, a następnie zeszklenie.
- Strumienie odpadów zawierających ruten z przerobu wypalonego paliwa stanowią szczególne wyzwanie, ponieważ  $^{106}\text{Ru}$  występuje w licznych kompleksach nitrozylowych, które są trudne do usunięcia konwencjonalnymi metodami wymiany jonowej lub strącania chemicznego. Dodatkowo problem komplikuje obecność wysokiego stężenia rozpuszczonych soli. W takich strumieniach odpadów w Indiach aktywność  $^{106}\text{Ru}$  może się wahać od 10<sup>-3</sup> do 1 mCi/l, w zależności od tego czy są to odpady średnioaktywne z przerobu wypalonego

paliwa, czy pochodzą ze wstępnej obróbki wysokoaktywnych odpadów zawierających siarczany w zakładzie immobilizacji odpadów.

- W wyniku przerobu plutonu w zakładach przetwórczych w Indiach powstają kwaśne odpady zawierające szczawian, 0,01 M kwas szczawiowy, 3,0 M kwas azotowy i śladowe ilości plutonu. Obecna praktyka rozkładu kwasu szczawiowego za pomocą  $\text{KMnO}_4$  powoduje dodatkowe obciążenie odpadów solami.

### 1.3. Zużyte żywice jonowymienne i osady radioaktywne

W tym podrozdziale opisano dwie kategorie strumieni odpadów: żywice jonowymienne (ang. spent ion-exchange resins – SIER) i niskoaktywne osady.

Radioaktywnie zanieczyszczone żywice jonowymienne to szczególny rodzaj odpadów promieniotwórczych wytwarzanych na różnych etapach cyklu jądrowego. Większość zużytych żywic jonowymiennych jest produkowana w elektrowniach jądrowych i zakładach przerobu wypalonego paliwa jądrowego. Podczas eksploatacji elektrowni jądrowej zanieczyszczone zużyte żywice jonowymienne powstają w efekcie:

- oczyszczania płynu z pierwotnego obiegu chłodzącego,
- dekontaminacji kondensatu w reaktorze z pojedynczym obiegiem chłodzącym,
- dekontaminacji wody z magazynów wypalonego paliwa jądrowego (baseny chłodzące),
- dekontaminacji wody w specjalnych systemach oczyszczania wody o różnym przeznaczeniu w elektrowni jądrowej.

Szacunkowa całkowita objętość żywic jonowymiennych w elektrowni jądrowej wynosi:

- 0,02-0,025  $\text{m}^3/\text{MW}$  mocy nominalnej dla reaktorów dwuobiegowych typu WWER,
- 0,08-0,025  $\text{m}^3/\text{MW}$  mocy nominalnej dla reaktorów jednoobiegowych typu RBMC.

Zużyte żywice jonowymienne z różnych cykli produkcyjnych znacznie różnią się stopniem zanieczyszczenia i składem radionuklidów. Na przykład zużyte żywice z systemów dekontaminacji obiegu pierwotnego zawierają znaczne ilości  $^{14}\text{C}$ .

Po rozpadzie krótkotrwałych radionuklidów zwykle zużyte żywice jonowymienne są wysyłane do składowisk odpadów płynnych, gdzie przez pewien czas są przechowywane pod wodą. Przed przekazaniem ich do długoterminowego składowania poddawane są obróbce polegającej na zmniejszeniu objętości i kondycjonowaniu.

Jeśli chodzi o drugą kategorię – niskoaktywne osady powstałe podczas eksploatacji elektrowni jądrowych, zakładów utylizacji i reaktorów badawczych, to problem zagospodarowania jest podobny do postępowania z SIER. Zagęszczenie i przekształcenie osadów w formę nadającą się do składowania wymaga przeprowadzenia badań.

W ramach badań nad pierwszą kategorią odpadów zbadano i przetestowano następujące rzeczywiste i symulowane zużyte żywice oraz obiekty magazynowe:

- Zużyte żywice radioaktywne z pierwotnego obiegu HWRR w CIAE (Chiny); aktywność właściwa:  $^{137}\text{Cs}$  –  $2,87 \times 10^3 \text{ Bq/g}$  (suche),  $^{60}\text{Co}$  –  $5,89 \times 10^4 \text{ Bq/g}$ .
- Radioaktywną użytą żywicę przechowywaną w elektrowni jądrowej Wolsong (reaktor CANDU, Korea Południowa) i w zbiorniku do przechowywania żywicy 2 w jednostce 1 (zmieszane: wymiennik kationowy i anionowy żywicy Amberlite IRN-150); aktywność  $^{14}\text{C}$ : 170-380  $\text{GBq/m}^3$ .
- Zużyte żywice przechowywane w elektrowni jądrowej Atucha I (Argentyna); aktywność:  $^{60}\text{Co}$  –  $6,7 \times 10^{12} \text{ Bq}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  –  $2,7 \times 10^{13} \text{ Bq}$ , promieniowanie alfa –  $3,5 \times 10^{10} \text{ Bq}$ .
- Żywice poli(styrenowo-diwinylbenzenowe), wymienniacze kationów ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) i wymienniacze anionów ( $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ ) pochodzące z Indii; aktywność – 0,1-10  $\text{mCi/l}$ . Stwierdzono obecność takich radionuklidów, jak  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  i  $^{125}\text{Sb}$ .
- Amberlite IRN 77 jako odpad symulujący zużyte żywice zawierające metale ciężkie oraz nieaktywne cez i stront, przeznaczony do spalania w reaktorze MSO (Korea Południowa).

Odpady drugiej kategorii – osady ściekowe były specjalnie symulowane, aby przetestować wybrany system oczyszczania ścieków (Australia). Skład osadów był następujący:  $\text{NaCl}$  (11 kg),  $\text{NaNO}_3$  (4,5 kg),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (3,3 kg),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (125 kg),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 kg), woda (uzupeł-

nienie do 3000 l – całkowita pojemność zbiornika). Pozwalał zbadać najtrudniejsze przypadki zagęszczonego szlamu.

#### 1.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca i odpady mieszane

Niektóre odpady problematyczne mogą być specyficzne dla danego miejsca, dlatego wymagają osobnego podejścia przy postępowaniu z nimi. Przy rozwiązywaniu problemów związanych z konkretnym typem odpadów bierze się pod uwagę szczególne właściwości odpadów, warunki lokalne i lokalny system zarządzania. Specyficzne i problematyczne odpady mogą łączyć cechy odpadów, które nie są typowe dla bardziej powszechnych strumieni odpadów, a to może wymagać niekonwencjonalnego podejścia lub specjalnych technologii przetwarzania i kondycjonowania tych odpadów. Poniżej podano kilka przykładów takich strumieni odpadów:

- Odpady promieniotwórcze powstające w przemyśle jądrowym oraz innych gałęziach gospodarki zawierają znaczną ilość różnych składników organicznych, które mogą być łatwopalne, toksyczne lub agresywne chemicznie. Ich obecność znacznie utrudnia obróbkę i przetwarzanie przy użyciu konwencjonalnych technologii oczyszczania i kondycjonowania.
- W istniejących i przyszłych instalacjach jądrowych będą wytwarzane różne kategorie odpadów zanieczyszczonych trytem, które można uznać za problematyczne w przypadku ich konwencjonalnego przetwarzania w celu zmniejszenia lub wyeliminowania potencjalnego wpływu na środowisko i zdrowie ludzi. W przypadku cieczy organicznych zawierających tryt celem przetwarzania jest rozkład tych substancji oraz oddzielenie i utwalenie trytu, a następnie dalsza immobilizacja, przechowywanie lub ponowne użycie.
- Znaczną część odpadów historycznych czy odpadów odziedziczonych można obecnie uznać za problematyczne w kontekście czekającego je przeniesienia w inne miejsce i kondycjonowania ze względu na ich złożony skład, jedynie wstępną charakterystykę i nieodpowiednie warunki długoterminowego przechowywania. Jednym z przykładów takich odpadów są stare odpady biomedyczne zanieczyszczone  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  i innymi radionuklidami.
  - Radionuklidy  $^{14}\text{C}$  i  $^3\text{H}$  znajdują się w odpadach medycznych mających przeważnie postać roztworów. Zanieczyszczone płyny znajdują się w strzykawkach lub szklanych fiolkach, które wrzucane są do specjalnych pojemników. Niektóre inne materiały używane podczas zabiegów również są wrzucane do tych pojemników i mogą zostać zanieczyszczone substancjami promieniotwórczymi.
  - Potencjalny biologicznie niebezpieczny charakter tych odpadów okazał się dodatkowym utrudnieniem przy opracowywaniu i wdrażaniu odpowiednich metod charakteryzacji i kondycjonowania tych odpadów.
- Zużyte płynne koktajle scyntylicyjne (LSC) zawierające długożyciowe emitery alfa, takie jak Am, Pu itp., również mogą zostać uznane za odpady problematyczne do dalszego przetwarzania, zarówno ze względu na określone skażenie promieniotwórcze, jak i organiczny charakter tych odpadów.

## 2. TECHNOLOGIE STOSOWANE DO PRZETWARZANIA RÓŻNYCH STRUMIENI ODPADÓW

### 2.1. Odpady wodne

#### 2.1.1. Płyny dekontaminacyjne

Pierwszym rodzajem takich odpadów są zużyte płyny z dekontaminacji, które zawierają organiczne środki kompleksujące i/lub anionowe środki powierzchniowo czynne. Ten strumień odpadów jest powszechnie uważany za problematyczny, ponieważ nie można zredukować

objętości, stosując standardowe procesy przetwarzania. Na ten strumień zwróciły uwagę grupy badawcze, które skoncentrowały się na opracowaniu dwuetapowego procesu przetwarzania odpadów polegającego na fotokatalitycznej degradacji organicznych składników odpadów, a następnie oczyszczeniu powstałej cieczy standardową metodą, np. sorpcją [1]. Inna grupa skoncentrowała się na opracowaniu wysoko selektywnych nieorganicznych wymienniczy jonowych, które pozwoliłyby na bezpośrednie oddzielenie radionuklidów od składników organicznych.

Drugi rodzaj płynów dekontaminacyjnych stanowią ścieki z procesu MEDOC<sup>®</sup>, stosowanego w SCK CEN. Wysiłki badaczy koncentrowały się na opracowaniu alternatywnego procesu dla obecnego procesu oczyszczania, który obejmuje kosztowny i energochłonny cykl zamrażania/rozmarzania ułatwiający oddzielenie osadów. Przeprowadzone badania miały na celu opracowanie optymalnej technologii przetwarzania, która obejmowałaby:

- usuwanie i recykling kwasu siarkowego,
- rekuperację i recykling ceru,
- koagulację i flokulację osadów koloidalnych zawierających wodorotlenki metali,
- filtrację osadów,
- zestalenie poprzez cementowanie.

#### 2.1.2. Odpady zawierające zanieczyszczenia oksoanionowe

Zaproponowano dwie różne technologie oczyszczania odpadów zawierających zanieczyszczenia oksoanionowe (np. <sup>99</sup>Tc lub <sup>125</sup>Sb).

Prace nad pierwszą technologią prowadzono na Uniwersytecie Helsińskim i obejmowały one opracowanie i zastosowanie nowatorskich, wysoko selektywnych nieorganicznych materiałów jonowymiennych [1].

Druga technologia, zaproponowana przez Instytut Energetyki i Badań Jądrowych Białoruskiej Akademii Nauk (Mińsk-Sosny, Białoruś) wykorzystuje interakcję niektórych anionów z wielordzeniowymi hydroksykompleksami metali wielowartościowych. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano nową metodę usuwania radioaktywnych anionów o średniej zdolności kompleksowania (np.  $\text{IO}_3^-$  lub  $\text{PO}_4^{3-}$ ) z zanieczyszczonych roztworów. W prostym układzie dwukomorowym, zanieczyszczony roztwór umieszcza się w jednej z komór i kontaktuje z roztworem zawierającym kompleksy wielordzeniowe znajdującym się w drugiej komorze. Obie komory są oddzielone membraną dializacyjną. Aniony, które próbują przejść przez membranę i połączyć się z kompleksami wielordzeniowymi są odrzucane przez tę membranę, a tym samym usuwane z zanieczyszczonego roztworu. Metodę zademonstrowano w skali laboratoryjnej z użyciem prostych roztworów wodnych zanieczyszczonych anionami  $\text{IO}_3^-$ . Zaproponowano również usuwanie anionów jodkowych po zastosowaniu dodatkowego etapu utleniania do konwersji jodku do jodanu.

#### 2.1.3. Odpady zawierające duże ilości zawiesin, olejów i innych substancji organicznych

Dla tego rodzaju odpadów opracowano i zademonstrowano proces oczyszczania składający się z trzech podstawowych etapów:

- usuwanie zawiesin, emulsji olejów mineralnych lub cząstek koloidów przy ich jednoczesnym zagęszczaniu;
- oddzielenie radionuklidów i innych toksycznych zanieczyszczeń za pomocą technologii membranowych i/lub sorpcyjnych;
- zagęszczenie wodnych odpadów wtórnych, w wyniku którego powstają koncentraty o zawartości soli do 300-350 g/l.

#### 2.1.4. Kwaśne odpady zawierające pierwiastki transuranowe

Jest to przykład odpadów uznanych za problematyczne, ze względu na obecność emitatorów alfa, która dyskwalifikuje je do przyjęcia do przetwarzania z innymi odpadami płynnymi za pomocą lokalnie dostępnych technologii [1].

Do usuwania <sup>241</sup>Am i <sup>236</sup>Pu z roztworu zaproponowano komercyjny wysoko selektywny wymienniczy jonowy Quasar N.



## 2.2. Koncentraty wodne

### 2.2.1. Koncentraty z pracy reaktora

W Czechach opracowano trzystopniowy proces przerobu koncentratu z wyparki z reaktora typu WWER o składzie podobnym do tego z elektrowni jądrowej Loviisa (Finlandia). Został on zademonstrowany w skali laboratoryjnej z użyciem koncentratów symulowanych. Pierwszym krokiem było usunięcie kwasu borowego z koncentratu poprzez dodanie stężonego kwasu azotowego. Ze względu na granice rozpuszczalności większość kwasu borowego jest oddzielana poprzez regulację pH i filtrowana. Tak oddzielony kwas można oczyścić i wykorzystać ponownie w jądrowym cyklu paliwowym. Drugim krokiem było ograniczenie negatywnego wpływu EDTA w roztworze na sorpcję radiokobaltu na nieorganicznych wymienniczkach jonowych. Fotokatalityczną degradację EDTA przeprowadzono przy użyciu systemu foto-Fenton, która okazała się obiecująca w destrukcji EDTA. Po usunięciu kwasu borowego i EDTA, ostatnim krokiem było usunięcie radiokobaltu. Użyto w tym celu Co-Treat (nieorganiczny absorber na bazie tlenku tytanu).

### 2.2.2. Koncentraty z przerobu wypalonego paliwa

W przypadku wysokoaktywnych odpadów zawierających siarczany, pochodzących z przerobu wypalonego paliwa jądrowego w Indiach, odpowiednią matrycą okazał się borokrzemian baru, który nie powodował rozdzielania faz [1].

### 2.2.3. Odpady z likwidacji instalacji jądrowych

W przypadku oczyszczania wysoko zasolonych odpadów, które mogłyby powstać w wyniku rozpuszczenia chłodziwa ciekłego metalu Na/K po likwidacji reaktorów prędkich w Dounreay (Wielka Brytania) przeprowadzono testy z użyciem szerokiego zakresu absorberów kompozytowych. Testy przeprowadzono na symulowanych odpadach. Potwierdzono, że Cs-Treat (Finlandia) jest skuteczny w usuwaniu cezu. Trzy pochłaniacze: IONSIV IE-910, tytanian sodu i uwodniony dwutlenek tytanu zostały zidentyfikowane jako kandydaci do usunięcia strontu i cezu.

Przebadano kilka materiałów sorpcyjnych pod kątem separacji cezu i strontu z koncentratów będących efektem stosowania odwróconej osmozy do utylizacji odpadów powstałych w wyniku dekontaminacji i likwidacji rosyjskich atomowych okrętów podwodnych. O ile sorpcja cezu nie stanowiła problemu ze względu na zastosowanie kompozytowych sorbentów żelazocyjanekowych, to usunięcie strontu było zadaniem dużo bardziej skomplikowanym ze względu na niskie współczynniki selektywności Sr/Ca charakteryzujące praktycznie wszystkie stosowane konwencjonalnie sorbenty.

Zastosowanie sorbentów-reagentów zawierających sorbenty mikrokrystaliczne utworzone w porowatej matrycy (np. krzemian baru) zapewniło znaczący wzrost selektywności sorpcji strontu.

### 2.2.4. Odpady z produkcji radioizotopów

Od 1999 r. w Australii kwaśne odpady średnioaktywne powstające w wyniku przetwarzania <sup>99</sup>Mo są przerabiane w celu otrzymania krystalicznego uwodnionego azotanu uranylu. Taki proces zestalania prowadzi do redukcji objętości o 97%, lecz jest tylko etapem przejściowym, ponieważ ten krystaliczny produkt nie nadaje się do długotrwałego składowania ze względu na jego rozpuszczalność w wodzie. W związku z tym przetworzenie odpadów do postaci materiałów ceramicznych z użyciem tytanianu (Synroc) zostało uznane za odpowiednią strategię immobilizacji odpadów przed ich ostatecznym składowaniem.

Proces polega na impregnacji prekursora cieczą, suszeniu, a następnie kalcynacji i prasowaniu izostatycznym na gorąco. Próby na zimno zostały przeprowadzone w zbudowanym do tego celu modelu.

### 2.3. Zużyte żywice jonowymienne i osady radioaktywne

Metody przetwarzania zużytych żywic jonowymiennych (SIER) mogą być:

- nieniszczące – SIER ulegają minimalnej destrukcji w procedurach wstępnych przetwarzania, a następnie są immobilizowane w matrycy nieorganicznej lub organicznej;
- niszczące – żywice jonowymienne zostają zniszczone częściowo lub całkowicie.

Nieniszczące metody przerobu SIER charakteryzują się zwiększeniem całkowitej objętości odpadów promieniotwórczych (cementacja) lub niewielkim jej zmniejszeniem (bizmutacja, polimeryzacja). W tym przypadku nie ma problemów z oczyszczaniem dużej ilości gazów skażonych radioaktywnie i rozprzestrzenianiem się radionuklidu  $^{14}\text{C}$ , który występuje w przypadku tlenków węgla emitowanych podczas spopielenia żywic.

Problemem cementowania SIER zajął się Zakład Radiochemii z Chińskiego Instytutu Energii Atomowej [1]. Przeprowadzono badania, podczas których porównano cementy wysokowydajne (ASC) zawierające wypełniacze (zeolity) ze zwykłymi cementami portlandzkimi. Optymalizację składu mieszanki cementowej przeprowadzono pod kątem właściwości mechanicznych kompozytów i ich zmian w procesie wielodniowego zanurzenia w wodzie oraz cykli zamrażania i rozmrażania. Otrzymane kompozycje cementowe wykazały dobre właściwości mechaniczne, stabilność użytkową oraz niską dyfuzyjność radionuklidów  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$ .

Niszczącym metodom przetwarzania SIER, w tym metodzie spalania, mokremu utlenianiu, pirolizie, kwaśnemu i zasadowemu rozkładowi, zwykle towarzyszy znaczne (często dziesięciokrotne) zmniejszenie objętości kondycjonowanych stałych odpadów promieniotwórczych (ang. solid radioactive waste – SRW) powstających podczas przetwarzania. Jednym z możliwych sposobów redukcji objętości jest zastosowanie spopielenia SIER w stopionej soli w reaktorach do utleniania stopionych soli.

Problemem „suchych” metod niszczących jest emisja gazów skażonych radioaktywnie oraz duża zawartość radionuklidu  $^{14}\text{C}$  w dwutlenku węgla powstającym przy spalaniu zużytych żywic jonowymiennych. Problem z  $^{14}\text{C}$  staje się coraz pilniejszy ze względu na coraz ostrzejsze wymagania dotyczące ochrony środowiska. Dokładna filtracja i pochłanianie całego wyemitowanego dwutlenku węgla przez absorbery alkaliczne z utworzeniem nierozpuszczalnych węglanów znacznie zmniejsza całkowitą objętość SRW powstałych na koniec takich procesów. Dlatego w ostatnim czasie intensywnie rozwijano metody wstępnej dezaktywacji SIER. Ma to szczególne znaczenie w przypadku radionuklidu  $^{14}\text{C}$ , gdyż sama konieczność zlokalizowania całej ilości dwutlenku węgla emitowanego podczas spalania ogranicza liczbę możliwych do stosowania metod utleniania.

W pracach przeprowadzonych przez Koreański Instytut Badań Energii Atomowej (Korea Atomic Energy Research Institute – KAERI, Korea Południowa) zbadano możliwość usuwania radionuklidu  $^{14}\text{C}$  poprzez wstępną obróbkę zużytych żywic jonowymiennych roztworami niezawierającymi mocnych kwasów. Celem tych badań było określenie warunków największego możliwego usunięcia  $^{14}\text{C}$  przy minimalnym usunięciu innych radionuklidów ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ). Badania przeprowadzono z użyciem mieszanin nieaktywnych i rzeczywistych próbek zużytych żywic jonowymiennych IRN-150 z reaktora CANDU.

Można wyodrębnić grupę technologii stosowanych do wstępnej dekontaminacji SIER i przenoszenia radionuklidów do fazy ciekłej, z której można je kondycjonować konwencjonalnymi metodami. W Argentynie przeprowadzono badania, które polegały na usuwaniu radionuklidów poprzez przemywanie żywic kolejno roztworem kwasu siarkowego (10%), wodą i kwasem szczawiowym.

Problem oczyszczania SIER jest podobny do problemu przetwarzania osadów skażonych radioaktywnie, które były przedmiotem prac prowadzonych przez Australijską Organizację Nauki i Techniki Nuklearnej (Australian Nuclear Science and Technology Organisation – ANSTO). W wyniku przeprowadzonych badań znaleziono optymalne reżimy wydajności suszarki bębnowej, a ten sposób został zalecony do przetwarzania odpadów rzeczywistych.

## 2.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca

### 2.4.1. Odpady zawierające tryt

W celu przetworzenia ciekłych organicznych odpadów zawierających tryt opracowano w SCK CEN technologię utleniania termicznego/katalitycznego. Głównym elementem systemu jest dwustopniowy wysokotemperaturowy reaktor Hastelloy. Ciecz organiczna wtryskiwana jest do ogrzanej wnęki przy użyciu tlenu jako gazu pędnego. Produkty utleniania i nadmiar tlenu są ponownie mieszane w strefie dyfuzora z tlenku glinu znajdującej się za wnęką oraz przepuszczane nad ogrzewaną na katalizatorze z tlenku glinu 0,5% platyną. Gazy opuszczające reaktor to nadmiar tlenu, dwutlenek węgla i para wodna. Tryt występuje wyłącznie w fazie wodnej jako HTO. Skroplona woda trytowana może być kondycjonowana i przechowywana lub tryt może zostać odzyskany w celu recyklingu.

### 2.4.2. Odpady organiczne

Niektóre konwencjonalne technologie przetwarzania odpadów organicznych (np. spalanie) wymagają znacznych inwestycji i zaawansowanych systemów oczyszczania gazów odlotowych. Dlatego potrzebne są nowe, bardziej neutralne dla środowiska metody destrukcji i kondycjonowania odpadów organicznych, które mogą zapewnić wysoką wydajność przy niskich kosztach. Obecnie w wielu krajach prowadzone są badania nowych nietermicznych metod rozkładu organicznych składników odpadów promieniotwórczych. Proces utleniania stopioną solą jest badany na Uniwersytecie Clemson (USA) pod kątem bezpiecznego i skutecznego unieszkodliwiania odpadów radioaktywnych. Badano wykorzystanie laboratoryjnego systemu utleniania stopioną solą, w którym stałe lub ciekłe odpady organiczne są wtryskiwane do złoża stopionej soli węglanowej w obecności gazu utleniającego. Ten proces MSO z solą węglanową całkowicie rozkłada związki organiczne, takie jak np. zanieczyszczone oleje. Główną zaletą tego procesu jest to, że powstające kwaśne gazy są neutralizowane, więc nie jest potrzebny system oczyszczania gazów odlotowych. Wszystkie zanieczyszczenia radioaktywne zatrzymywane są w złożu stopionej soli. W badaniach udowodniono, że stosowanie mieszanin soli o niższej temperaturze topnienia przyczynia się do zmniejszenia ilości zużywanej w procesie MSO energii.

### 2.4.3. Odpady $^{14}\text{C}$

Celem badań przeprowadzonych przez Południowoafrykańską Korporację Energii Nuklearnej (South African Nuclear Energy Corporation – NECSA, RPA) było ustalenie procedur charakteryzacji i kondycjonowania starych odpadów biomedycznych skażonych  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  i innymi radionuklidami. Niżej przedstawiono trzy potencjalne procedury charakteryzacji i kondycjonowania z oceną ich wydajności, bezpieczeństwa oraz kosztów:

- a) Ocena zawartości nuklidów gamma w bębnach dokonywana jest za pomocą segmentowego skanera gamma.  
Odpady są mechanicznie rozdrabniane i mieszane przy zastosowaniu podciśnienia, po czym są poddawane procesowi sterylizacji – dezaktywacji elektrotermicznej Stericycle (ang. Stericycle electro-thermal deactivation – ETD). Po dezaktywacji odpady są ponownie ładowane do bębna w celu dalszego kondycjonowania poprzez zagęszczenie i cementowanie.
- b) Wstępna ocena zawartości nuklidów gamma w bębnie przebiega jak opisano w pkt a). Odpady w beczkach poddawane są sterylizacji z użyciem źródła promieniowania gamma o bardzo wysokiej aktywności. Następnie są zagęszczane w superkompaktorze, a uwolniona przy tym faza ciekła (jeśli występuje) jest gromadzona i analizowana. Na kolejnym etapie zagęszczone odpady i uwolniona ciecz są kondycjonowane za pomocą cementu, które jest przeprowadzane bezpośrednio w beczkach. Eksperymenty modelowe wykazały, że w tym przypadku ciecze mogą być prawie całkowicie uwolnione ze sprasowanych odpadów. Metoda ma tę przewagę nad ETD, że nie wymaga rozdrabniania i ponownego pakowania odpadów.
- c) Ocena zawartości nuklidów gamma w bębnie przebiega jak opisano w pkt a). Pojemnik na odpady jest umieszczany w opakowaniu zbiorczym, a puste przestrzenie są wypełniane

materiałem pochłaniającym wodę (gliną wapniowo-bentonitową), który ma stosunkowo niską charakterystykę pęcznienia i dlatego nie uszkadza pojemnika zewnętrznego. W tym przypadku dokonano ostrożnego oszacowania zawartości  $^{14}\text{C}$  w bębnach na  $8.3 \times 10^{10}$  Bq na beczkę. Ta opcja nie wymaga otwierania beczek i dlatego nie jest potrzebna w tym przypadku sterylizacja.

Obecnie oceniane są wady i zalety każdej z procedur pod kątem WAC (kryteriów akceptacji, ang. waste acceptance criteria) dla składowania odpadów promieniotwórczych na składowisku, kosztów i długoterminowego bezpieczeństwa obiektu.

#### 2.4.4. Mieszanka LSC

Przetwarzanie zużytych płynnych koktajli scyntylacyjnych Wallac HISafe 3, które zastosowano do pomiaru  $^{241}\text{Am}$ , badano na Uniwersytecie Helsińskim. Przetestowano dużą liczbę materiałów jonowymiennych w celu usunięcia  $^{241}\text{Am}$  z tych koktajli scyntylacyjnych. Faza wodna koktajli zawierała 0,2-0,4 M  $\text{NaNO}_3$  lub  $\text{HNO}_3$ . Stwierdzono, że dodatek alkoholi, a zwłaszcza etanolu, zwiększył znacząco wielkość współczynnika podziału. Wyniki przeprowadzonych badań wykorzystano z powodzeniem do dekontaminacji ciekłych odpadów kwasu azotowego zawierającego ameryk ( $\text{pH} = 1,1$ ). Odpady zostały z sukcesem zdekontaminowane przy użyciu kolumn wypełnionych krzemianem antymonu, a oczyszczony roztwór kwasu został usunięty do kanalizacji po neutralizacji [1].

### 3. WNIOSKI Z BADAŃ I REKOMENDACJE

#### 3.1. Odpady wodne

Głównym problemem w przypadku odpadów wodnych jest postępowanie z roztworami dekontaminacyjnymi. Najbardziej obiecującym rozwiązaniem tego problemu jest fotodegradacja organicznych środków kompleksujących i środków powierzchniowo czynnych, po której następuje sorpcja. W związku z tym tak ważne jest opracowanie nowych, selektywnych nieorganicznych wymienniczy jonowych.

#### 3.2. Koncentraty wodne

Główne problemy z tą kategorią odpadów dotyczą przetwarzania zagęszczonych odpadów zawierających związki kompleksowe. Rozwiązaniem jest opracowanie wydajnych metod utleniania kompleksów kobaltu z wykorzystaniem reakcji Fentona i/lub utleniania hydrotermalnego. Bardzo przydatne jest również oddzielenie problematycznych nieaktywnych składników, np. siarczanów, przed zeszkleniem odpadów wysokoaktywnych.

Przyszłe działania dotyczące tej grupy odpadów problematycznych powinny obejmować:

- opracowanie bardziej efektywnych procesów usuwania rutenu i kobaltu;
- właściwe zarządzanie zużytymi sorbentami i wtórnymi strumieniami odpadów;
- zastosowanie obiecujących procesów na większą skalę i testowanie ich z użyciem odpadów rzeczywistych;
- odzyskiwanie i recykling odczynników chemicznych, np. kwasu borowego.

#### 3.3. Zużyte żywice jonowymiennie i osady radioaktywne

Problemy z tą kategorią odpadów pojawiają się gdy nie wystarczają proste metody immobilizacji (matryce cementowe, bitumiczne lub polimerowe) i trzeba zredukować objętość, a mianowicie przetworzyć odpady w wysokiej temperaturze i utlenić żywice różnymi metodami.

Tabela 2. Odpady problematyczne: opis i uzasadnienie klasyfikacji [2].

Kategoria problematycznych odpadów promieniotwórczych	Opis	Uzasadnienie dla klasyfikacji
Drobne cząstki lub cząstki luzem	Drobiny, cząstki stałe, zawartość worków do odkurzacza, opiłki, trociny i piasek	Materiał nie może zostać całkowicie immobilizowany z użyciem standardowych procesów realizowanych w pełnej skali
Metale reaktywne	Wysoko reaktywne metale, które mogą reagować z wodą (lit, sód, potas) oraz metale, które mogą reagować z zaprawą cementową, tworząc wodór (aluminium, Magnox). Do tej grupy zalicza się również cynk opóźniający wiązanie zaprawy	Niezgodne ze standardową metodą kapsułowania z zaprawą murarską z powodu potencjalnej możliwości wytwarzania wodoru
Materiał piroforyczny	Samoistny zapłon w kontakcie z powietrzem (np. wodorek uranu – $UH_3$ )	Istnieje zagrożenie pożarowe związane ze stosowaniem standardowych metod przetwarzania
Organiczne materiały jonowymienne	Organiczne żywice jonowymienne złożone z polielektrolitów o dużej masie cząsteczkowej, takie jak DeAcidite FF (A400)	Materiał może nie zostać w pełni immobilizowany z użyciem standardowych procesów realizowanych w pełnej skali
Nieorganiczne materiały jonowymienne	Nieorganiczne wymiennicze jonowe na bazie takich materiałów, jak zeolity, Ionsiv®, glinki itp.	
Odpady skażone radem i torem	Odpady zanieczyszczone radem i torem wydzielające radioaktywne gazy (radon i toron)	Wyładowania gazowe mogą powodować problemy podczas przetwarzania i przechowywania odpadów
Paliwo ILW (zakwalifikowane jako odpad o średniej aktywności, ang. intermediate-level waste)	Paliwo nie nadaje się do ponownego przetworzenia lub nie jest planowany jego przerób. Nie obejmuje również strumieni paliw napromieniowanych masowo. Do tej grupy zaliczają się fragmenty paliw, tor, uran wzbogacony, uran naturalny i uran zubożony	Nie może być oznaczone jako odpad. Nie zawsze zgodne ze standardowymi podejściami do kondycjonowania i pakowania. Należy brać pod uwagę kwestie stanu krytycznego
Odpady skażone trytem	Odpady stałe lub płynne zanieczyszczone trytem. Należy zminimalizować wydzielanie trytu podczas przetwarzania lub przechowywania. Nie obejmują oleju zanieczyszczonego trytem	Zanieczyszczenie krzyżowe i uwolnienia gazowe podczas przetwarzania oznaczają, że standardowe operacje mogą być nieodpowiednie. Możliwe są alternatywne sposoby przechowywania (magazyny przypowierzchniowe, składowiska GDF)
Odpady pirochemiczne	Sole odpadowe i żużle z procesów pirochemicznych. Są to zazwyczaj zanieczyszczone fluorki i sole chlorkowe	Materiał jest trudny do oznaczenia. Neutrony wytwarzane w reakcjach (alfa-n) utrudniają dokładne ilościowe określenie materiału rozszczepialnego
Proszki przeciwpożarowe na bazie halogenków	Np. proszek potrójnie eutektycznego chlorku (TEC), odpady proszkowe z gaśnic w komorach rękawicowych	Rozdrobniony materiał nie nadaje się do obróbki przy użyciu procesów immobilizacji realizowanych na większą skalę

Odpady rtęciowe	Rtęć zanieczyszczona substancjami radioaktywnymi lub odpady radioaktywne zanieczyszczone rtęcią	Obecnie istnieje tylko jeden sposób oczyszczania w Wielkiej Brytanii. Oddzielenie rtęci od innych odpadów jest trudne ze względu na dyspersję w postaci drobnych kropelek. Toksyczność i lotność ograniczają możliwości przetwarzania
Zanieczyszczony w całej objętości olej	Olej zanieczyszczony materiałem radioaktywnym (z wyłączeniem oleju zanieczyszczonego trytem)	Może nie spełniać WAC dla spalania. Nie można zastosować standardowego podejścia do pakowania i kondycjonowania
Materiał zanieczyszczony olejem	Radioaktywny materiał zanieczyszczony olejem	
Olej trytowy	Olej zanieczyszczony trytem, w którym tryt zastąpił wodór w łańcuchu węglowodorowym oleju	
Filtry wentylacyjne	Wysokowydajne filtry cząstek stałych (HEPA) i filtry z węglem drzewnym	Filtry mogą być obciążone znacznymi ilościami drobnych cząstek, które muszą zostać immobilizowane w celu opakowania
Rozpuszczalniki	Zanieczyszczone rozpuszczalniki	Wymagane jest użycie specjalistycznych procesów oczyszczania w celu oddzielenia radionuklidów od cieczy organicznych
Bromek cynku	Roztwór bromku cynku stosowany w oknach osłonowych lub materiał radioaktywny zanieczyszczony roztworem bromku cynku	Może nie spełniać WAC dla standardowych metod przetwarzania
Osady	Duże ilości lub pozostałości luzem	Może nie nadawać się do zastosowania standardowego podejścia do kondycjonowania i pakowania
Odpady gnilne i celulozowe	Materiały gnijące i wytwarzające gaz, np. drewno, papier i zwierzęta	Mogą być wykluczone z przyjętego sposobu klasyfikacji i sposobu pakowania odpadów
Baterie	Wszystkie rodzaje baterii (np. stosowane w sprzęcie monitorującym, baterie plutonowe)	Baterie należy odizolować elektrycznie przed zapakowaniem
Ołów	Śrut, blachy i cegły	Składowanie często nie jest najlepszą opcją radzenia sobie z ołowiem, ale ponowne użycie lub recykling mogą nie być łatwe
Wkłady izotopowe	Lit, magnez, tlenek bizmutu, azotek glinu, chlorek potasu, tul, tal, ołów, stal nierdzewna i kobalt pokryty aluminium	Trudne do zagospodarowania ze względu na duże dawki promieniowania, reaktywność chemiczną, toksyczność. Zawierają składniki nieodpowiednie do standardowego pakowania
Różnorodne składniki aktywowane (ang. miscellaneous activated components – MAC)	MAC	Często podlegały dużym dawkom promieniowania. Odpady mogą być fizycznie niewygodne do przetwarzania

Źródła zamknięte	Źródła neutronów ( $^{252}\text{Cf}$ , Am/Be, Am/Li, Ra/Be) i inne zamknięte, a także nieszczelne źródła, które zostały uszczelnione jeszcze przed postępowaniem	Często generują bardzo duże dawki promieniowania (gamma lub neutronowe) lub gazy
Grafit	Odpady, których głównym składnikiem jest grafit	Sposób pakowania i składowania nadal nie został określony
Azbest	Zanieczyszczone lub aktywowane odpady azbestowe	Stwarza dodatkowe zagrożenie dla procesów pakowania i obróbki. W przyszłości może brakować ścieżki składowania w składowiskach dla odpadów niskoaktywnych
Bębny wyłożone betonem	Dawniej znane jako sea disposal drums – zostały wyprodukowane przed 1983 r. i były pierwotnie przeznaczone do składowania odpadów w morzu	Pierwotny sposób składowania jest już niedostępny. Charakterystyka tych odpadów wymaga poprawy, ale jest to trudne ze względu na betonową osłonę. Mogą zawierać odpady ruchome wymagające hermetyzacji
Odpady w kontenerach	Odpady znajdujące się już w beczkach, ale nie są zapakowane zgodnie z LoC (ang. letter of compliance). Często jest bardzo mało danych na temat inwentarza takich odpadów, ponieważ zostały zapakowane wiele lat temu	Postrzegane są jako wymagające rozpakowania i segregacji
Materiały o wysokiej zawartości materiałów rozszczepialnych, moderatory, materiały generujące ciepło	Wysoka zawartość rozszczepialnych materiałów lub moc cieplna przekracza limity pojemnika. Obejmują odpady berylu, również Jabroc (nieimpregnowany, zagęszczony laminat drzewny), ze względu na jego właściwości moderujące i absorbujące neutrony	Odpady przekraczają obecne limity dla opakowań z uwagi na wysoką zawartość materiałów rozszczepialnych lub moc cieplną. Potencjalne problemy związane z krytycznością
Odpady pod ciśnieniem	Aerozole, gaśnice i butle gazowe	Odpady należy zabezpieczyć przed zapakowaniem
Płyny, w tym butle z płynem	Roztwory wodne, butle z płynem, które znajdują się w innych, stałych, suchych odpadach	Ciecze nie są kompatybilne z odpadami stałymi, do których stosuje się inne procesy przetwarzania
Fizycznie niewygodne odpady	Duże przedmioty zawierające puste przestrzenie. Mogą zawierać duże plastikowe arkusze, a te – uwięzione cząstki stałe	Wymagają redukcji rozmiarów, zmiany charakterystyki oraz dodatkowego sprzętu i instalacji
Niezdefiniowane odpady	Wymagają segregacji lub nie pasują do żadnej z kategorii. Zawierają wiele niewiadomych składników, są słabo scharakteryzowane i wymagają segregacji. Nie pasują do żadnej ze zdefiniowanych kategorii	Wymagają sortowania i segregacji. Konieczna jest dalsza charakterystyka
Materiały chłonne	Ścierki, wymazy i środki pochłaniające wilgoć	Materiałów nie można immobilizować z użyciem standardowych procesów realizowanych w pełnej skali
Inne	Chemikalia, które nie pasują do żadnej innej kategorii	Wymagają sortowania i segregacji. Konieczna jest dalsza charakterystyka

Dodatkowe problemy związane są z uwalnianiem radionuklidów do fazy gazowej i rozprzestrzenianiem się  $^{14}\text{C}$  w środowisku.

Przeprowadzone badania pokazują, że aby skutecznie gospodarować odpadami SIER, należy zastosować wstępny etap usuwania  $^{14}\text{C}$  (jeśli występuje), a następnie odpowiednią metodę niszczenia oksydacyjnego, np. reakcję Fentona lub utlenianie stopioną solą. Konieczne będzie również opracowanie metody skutecznego wychwytywania i immobilizacji oddzielnego  $^{14}\text{CO}_2$ .

### 3.4. Odpady specyficzne dla danego miejsca

Główne problemy dotyczą zagospodarowania odpadów odziedziczonych, medycznych i pochodzących z badań naukowych, które zawierają tryt i  $^{14}\text{C}$ .

Najlepszym podejściem do tych odpadów problematycznych byłoby zastosowanie procesów przetwarzania, które spowodują zmianę ich klasyfikacji na odpady „standardowe”, a następnie poddanie takich odpadów odpowiedniej obróbce wstępnej i przetwarzaniu z użyciem specyficznych dla danego odpadu standardowych technologii.

W tabeli 2 przedstawiono przykłady zidentyfikowanych przez Nuclear Decommissioning Authority (NDA, Brytyjski Urząd ds. likwidacji obiektów jądrowych) ogólnych kategorii problematycznych odpadów promieniotwórczych wraz z krótkim opisem oraz uzasadnieniem zakwalifikowania ich do odpadów problematycznych [2].

*Praca naukowa opublikowana w ramach projektu UE Horizon 2020 No 847593 „EURAD-European Joint Programme on Radioactive Waste Management” oraz projektu międzynarodowego współfinansowanego ze środków programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „PMW” w latach 2019-2024 (umowa nr 5070/H2020-Euratom/19/2020/2).*

## 4. BIBLIOGRAFIA

- [1]. IAEA. (2007). *New Developments and Improvements in Processing of ‘Problematic’ Radioactive Waste. Results of a coordinated research project 2003–2007*. Vienna: International Atomic Energy Agency. IAEA-TECDOC-1579.
- [2]. NDA. (2016). *Improved Management of Problematic Radioactive Waste. Credible Options (Gate A)*. September 2016. Nuclear Decommissioning Authority. Doc Ref: 25604203.