

DL-8

PRODUKTIE, BEHANDELING EN STORTING  
VAN RADIOAKTIEVE AFVALWATERS

door

P. DEJONGHE

*Proefschrift tot het verkrijgen van de graad van Doctor in de landbouwkundige wetenschappen, op gezag van de rektor, Professor Ir. K. Petit, gewoon hoogleraar bij de leerstoel voor landelijke genie.*

Promotor : Prof. Dr. A. Van den Hende

Maart 1960

Rijkslandbouw-  
hogeschool-Gent  
Bibliotheek

ERRATA

PRODUKTIE, BEHANDELING EN STORTING VAN RADIOAKTIEVE AFVALWATERS

(*Proefschrift - maart 1960*)

door P. Dejonghe

\* \* \*

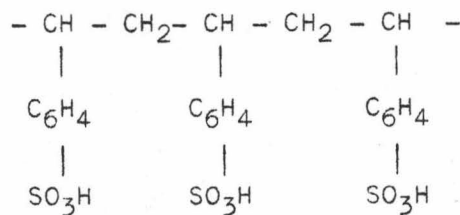
Gelieve te lezen :

blz. 110 bij formule VI : " Vervanging van de aktiviteit der ionen in oplossing door de konzentraties en de aktiviteitskoëfficiënten leidt tot . . . "

blz. 138 literatuuropgave (35) wordt (4)

blz. 151 voetnota

De vereenvoudigde formule van gesulfoneerd polystyreen wordt voorgesteld door :



\* \* \*

" Het is gewaagd de neerslag van Ru op de katode, bekomen door elektrolyse uit een waterige oplossing van driewaardige Ru-verbindingen, als kwantitatief te beschouwen".

---

door P. Déjonghe

Ruthenium, element van de groep VIII, wordt in de natuur aangetroffen in uiterst kleine hoeveelheden, namelijk van de orde van  $10^{-9}\%$  in de meeste rotsgesteenten (PASCAL, p. 21). Het is als dusdanig het meest zeldzame element van de reeks der platiniden ( Rh, Pd, Os, Pt, Ir, Ru).

Spijts zijn zeldzaamheid en zijn zeer hoge kostprijs vindt Ruthenium talrijke toepassingen, bv. als edel metaal, in legering met Pt, voor de bereiding van magneetnaalden, als verharder voor Pt, bij de bereiding van corrosieresistent laboratoriummateriaal. Daarenboven worden de oxyden gebruikt in emails, in photographische emulsies enz...

De voornaamste tot hiertoe bekende bereidingsmethodes van Ru-metaal, kunnen als volgt samengevat worden (PASCAL) :

- oxydatie van het uitgangszout tot het peroxyde ( $\text{RuO}_4$ ), door behandeling met rokend  $\text{HNO}_3$  of  $\text{HClO}_4$ , of ook  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,
- destillatie van het peroxyde,
- opvangen van het  $\text{RuO}_4$  in  $\text{HCl}$ ,
- droogdampen van de aldus verkregen oplossing van  $\text{RuCl}_3$ , of een complexe verbinding ervan,
- omzetten tot Ru-metaal door verhitting in aanwezigheid van  $\text{H}_2$ .

Een nieuwe toepassing van ruthenium werd gevonden na "electroplating" tzt. na electrolytische afzetting. Het blijkt immers dat het "rutheneren" van metaaloppervlakken een buitengewone weerstand verleent tegen corrosie. Daarenboven blijkt dat het "rutheneren" aanleiding kan geven tot een zeer zuivere Ru-laag, afgezet op een ander metaal. Na irradiatie kan dit preparaat gebruikt worden als stralingsbron in de radiotherapie.

Het probleem van het "rutheneren" werd meer in het bijzonder bestudeerd door LIETZKE en GRIESS.

Voorproeven uitgevoerd door LIETZKE hebben aangetoond dat de nitrosozouten ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  of  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$ ) de enige gekende verbindingen zijn waarbij electrodepositie mogelijk is. Proeven uitgevoerd met  $\text{RuCl}_3$  waren negatief zelfs bij een potentiaal van -1,20 volt, gemeten tegenover een verzadigde calomelelectrode.

GRIESS bereidt het verondersteld driewaardig nitrosocomplex door behandeling van  $\text{RuCl}_3$  met rokend salpeterzuur en evaporatie tot droog. Het gevormde nitrosozout wordt daarna opgenomen in  $\text{HCl}$  of  $\text{HNO}_3$ , als naargelang men wenst het nitrosochloride of het nitrosonittraat te bekomen.

De electrolyse wordt daarna uitgevoerd op een koper-cathode, bij een spanning begrepen tussen -0,5 en -1,5 volt, gemeten tegenover een verzadigde calomelelectrode.

De hierboven vermelde auteurs geven een rendement aan van de electrodepositie, begrepen tussen 50 en 99 %.

Men kan zich afvragen of het mogelijk is deze electrodepositie als kwantitatief te beschouwen, om ze eventueel te gebruiken in analytische methodes of ook voor de recuperatie van Ru.

Daarbij zullen wij twee aspecten van het probleem bespreken :

- de omzetting van een willekeurig Ru-zout tot het driewaardig nitrosocomplex,
- de electrolyse zelf.

## I. Omzetting tot het nitrosocomplex.

PASCAL en GRIESS vermelden dat een eerste en onmisbare stap bij de afscheiding van Ru van de andere platiniden erin bestaat de stof te behandelen en te verwarmen met rokend  $\text{HNO}_3$  of een andere sterk oxyderende stof teneinde het onder de vorm van  $\text{RuO}_4$  af te destilleren.

Bij de latere omzetting van  $\text{RuCl}_3$  tot  $\text{Ru(NO)Cl}_3$  wordt opnieuw een behandeling met rokend salpeterzuur voorzien. Men kan zich afvragen welke verliezen, onder vorm van  $\text{RuO}_4$  daarbij zullen optreden alhoewel, volgens FLETCHER, de nitrosoverbindingen een grote graad van stabiliteit bezitten.

## II. Electrolyse.

Teneinde een beter inzicht te bekomen in het verwachte rendement van de electrolyse en in de mogelijke oorzaken van een onvolledige afscheiding, is het goed vooraf de verschillende valentietoestanden van Ru na te gaan.

### 1. Valentie 8.

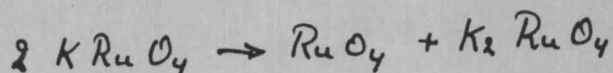
Het rutheniumperoxyde ( $\text{RuO}_4$ ) wordt gevormd door oxydatie met rokend  $\text{HNO}_3$  of  $\text{HClO}_4$ .  $\text{RuO}_4$  is een vluchtige verbinding; deze eigenschap wordt gebruikt bij de zuivering van het element.

Zuiver  $\text{RuO}_4$  is weinig stabiel en wordt onder invloed van het licht ontbonden, vermoedelijk tot  $\text{RuO}_3$ .

Opgelost in alkalisch midden, geeft het  $\text{RuO}_4$  aanleiding tot het zeswaardige ruthenaat.

### 2. Valentie 7.

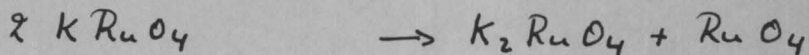
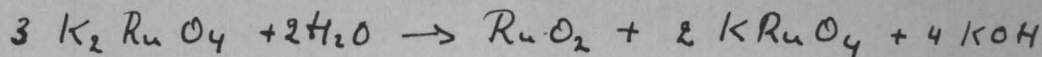
Enkel de perruthenaten van kalium en natrium zijn bekend. In waterige oplossing wordt het perruthenaat langzaam omgezet in rutheniumperoxyde en ruthenaat :



### 3. Valentie 6.

Zeswaardig ruthenium komt voor onder vorm van natrium- of kaliumruthenaat die nochtans in waterige oplossing langzaam ontbonden worden met vorming van rutheniumoxyde ( $\text{RuO}_2$ ) en perruthenaat, dat op zijn beurt aanleiding geeft tot rutheniumoxyde.

naat, met vrijstelling van rutheniumperoxyde en, in een later stadium, zuurstof.

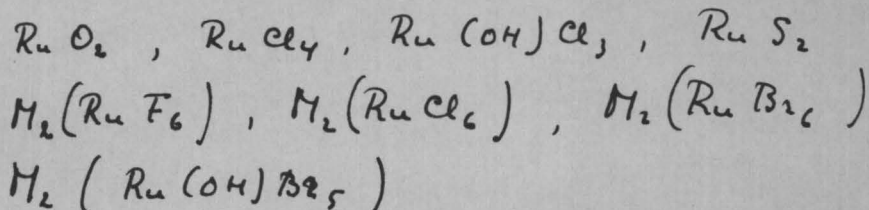


#### 4. Valentie 5.

$\text{RuF}_5$  wordt gevormd door inwerking van  $\text{Br}_2$  op rutheniummetaal. Het gevormde bromide wordt gemakkelijk omgezet tot  $\text{RuF}_5$  door fluorering. Deze verbinding is niet stabiel aan de lucht.

#### 5. Valentie 4.

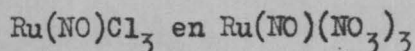
Volgens PASCAL is dit de voornaamste vorm waarin ruthenium voorkomt en waartoe de meeste twee- en driewaardige rutheniumverbindingen overgaan door spontane oxydatie.  $\text{Ru}^{4+}$  komt voor als vrij kation alsook gebonden in een complex anion. Zo vermeldt men de volgende typische verbindingen :



#### 6. Nitrosoverbindingen, met valentie 4, 3 en 2.

PASCAL (JOLY, CLAUS) merkt op dat, door inwerking van  $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$  op ruthenium tetrachloride uiteindelijk een verbinding gevormd wordt met 1  $\text{Cl}^-$  minder en, in de plaats, een NO-groep. Door aanbrengen van deze NO-groep bekomt men tenslotte veel stabielere verbindingen, maar het is niet duidelijk of deze NO-groep kwantitatief voorkomt als kation, anion of als een neutraal radicaal.

De valentie van Ru in de verbindingen



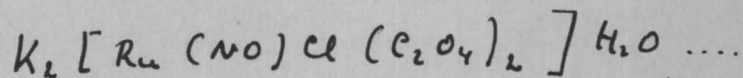
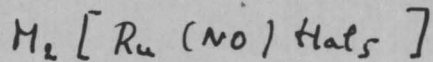
staat bijgevolg niet vast en zou zowel de waarde 4, 3 als 2 kunnen bedragen.

Het zijn precies deze verbindingen die door GRIESS, LIETZKE en LITTLEJOHN werden voorgesteld als uitgangspunkt voor het "rutheneren" van metaaloppervlakken. Vermelden wij hierbij dat, volgens MARTIN, in de verbinding  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , het Ru voorkomt zowel als kation dan gebonden in een complex ion.

Daarenboven kan PASCAL (blz. 95) moeilijk aannemen dat geen hogere valentievormen zouden ontstaan bij de behandeling van  $\text{RuCl}_3$  met rokend salpeterzuur.

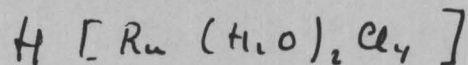
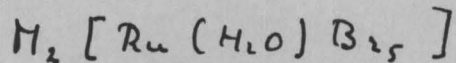
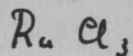
In een meer recente studie vermeldt FLETCHER de spontane overgang van het driewaardig nitrosocomplex tot een hogere valentievorm, waarin, zoals we hoger gezien hebben het Ru zowel kationisch als anionisch gebonden wordt.

Nog talrijke andere complexe vormen van nitrosylruthenium zijn bekend zoals :



### 7. Valentie 3.

In de valentie 3 komt ruthenium zowel voor als vrij kation als gebonden in een negatief geladen complex ion :



### 8. Valenties 2 en 1.

Analoge verschijnselen doen zich voor bij di- en monovalent ruthenium.

### 9. Valentie 0.

Bij het 0-waardig ruthenium zijn zowel bekend het Ru-metaal als complexe nitrosyl- en carbonylverbindingen.

Bij overzicht van al deze eigenschappen stelt men dus een spontane overgang vast van de hogere en de lagere valenties naar de vierwaardige vorm. De toestand wordt nog meer ingewikkeld daar men vaststelt dat, in de voornaamste valentietoestanden, telkens verbindingen voorkomen waarin het Ru zich als vrij kation gedraagt ofwel voorkomt in een negatief geladen complex ion.

BURNS bevestigt deze mening daar hij proeven mededeelt waarbij hij verdund  $\text{RuCl}_3$  geleid heeft over een reeks kationen- en anionenwisselende kolommen. Het Ru heeft hij ingedeeld in drie vormen : de ene kationisch, de andere anionisch en de derde een niet geladen vorm. De eerste twee vormen werden vastgelegd op een overeenkomstige ionenwisselaar, terwijl de laatste vorm niet gefixeerd werd.

Wij menen dat deze verschillende gegevens laten besluiten dat, alhoewel electrolyse uitgaande van driewaardig Ru mogelijk is, men moeilijk een kwantitatieve afzetting mag verwachten op de catode.

### III. Proeven van LITTELJOHN.

LITTLEJOHN heeft de proeven van GRIESS hernomen : het catholyte bevatte het ruthenium nitroschloride en het anolyte was ermede verbonden door een zuurbrug. De vloeistof in de zuurbrug verkreeg een duidelijke kleuring en, bij nader toezicht, bleek dat deze te wijten was aan een vorm van ruthenium die op een anionenwisselaar kon worden gefixeerd.

#### Besluit.

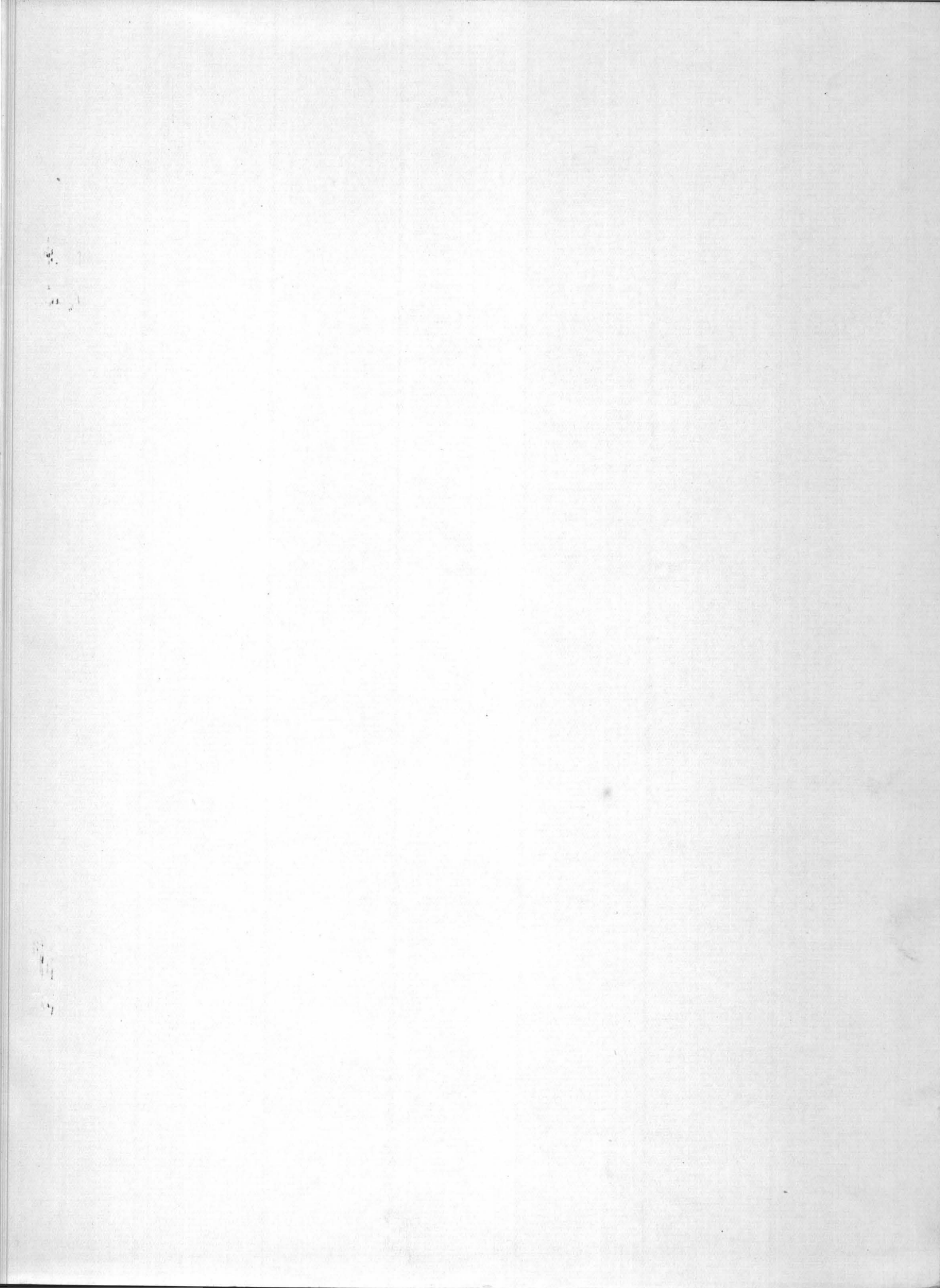
Steunend op de literatuurgegevens mag men verwachten dat de electrolyse van driewaardige rutheniumverbindingen niet kwantitatief zal zijn als gevolg van een mogelijke spontane overgang van de ene vorm van ruthenium in de andere. De driewaardige vorm, die best geschikt schijnt te zijn voor electrolyse, kan immers spontaan overgaan in een vierwaardige vorm. Daarenboven kan, in eenzelfde Ru-verbinding (zelfde bruto formule), het Ru gedeeltelijk voorkomen als vrij cation of gebonden in een complex anion.

Alhoewel het electrolyseprocédé een bepaalde technische waarde bezit voor het afzetten van metallisch ruthenium menen wij dat het niet kan aangewend worden voor analytische doeleinden. Er dient tevens, in gewone technische toepassingen, met een verlies van Ru rekening gehouden te worden, mede als gevolg van de noodzakelijke bereiding van het  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$  of  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ .....



BIBLIOGRAPHIE.

- BURNS : Proc. Inst. Civ. Engineers. London April 1955  
FLETCHER : A.E.R.E. C/M - 223  
GRIESS : J. Electrochem. Soc. 1953, 100, 429  
LEITZ : HW - 31.300  
LIETZKE : J. Electrochem. Soc. 1953, 100, 434  
LITTLEJOHN : A.E.R.E. C/R. 1892  
PASCAL : Nouveau traité de chimie minérale. Tome XIX.
-



# INHOUDSTABEL.

<u>INLEIDING.</u>	1
<u>DEEL I - VOORTBRENGST VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN EN</u> <u>STORTINGSPROBLEMEN.</u>	8
<u>INLEIDING.</u>	8
<u>Hoofdstuk I - VOORTBRENGST VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN.</u>	10
1. REAKTOREN.	10
2. REPROCESSING-EFFLUENTEN.	17
3. EFFLUENTEN AFKOMSTIG VAN LANDBOUWKUNDIGE OF ANDERE BIO- LOGISCHE ONDERZOEKINGEN EN GENEESKUNDIGE TOEPASSINGEN.	21
4. ANDERE VOORTBRENGERS.	23
5. TOTALE STORTINGEN.	24
<u>Hoofdstuk II - STORTINGSMOGELIJKHEDEN.</u>	26
1. RECHTSTREEKSE STORTING VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN IN DE BOVENGROND.	26
2. STORTING IN RIVIEREN.	28
3. STORTING IN RIVIERMONDINGEN.	32
4. STORTING IN KUSTWATER.	33
<u>Hoofdstuk III - AFVALWATERPROBLEEM EN STORTINGSMOGELIJK -</u> <u>HEDEN.</u>	36

## DEEL II - DE TECHNIEK DER BEHANDELING VAN RADIOAKTIEVE

### EFFLUENTEN .

37

### INLEIDING.

37

### Hoofdstuk I - SCHEIKUNDIGE BEHANDELINGSMETODES.

38

1. DE CALCIUMPHOSPHAATMETODE.

39

2. DE FERROHYDROXYDEMETODE.

46

3. DE FERRI- EN ALUMINIUMHYDROXYDEMETODES.

50

4. DE KOPERFERROCYANIDEPRECIPITATIE VOOR DE VERWIJDERING  
VAN  $Cs^{137}$ .

50

5. ANDERE SCHEIKUNDIGE METODES.

55

6. INTERFERENTIE VAN KOMPLEXERENDE VERBINDINGEN OP DE SCHEI-  
KUNDIGE BEHANDELING.

59

### Hoofdstuk II - PRAKTISCHE UITWERKING DER SCHEIKUNDIGE METO- DES TOT EEN BEHANDELINGSSYSTEEM.

65

1. TOEGEPASTE BEZINKTECHNIEKEN.

65

2. UITWERKING VAN EEN PRAKTISCH BEHANDELINGSSYSTEEM.

74

### Hoofdstuk III - BEHANDELING VAN HET GEKONCENTREERDE SLIJK.

80

1. DROGEN IN OPEN SLIJKBEDDEN.

80

2. CENTRIFUGATIE OF FILTRATIE IN GESLOTEN FILTERS.

82

3. DROGING DOOR VERWARMING.

84

4. FILTRATIE NA BEVRIEZING.

84

<u>Hoofdstuk IV</u> - <u>TOEPASSING DER IONENWISSELAARS OP DE AFVAL -</u> <u>WATERZUIVERING.</u>	89
<u>A. KEUZE VAN DE TE ONDERZOEKEN IONENWISSELAAR.</u>	92
1. VERS HOUTMEEL.	92
2. GEROT HOUTMEEL.	94
3. BRUINKOOL.	98
<u>B. BRUINKOOL ALS IONENWISSELAAR VOOR DE BEHANDELING VAN SCHEI- KUNDIG ONZUIVER AFVALWATER.</u>	104
1. PHYSISCHE KONSTANTEN.	104
2. TOERETISCHE BESCHOUWINGEN OVER LIGNIET, BRUIKBAAR ALS IONENWISSELAAR.	109
3. KINETISCH GEDRAG VAN LIGNIETKOLOMMEN.	119
<u>Hoofdstuk V</u> - <u>PRAKTISCHE TOEPASSING VAN NATUURLIJKE IONEN -</u> <u>WISSELAARS IN EEN SCHEIKUNDIG AFVALWATERBEHAN-</u> <u>DELINGSSYSTEEM.</u>	126
1. SCHEIKUNDIGE VOORWAARDEN EN BEHANDELING.	127
2. PRAKTISCHE TOEPASSING VAN HET LIGNIETSYSTEEM.	127
<u>Hoofdstuk VI</u> - <u>PRAKTISCHE INSTALLATIE EN KOSTPRIJSBEREKENING.</u>	145
1. PRAKTISCHE BEHANDELINGSINSTALLATIE.	145
2. KOSTPRIJSBEREKENING.	147
<u>Hoofdstuk VII</u> - <u>JONGSTE MOGELIJKHEDEN DER IONENWISSELING.</u>	150
1. PRODUKTIEAFVAL VAN SYNTETISCHE HARSSEN.	150
2. ANDERE STOFFEN VOOR DE VERWIJDERING VAN RADIOISOTOPEN.	154

<u>Hoofdstuk VIII</u> - <u>DE BIOLOGISCHE METODEN.</u>	155
1. BUITENLANDSE GEGEVENS.	155
2. EIGEN ONDERVINDING.	156
<u>Hoofdstuk IX</u> - <u>PRAKTISCHE BEHANDELINGSVOORSTELLEN VOOR KLEI- NERE LABORATORIA.</u>	164
1. AARD DER BETROKKEN RADIOISOTOPEN.	165
2. SCHEIKUNDIGE KWALITEIT VAN HET AFVALWATER.	165
3. MOGELIJKE BEHANDELINGSTECHNIEKEN.	166
<u>Besluit van DEEL II.</u>	170
<u>DEEL III</u> - <u>UITEINDELIJKE STOCKAGE OF STORTING DER RADIO- AKTIEVE KONCENTRATEN.</u>	172
<u>INLEIDING.</u>	172
<u>Hoofdstuk I</u> - <u>BESTAANDE METODES VOOR STORTING EN STOCKAGE VAN RADIOAKTIEVE KONCENTRATEN.</u>	174
1. STORTING IN ZEE.	174
2. STORTING OP HET VASTE LAND.	179
<u>Hoofdstuk II</u> - <u>INSOLUBILISATIE VAN HET RADIOAKTIEF KONCENTRAAT DOOR VERMENGING MET TEER.</u>	181
1. POROSITEIT EN STRUKTUUR VAN HET TEEROPPERVLAK.	182
2. ELUEERBAARHEID VAN HET MENGSEL VAN TEER EN RADIOAKTIEF SLIJK.	183

3. INVLOED VAN DE BESTRALING.	187
4. PRAKTISCHE VERWEZENLIJKING.	187

<u>Besluit DEEL III.</u>	190
--------------------------	-----

<u>ALGEMEEN BESLUIT.</u>	191
--------------------------	-----

<u>BIBLIOGRAFIE.</u>	193
----------------------	-----

\* \* \*

## INLEIDING.

Het doel van deze studie is op een uitvoerige manier het probleem der radioactieve effluenten te omschrijven, zoals het zich binnen afzienbare tijd zal voordoen, alsook de middelen te bestuderen om een buitensporige besmetting van het oppervlaktewater en de omgeving der nukleaire installaties te voorkomen.

Inderdaad, ten gevolge van de standvastige toename van het gebruik van radioisotopen, ook in het landbouwkundig onderzoek, de voorziene konstruktie van meerdere krachtreaktoren, alsook het herwerken en zuiveren van gebruikt uranium, wordt een evenredige toename der radioactieve effluenten voorzien. Wegens de mogelijke schadelijke invloed op de openbare gezondheid, en vooral de schadelijke genetische gevolgen werd dit probleem met de meeste zorg aangevat.

In meerdere landen wordt er, sedert geruime tijd, gezocht naar technisch uitvoerbare en ekonomisch rendeerbare methodes voor de behandeling van alle mogelijke radioactieve effluenten.

Wij hebben getracht een bijdrage tot deze studie te leveren waarbij wij hoofdzakelijk de scheikundige en de physikochemische methodes hebben onderzocht en, ten slotte, in de praktijk toegepast. Terloops wordt ook gebruik gemaakt van biologische methodes, alsook evaporatie, alhoewel het onze bedoeling niet is deze werkwijze in detail te bespreken.

Ten slotte wordt ook naar een oplossing gezocht voor de uiteindelijke stockage of de storting der radioactieve konzentraten. Daartoe worden de mogelijkheden nagegaan van insolubilisatie der aktieve konzentraten door menging met inerte, laagsmeltende stoffen.



De studie van het probleem van het radioactief afvalwater steunt volledig op de produktie der effluënten enerzijds en de stortingsmogelijkheden anderzijds. De verhouding tussen deze twee factoren levert een beeld van de algemene dekontaminatie waarnaar men zou moeten streven indien de actieve stoffen over alle effluënten homogeen verdeeld zouden zijn, en de voortbrengers ervan gelijkmatig over gans het beschouwde grondgebied verspreid.

Dit gedeelte der studie wordt besproken in Deel I.

In hoofdstuk I geven wij, steunend op literatuurgegevens, een overzicht van de te verwachten effluënten van krachtreactoren, "reprocessing"-installaties, biologische toepassing der radioisotopen, enz... Met behulp van deze gegevens trachten wij vervolgens een overzicht te geven van het probleem der effluënten, zoals het binnen afzienbare tijd in België mag verwacht worden.

In hoofdstuk II halen wij de mogelijkheden aan van storting in de natuur : bovengrond, rivieren, riviermondingen, zee. Uit de literatuur leiden wij af dat een biologische concentratie te verwachten valt bij storting in rivieren of in zee. Wij schenken voornamelijk de aandacht aan de storting in rivieren. Wij interpreteren daarbij de biologische en andere vormen van concentratie als een veiligheidsfaktor die het activiteitsniveau aanzienlijk kan doen afnemen vooraleer het water door de mens opgenomen wordt. De tijdelijke weerhouding in het rivierbed is een borg voor de natuurlijke afname der activiteitsconcentratie. Het vastleggen in het rivierbed sluit nochtans ook het gevaar in voor een opname der gekoncentreerde afvalstoffen in een biologische cyclus. Om deze reden stellen wij voor voorlopig alle rivieren aan het regime der drinkwatertolerantie te onderwerpen en de onmiddellijke omgeving ervan tevens onder voortdurende controle te houden.

Deel II is volledig gewijd aan de behandelingstechnieken.

Hoofdstuk I schetst een overzicht der bestaande methodes. Bij de inleidende literatuurstudie hebben wij opgemerkt dat reeds een betrekkelijk aantal methodes werden beschreven maar er bleek voornamelijk een gebrek te zijn aan nauwkeurige informatie voor de oplossing van specifieke problemen. Op het ogenblik, dat wij onze studie hebben uitgevoerd, waren eveneens weinig praktische uitbatingsresultaten bekend. Daarom hebben wij voor de fosfaatmethode enkel praktische behandelingsresultaten verzameld. Wij hebben de ferrosulfaatmethode volledig bestudeerd en uitgewerkt voor de verwijdering van radioactief ruthenium en de koperferrocyanide-methode aangepast aan meer praktische behandelingsomstandigheden, voornamelijk voor de verwijdering van radioactief cesium. Enkele andere methodes werden eveneens in het kort beschreven. Ten slotte hebben wij, eveneens proefondervindelijk, de interferentie bepaald van complexerende stoffen en wij hebben de middelen gevonden om deze storing tot een minimum te beperken.

In een tweede hoofdstuk hebben wij een aantal scheikundige methodes uitgewerkt tot een praktisch behandelingssysteem, met een capaciteit van  $15 \text{ m}^3/\text{uur}$ . Wij hebben daarbij gebruik gemaakt van bestaande bezinktechnieken. Daarmede aansluitend geven wij eigen behandelingsresultaten en wij vergelijken deze laatste met de laboratoriumresultaten, bekomen in gelijkwaardige omstandigheden.

In hoofdstuk III bespreken wij de methodes voor verdere concentratie van het, bij de behandeling, afgevoerde scheikundig slijk. Na een eigen onderzoek over de filtratiemogelijkheden besluiten wij tot de noodzaak van voorgaande destructie van de kolloïdale natuur van het slijk. Wij doen dit door bevriezing, gevolgd door een langzame ontdooing. Een economische studie, die wij op dit gebied hebben uitgevoerd, besluit eveneens tot de uitvoerbaarheid der bevriezing.

In hoofdstuk IV bestuderen wij de mogelijkheden der ionenwisseling. Uit een literatuurstudie besluiten wij tot het belang zeer goedkope ionenwisse-

laars te gebruiken van organische natuur, wegens de mogelijkheid deze laatste te verassen na gebruik. Wij hebben in eerste plaats proefondervindelijk de bruikbaarheid van houtmeel onderzocht en besloten tot het nut meer ontbonden materiaal te gebruiken. Wij zijn daarom overgegaan tot het onderzoek van ligniet. Wij hebben daarbij het belang der voorbehandeling nagegaan en ook de invloed van vreemde ionen bestudeerd. Steunend op de bestaande ionenwisselings-theorieën hebben wij proefondervindelijk de evenwichtskonstanten der voornaamste radioisotopen tegenover de voornaamste scheikundige onzuiverheden bepaald. De kinetische factoren werden eveneens bestudeerd. Uit deze gegevens leiden wij ten slotte de ideale gebruiksvoorwaarden van het ligniet af.

In hoofdstuk V beschrijven wij pilotproeven, die wij met ligniet uitgevoerd hebben. Wegens talrijke praktische voordelen hebben wij besloten ligniet te gebruiken in een horizontale centrifuge. Wij delen onze uitbatingsresultaten mede en wij bespreken het praktisch belang ervan. Wij trachten eveneens een aansluiting te vinden tussen onze resultaten en de dekontaminatie, die theoretisch te voorspellen was.

In hoofdstuk VI geven wij ten slotte het volledig behandelingsschema, dat wij uitgewerkt hebben voor de verwijdering van gemengde fissieprodukten, en geven eveneens een economische studie van het geheel.

In hoofdstuk VII bespreken wij de jongste mogelijkheden der ionenwisselaars en voornamelijk de afvalprodukten der ionenwisselaarsproduktie. Wij hebben deze stoffen eveneens in de centrifuge afgezet en de exploitatieresultaten worden medegedeeld.

In hoofdstuk VIII delen wij de resultaten mede, die wij bekomen hebben door biologische filtratie. Daarop steunend, alsook op enkele literatuurgegevens, besluiten wij tot de onzekerheid van dergelijke methodes.

In hoofdstuk IX brengen wij een persoonlijke opinie voor nopens de behandeling der effluenten, afkomstig van kleinere laboratoria en wij stellen een kleine behandelingsinstallatie voor. Wij besluiten nochtans, dat, waar mogelijk, dient gestreefd te worden naar onmiddellijk vervoer naar een centrale behandelingsinstallatie.

Deel III handelt over de uiteindelijke stockage of storting van het radioactief concentraat.

Het overzicht van de literatuur der bestaande praktijken in hoofdstuk I leidt ertoe de stof om te zetten in een vaste, vervoerbare vorm, met, eventueel, een bescherming der onmiddellijke omgeving tegen te hoge straling.

In hoofdstuk II bespreken wij een eigen uitgewerkte techniek, die erin bestaat het radioactief concentraat te vermengen met laag smeltend, inert materiaal, ten einde de oplosbaarheid te verminderen. Wij beperken ons hierbij tot een aanhalen van onze laboratoriumresultaten. Wij besluiten tot de bruikbaarheid van deze techniek voor de stockage van laag- en middelmatig-actieve concentraten, d.w.z. voor zover het radioactief preparaat geen aanzienlijke warmtehoeveelheid uitstraalt. Deze techniek leidt tot een bijna volledige insolubilisatie zodat de beschermingsmaatregelen bij de uiteindelijke stockage aanzienlijk kunnen vereenvoudigd worden.

\* \* \*

Het weze mij hier een gelegenheid mijn oprechte dank uit te drukken aan mijn promotor, de heer professor Dr. A. Van den Hende, die mij bij het opstellen van dit proefschrift herhaaldelijk heeft bijgestaan en een programma van samenwerking heeft aanvaard voor de verdere studie van problemen in verband met het gebruik van bodemmaterialen voor de zuivering van het afvalwater en de stockage van de radioactieve concentraten.

Ik denk hierbij eveneens aan de heer professor Petit, rector en voorzitter van de commissie, alsook aan de heren professoren Goubau, Verhaegen, Eekhout, Verbelen, De Vleeschouwer en Mortier, die dit werk hebben willen bestuderen en beoordelen.

Mijn bijzondere dank gaat naar de directie van het "Studiecentrum voor Kernenergie" en meer speciaal naar de heer ingenieur L. De Heem, directeur-generaal, die mij het probleem heeft toevertrouwd en mij de soms belangrijke middelen ter beschikking heeft gesteld. Ik dank de heer Dr. J. Goens, directeur der laboratoria en de heer Dr. M. D'hont, adjunct-directeur, voor hun leiding en raadgevingen bij het uitwerken van een programma en het oplossen van de gestelde problemen.

Ik dank ook de heren ingenieurs E. Hubert, directeur, en Dr. L. Groven, wetenschappelijk afgevaardigde bij de Belgische ambassade te Washington, die mij geholpen hebben in betrekking te komen met Belgische en buitenlandse specialisten op het gebied der afvalwaterbehandeling en bescherming der omgeving, alsook de heer ingenieur Mortgat, directeur, die gezorgd heeft voor de praktische verwezenlijking van de voorgestelde installaties.

Ik wil hier eveneens mijn erkentelijkheid uitdrukken aan Mr. R.H. Burns, van het A.E.R.E. te Harwell (Gr.-Britt.), met wie herhaaldelijk gedachten en resultaten uitgewisseld werden. Ik wens eveneens mijn Amerikaanse kollega's te betrekken en meer speciaal professor W.J. Kaufman, van de universiteit van

California, Mr. J. Lieberman van het A.E.C. te Washington en Mr. Struxness van het laboratorium te Oak Ridge .

Ten slotte nog mijn oprechte dank en waardering voor mijn medewerkers, die door hun groepsgeest en initiatief een aanzienlijke bijdrage hebben geleverd.

-----

## DEEL I.

---

### VOORTBRENGST VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN

---

### EN STORTINGSPROBLEMEN.

---

#### INLEIDING.

---

De ontwikkeling der kernenergiebedrijven in België, zowel onderzoeksreactoren, krachtreactoren en aanverwante industrieën als het gebruik van radioisotopen in de industrie, biologisch onderzoek en geneeskunde, veroorzaakt een steeds stijgende voortbrengst van radioactieve effluënten, in volume en activiteitsniveau.

Bij het S.C.K. te Mol is thans een eerste onderzoeksreactor in werking sedert 1956. Een hoge-flux-onderzoeksreactor alsook een kleine krachtreactor zijn in aanbouw en hun kritikaliteit wordt verwacht voor 1960. De universiteiten (Gent en Lovanium) interesseren zich voor de bouw van kleine proefreactoren. Ook de private nijverheid bereidt een krachtreactorprogramma voor (Givet, Mol...).

Onderzoeksreactoren van het type BR1 en BR2 betekenen een enorme capaciteit van radioisotopenproductie. Het gebruik van deze laatste stijgt zeer snel in de geneeskunde, het landbouwonderzoek alsook voor industriële toepassingen. Krachtreactoren van het type BR3 zullen in normale omstandigheden betrekkelijk weinig radioactieve effluënten voortbrengen maar de gevormde fissieproducten dienen, na een bepaalde tijd, van het onverbrande uranium of plutonium afgezonderd te worden door dissolutie en extractie.

Daarenboven kunnen de fissieprodukten reeds gedeeltelijk in de reaktor vrijgesteld worden bij een eventuele beschadiging der brandstofelementen.

Het is duidelijk dat alle voortgebrachte radioactiviteit, zowel binnen in de reaktorelementen als in speciaal bestraalde preparaten, na een min of meer lange verouderingsperiode, in de natuur gestort of opgeslagen zal worden. Elke storting betekent een potentieel of rechtstreeks gevaar waaraan door positieve middelen, concentratie of insolubilisatie, kan verholpen worden.

Ten einde de gestelde problemen naar waarde te kunnen schatten en een gezonde oplossing te kunnen voorstellen is het eerste deel van deze studie gewijd aan de voortbrengst van radioactieve effluenten en hun gedrag in de natuur.



## Hoofdstuk I.

### VOORTBRENGST VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN.

#### I. REAKTOREN.

Het is zeer moeilijk zich een nauwkeurig beeld te vormen van het afvalprobleem van reaktoren en krachtreactoren in het bijzonder. Het activiteitsniveau en het volume der effluenten hangt immers af van talrijke factoren :

- aard van de reaktor : water- of gasgekoeld,
- aard en temperatuur der brandstofelementen : bekleding met roestvrij staal, zirkonium of aluminium, suspensies, ...
- principe der uitbating : toegelaten lekken der brandstofelementen,
- neutronenflux,
- regeneratie der waterzuiveringssystemen .

Gezien het zeer complexe karakter van het probleem zullen wij ons in dit gedeelte der studie beperken tot de bespreking van een wel bepaald en reeds betrekkelijk verspreid type reaktor, namelijk de P.W.R. (\*).

Het P.W.R.-type zal besproken worden in normale uitbatingsomstandigheden alsook na belangrijke lekken der brandstofelementen .

---

(\*) Pressurized Water Reactor .

1.1. Algemene beschrijving (fig. 1).

In de P.W.R. bestaan de brandstofelementen uit een laag aangerijkt uranium of uraniumoxyde, ingesloten in een roestvrij-staal- of zirkoniumomhulsel. Deze elementen worden geplaatst en gefixeerd in het hoogdruk-reaktorvat. De brandstofelementen worden gekoeld door een primaire waterstroom, die op zijn beurt door een secundaire watercyclus afgekoeld wordt. De secundaire cyclus is de "stoomcyclus" en drijft de turbines aan.

De actieve stoffen in het primaire koelwater komen voort van :

- irradiatie der scheikundige onzuiverheden van het water,
- erosie en oplossing der korrosieprodukten,
- diffusie van fissieprodukten doorheen het metalen brandstofomhulsel, alsook rechtstreekse oplossing der fissieprodukten na beschadiging van het omhulsel.

Ten einde een overdreven ophoping van radioisotopen in de primaire cyclus te vermijden, alsook om het water steeds bij de gewenste zuiverheidsgraad te houden, wordt het primaire water, na afkoeling, voortdurend geleid over een stel ionenwisselaars.

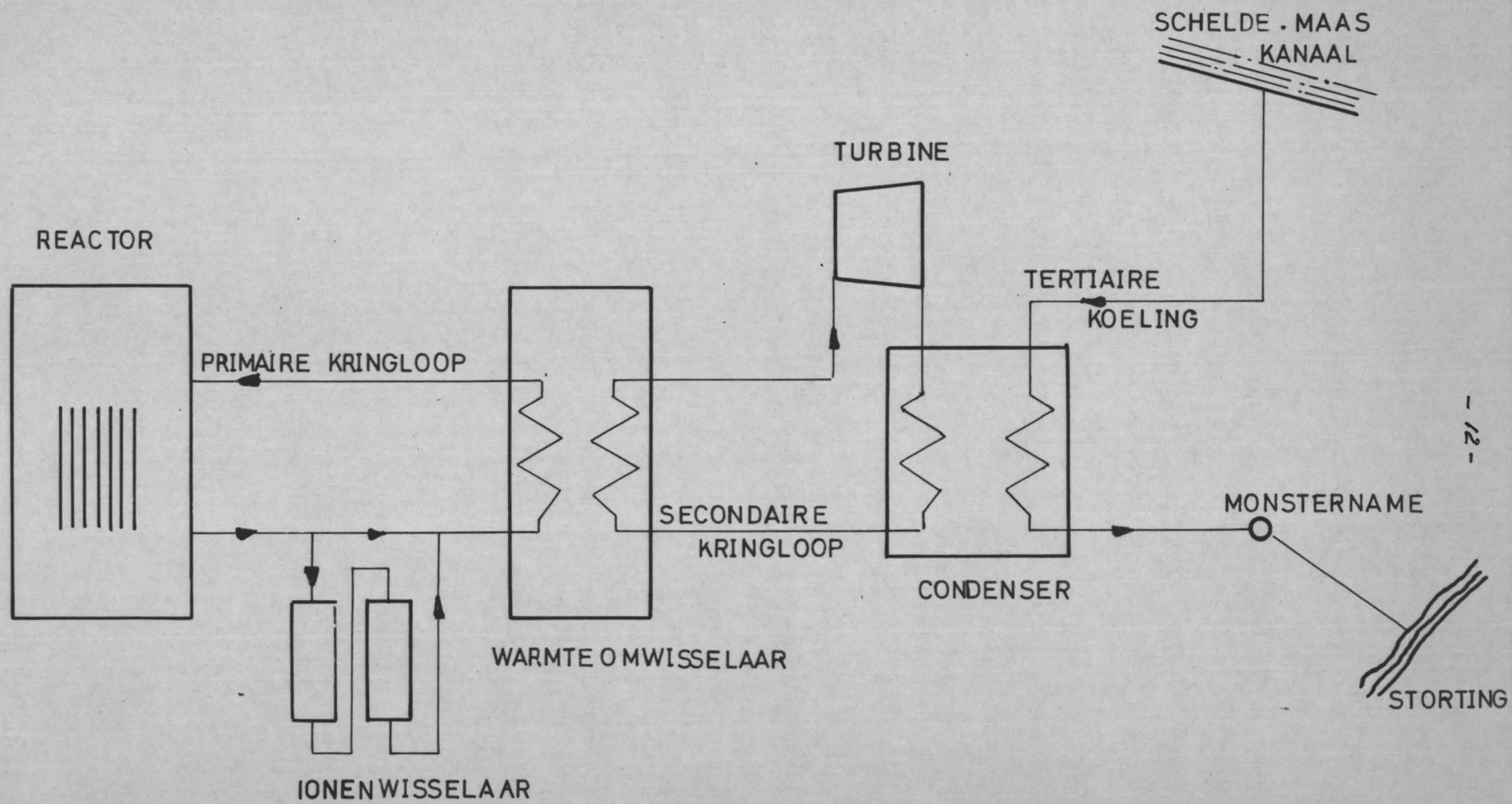


FIG. 1 VEREENVOUDIGD SCHEMA VAN DE KOELSYSTEMEN VAN DE REAKTOR B.R. 3

Spijts de kontinue zuivering van het primaire koelwater, stelt men er, in normale omstandigheden, een aanzienlijke besmetting vast (tabel 1) [60].

TABEL 1.

FISSIE- EN KORROSIEPRODUKTEN IN HET KOELWATER VAN DE P.W.R.

Isotopengroep.	Aktiviteit gedurende de werking van de reaktor ( $\mu\text{c/ml}$ ).	Aktiviteit na 45 dagen koeling ( $\mu\text{c/ml}$ ).
Rb <sup>88</sup> , Rb <sup>89</sup> , Cs <sup>137</sup> , Cs <sup>138</sup> , Cs <sup>139</sup>	$1,89 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Sr <sup>89</sup> , Sr <sup>90</sup> , Sr <sup>91</sup> , Sr <sup>92</sup> , Ba <sup>139</sup> , Ba <sup>140</sup> , Ba <sup>141</sup> Y <sup>90</sup> , Y <sup>91</sup> , Y <sup>92</sup> , Y <sup>93</sup> , Y <sup>94</sup> , La <sup>140</sup> , La <sup>141</sup> , Ce <sup>141</sup>	$7,2 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-4}$
Ce <sup>143</sup> , Ce <sup>144</sup> , Pr <sup>143</sup> , Pr <sup>144</sup> , Pr <sup>145</sup> , Pr <sup>146</sup>	$2,79 \times 10^{-4}$	$3,97 \times 10^{-5}$
Ru <sup>103</sup> , Ru <sup>105</sup> , Ru <sup>106</sup> , Rh <sup>106</sup>	$2,16 \times 10^{-3}$	$7,12 \times 10^{-6}$
Zr <sup>95</sup> , Zr <sup>97</sup> , Nb <sup>95</sup> , Nb <sup>96</sup> , Nb <sup>97</sup> , Nb <sup>98</sup>	$1,54 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-5}$
Mo <sup>99</sup> , Mo <sup>101</sup> , Mo <sup>102</sup> , Te <sup>131</sup> , Te <sup>132</sup> , Te <sup>134</sup> , Te <sup>101</sup>	$3,82 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-7}$
Br <sup>84</sup> , I <sup>131</sup> , I <sup>133</sup> , I <sup>134</sup> , I <sup>135</sup>	2,59	$1,9 \times 10^{-4}$
F <sup>18</sup> , K <sup>38</sup> , Mn <sup>56</sup> , Na <sup>24</sup> , Co <sup>60</sup> , Fe <sup>59</sup> , Ta <sup>182</sup> , W <sup>187</sup>		
Hf <sup>181</sup>	$5,65 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-5}$
Kr <sup>85</sup> , Kr <sup>87</sup> , Kr <sup>88</sup> , Xe <sup>133</sup> , Xe <sup>135</sup> , Xe <sup>138</sup>	10,62	$6,8 \times 10^{-2}$
Totaal	13,53	$6,96 \times 10^{-2}$
Gasvormig	10,62	$6,80 \times 10^{-2}$
Niet-vluchtig	2,91	$1,6 \times 10^{-3}$

1.2. Effluentenvoortbrengst bij een P.W.R.-reaktor.

a) *Normale uitbating.*

De voortbrengst van radioactieve effluënten blijft, in normale omstandigheden, beperkt tot monsternamen, mogelijke lekken bij pompen, warmtewisselaars en afsluiters van de primaire cyclus. Nochtans, na elke uitbatingperiode (b.v. 1 jaar) dienen de brandstofelementen vervangen te worden wat gepaard gaat met een volledige spoeling der primaire cyclus, een injectie van boorzuur ten einde de reaktor subkritisch te houden tijdens het herladen, en ten slotte een nieuwe en volledige spoeling.

Daarenboven worden de verbruikte brandstofelementen opgeslagen onder water voor verdere koeling en veroudering.

Het geheel van deze bewerkingen heeft te Shippingport geleid tot de volgende maandelijksse kontaminatie der effluënten (Tabel 2) [7].

TABEL 2

RADIOAKTIEVE KONTAMINATIE DER EFFLUËNTEN VAN DE P W R. TE SHIPPINGPORT.

1958	Niet-actieve effluënten μ c	Speciale effluënten μ c	Reaktor-effluënten μ c	Totaal μ c
Januari	43,50	24,30	628,40	696,20
Februari	47,78	100,40	86,90	235,08
Maart	30,85	27,50	5.315,50	5.393,85
April	12,66	372,83	2.690,10	3.075,59
Mei	70,11	562,15	3.943,10	4.535,36
Juni	478,25	1.125,33	1.588,30	3.191,88
Juli	473,56	1.019,80	2.714,92	4.208,28
Augustus	193,69	1.734,31	5.355,45	7.283,45
September	138,08	1.470,0	1.482,05	3.090,19
Oktober	127,13	869,73	2.065,98	3.062,84
November	174,03	518,00	50,15	742,18

De exploitatieresultaten van Shippingport bewijzen duidelijk dat, bij normale uitbating van een P.W.R.-krachtreaktor, de radioactieve effluenten geen belangrijk probleem stellen .

De orde-grootte van deze resultaten, alsook de samenstelling van het primaire koelwater, worden bevestigd voor andere reaktoren, waaronder ook hoge-flux-onderzoeksreaktoren [93] .

*b) Effluentenvoortbrengst bij belangrijke lekken der brandstofelementen.*  
-----

Wegens mogelijke plaatselijke oververhitting der brandstofelementen, konstruktiefouten en korrosie, kan, in sommige omstandigheden, bepaald brandstofmateriaal rechtstreeks in kontakt komen met het koelwater zodat een gedeelte der gevormde fissieprodukten in het koelwater wordt vrijgesteld .

Zelfs bij belangrijke lekken is het niet steeds mogelijk de reaktor onmiddellijk stil te leggen, voornamelijk wanneer de kernenergie een belangrijk gedeelte der elektriciteitsproduktie zou vertegenwoordigen . Bij het ontwerpen van krachtreaktoren en hun installaties voor de behandeling der effluenten dient met dergelijke uitbatingsvoorwaarden rekening gehouden te worden .

Voor de eerste Belgische krachtreaktor (BR3) heeft men aangenomen dat ten hoogste 1 % der brandstofelementen lekken zouden vertonen en dat per element 0,1 tot 1 % der fissieprodukten zouden vrijgesteld worden [95] . Er werd tevens berekend dat in een dergelijk geval en na 1 jaar werken van de reaktor, de maximumradioactiviteit 130  $\mu\text{c}/\text{ml}$  zou bedragen, samengesteld uit gasvormige en opgeloste radioisotopen . Na doorgang door de ionenwisselaars zou de radioactiviteit nog ongeveer 15  $\mu\text{c}/\text{ml}$  bedragen .

Steunend op deze gegevens alsook op het uitbatings-schema kon de volgende effluentenproduktie worden geschat :

	Volume/maand	Aktiviteit./maand
- lekken van de primaire cyclus, ledigen van de cyclus, monsternamen, gaszuiveringscondensaat	30 m <sup>3</sup>	30 curie
- naspoelen en dekontamineren van de primaire cyclus, stockagekanaal ...	30 m <sup>3</sup>	0,3 curie
- verscheidene zwak-actieve effluënten	500 m <sup>3</sup>	1 curie
	-----	-----
Totaal :	560 m <sup>3</sup>	31,3 curie

### 1.3. Algemeen reaktorprobleem.

Voortgaande op de gegevens van Shippingport, voor normale uitbating, en de berekende hoeveelheden afkomstig van BR3 bij mogelijke reaktorincidenten, is het mogelijk het reaktorprobleem te omschrijven, zoals het zich in België in een nabije toekomst zal voordoen.

Men dient daarbij volgende vooruitzichten in aanmerking te nemen :

- terwijl de energie van BR3 slechts 12 MW bedraagt is de meest waarschijnlijke energie voor de toekomstige krachtreactoren ongeveer 150 MW.
- binnen 10 à 20 jaar zullen 10 dergelijke centrales in werking zijn.
- de effluentenproduktie is niet recht evenredig met de energie van de reaktor, zij hangt in eerste plaats af van het gekorrodeerde oppervlak, het type der brandstofelementen, enz... Er wordt daarom aanvaard dat een 150 MW-centrale ongeveer 6 maal zoveel effluënten zou voortbrengen als de 12 maal zwakkere reaktor BR3.
- niet alle reaktoren zullen terzelfder tijd belangrijke lekken vertonen in de brandstofelementen. Wij veronderstellen dat dit slechts zal optreden in 10 % der gevallen.

Hiermede rekening houdend verwachten wij binnen 10 of 20 jaar, een 60 maal groter volume effluënten en een slechts 6 maal hoger activiteitsniveau dan verwacht wordt voor de reaktor BR3.

	Volume/maand	Aktiviteit./maand
- lekken van de primaire cyclus, monster- namen, gaszuiveringskondensaten ...	1.800 m <sup>3</sup>	180 curie
- naspoelen en dekontamineren van de pri- maire cyclus, stockagekanaal ...	1.800 m <sup>3</sup>	1,8 curie
- verscheidene zwak-actieve effluenten	30.000 m <sup>3</sup>	6 curie
	-----	-----
Totaal :	33.600 m <sup>3</sup>	187,8 curie

Wij geven toe dat deze gegevens slechts een betrekkelijke waarde bezitten ; zij leveren echter een gedachte van de uitgebreidheid van het probleem, rechtstreeks gesteld door de ontwikkeling van de toepassingen van de kernenergie in België .

Voegen wij hieraan toe dat er tot nog toe niet gesproken werd over de mogelijks enorme hoeveelheden radioisotopen gefixeerd op de ionenwisselaars. Gezien hun zeer hoge specifieke radioactiviteit zullen zij niet geregenereerd worden maar als dusdanig gestockeerd . Dit probleem wordt verder behandeld in Deel III .

## 2. REPROCESSING-EFFLUENTEN.

Bij de irradiatie der brandstofelementen in een kernreaktor ontstaan splijttingsprodukten, die, gezien hun actieve doorsnede, zich gedragen als reaktorgiften, d.w.z. de verdere splijting van uranium en bijgevolg de energieproductie belemmeren . Na een zekere tijd, afhankelijk van het reaktortype, dienen de fissieprodukten bijgevolg afgescheiden te worden .

Daartoe worden de brandstofelementen opgelost in HNO<sub>3</sub>, U en Pu geëxtraheerd met tributylfosphaat en verder gezuiverd . De fissieprodukten blijven achter in de salpeterzure oplossing .



Het programma van herbehandeling in België of zelfs in Europa is moeilijk te bepalen. Wij kunnen ons enkel steunen op de huidige vooruitzichten, die erin bestaan een fabriek op te richten met een jaarlijkse capaciteit van 50 tot 100 ton uranium, met een maximumaanrijking van 5 %.

2.1. Sterk-actieve effluenten.

Volgens RODGER en FINEMAN [76] worden de volgende hoeveelheden langlevende fissieproducten voortgebracht per jaar en per MW reaktorenergie :

Isotoop	Halveringstijd	curie / jaar / MW
Zr <sup>95</sup>	65 dagen	$12 \times 10^2$
Ce <sup>144</sup>	290 dagen	$10 \times 10^2$
Ru <sup>106</sup>	1 jaar	$8 \times 10^2$
Pm <sup>147</sup>	2,26 jaar	770
Sr <sup>90</sup>	25 jaar	780
Cs <sup>137</sup>	30 jaar	736
Tc <sup>99</sup>	$5 \times 10^5$ jaar	0,18

De specifieke radioactiviteit van het eerste salpeterzure extract zou ongeveer  $0,3 \text{ c/cm}^3$  bedragen [63]. Vanzelfsprekend kan in dit geval, van storting geen spraak zijn. De effluenten worden daarom in roestvrijstalen en gekoelde tanks opgeslagen. Een stockage van deze radioisotopen in oplosbare vorm betekent nochtans een voortdurend potentieel gevaar voor de omgeving. Om deze reden wordt thans gewerkt aan insolubilisatiemetodes door insluiting in glas [34] of ceramiek [67].

Bij deze metodes wordt nochtans geen 100 % insolubilisatie bekomen. Zo spreekt DURHAM [34] van ongeveer  $5 \times 10^{-6}$  % elutie per dag uit glas terwijl de elueerbaarheid van de actieve stoffen uit ceramiek ongeveer

$7 \times 10^{-4}$  % per dag bedraagt [67]. Daarenboven stellen de insolubilisatiemethodes grote problemen van gaszuivering ten gevolge van de vluchtigheid van  $Ru^{106}$  en  $Cs^{137}$ .

Een andere oplossing van het probleem zou erin bestaan de radioisotopen met lange halveringstijd scheikundig af te zonderen, waarna de overblijvende vloeistof na een korte stockageperiode zou kunnen gestort worden. Te Hanford [14] werd daartoe een methode ontworpen waarbij  $Cs^{137}$  neergeslagen wordt met  $Ni_2Fe(CN)_6$  en  $Sr^{90}$  met  $Ca_3(PO_4)_2$ . Daarbij wordt een dekontaminatiegraad bekomen van ongeveer 99 %. Een eerste nadeel van deze methode ligt in de massieve koprecipitatie van zeldzame aarden met het  $Sr^{90}$ . In de tweede plaats wordt door RODGER [76] het nut van de methode in twijfel getrokken daar zij niet veel verandert aan de stockageduur van het overblijvende effluent. Indien als criterium wordt aangenomen dat het radioactief effluent, verdund tot 1 kubieke mijl [62] [63], de tolerantiekoncentratie niet mag overschrijden, is de stockageduur in de tabel hieronder aangeduid.

TABEL 3

-----  
 INVLOED VAN HET OVERBLIJVEND  $Sr^{90}$  OP DE MOGELIJKHEID  
 -----  
 HET REPROCESSING - EFFLUENT TE STORTEN.  
 -----

(Akkumulatieperiode van 50 jaar ; de fissieprodukten zijn afkomstig van een reaktorprogramma van  $2,2 \times 10^6$  MW)

<u>Procent <math>Sr^{90}</math> overblijvend</u>	<u>Dekontaminatiefactor</u>	<u>Vereiste stockageduur</u>
0		13 jaar
0,00001	$10^7$	13 jaar
0,0001	$10^6$	90 jaar
0,001	$10^5$	180 jaar
0,01	$10^4$	270 jaar
0,1	$10^3$	360 jaar
1	$10^2$	450 jaar
10	10	540 jaar
100	1	630 jaar

Daaruit kan worden afgeleid dat de dekontaminatiefaktor  $10^5$  of  $10^6$  zou moeten bedragen vooraleer de verwijdering van  $Sr^{90}$  het stockageprobleem aanzienlijk zou kunnen vereenvoudigen.

Wij werken thans een werkwijze uit welke zou toelaten  $Sr^{90}$  te verwijderen bij middel van minerale ionenwisselaars, eventueel gevolgd door een scheikundige flokkulatie. Er wordt gehoopt op deze manier een totale dekontaminatiefaktor van minstens  $10^5$  te bekomen.

## 2.2. Zwak- en middelmatig-actieve effluënten.

Het U- en Pu-extrakt (T.B.P.\*) heeft niet onmiddellijk de gewenste zuiverheidsgraad en wordt nog verder gespoeld met een  $HNO_3$ -oplossing ten einde de laatste fissieprodukten te verwijderen. Daarnaast dienen de installaties van tijd tot tijd gedekontamineerd te worden.

Bij deze en andere bewerkingen worden effluënten voortgebracht, met merkkelijk lagere specifieke activiteit, maar waarvan de radioactiviteit 0,1 % der totale fissieprodukten kan vertegenwoordigen. Voor een kleine reprocessing-installatie betekent dit een effluent met ongeveer 1.000 curie per dag.

Ten slotte dient men nog rekening te houden met een zeer groot volume effluent met betrekkelijk lage specifieke activiteit en waarvan volume en activiteit minder afhankelijk zijn van de hoeveelheid verwerkt uranium. Zij zijn immers afkomstig van dekontaminatie van personeel, kuiswater, koelwater, e.d.

---

\* tributylphosfaat.

3. EFFLUENTEN AFKOMSTIG VAN LANDBOUWKUNDIGE OF ANDERE BIOLOGISCHE ONDERZOEKINGEN  
-----  
EN GENEESKUNDIGE TOEPASSINGEN.  
-----

In biologische onderzoeken alsook in geneeskundige toepassingen maakt men gebruik van een uitgebreide reeks radioisotopen, in oplossing ofwel in vaste bronnen. De huidige isotopenleveringen, uitgevoerd door het SCK te Mol bedragen thans ongeveer 100 curie per jaar hetgeen tegenover 1958 een vermeerdering van 25 % betekent [22]. Als voornaamste radioisotopen kunnen we vermelden :

$I^{131}$ ,  $P^{32}$ ,  $S^{35}$ ,  $H^3$ ,  $Au^{198}$ ,  $Br^{82}$ ,  $Na^{24}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Hg^{203}$ ,  $Mn^{56}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Co^{60}$ ,  
 $Cl^{36}$ ,  $Ce^{141}$ ,  $Ca^{45}$ ,  $Ni^{63}$ ,  $Po^{210}$ ,  $Ba^{133}$ ,  $Cl^{38}$ ,  $Tl^{204}$ ,  $Sr^{89}$ ,  $Zn^{65}$ ,  $K^{42}$ .

Deze elementen vertegenwoordigen slechts een gedeelte der totaal verbruikte isotopen daar nog steeds een aanzienlijke hoeveelheid radioisotopen, voornamelijk langlevende, wordt ingevoerd, b.v.  $Ce^{144}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Sr^{89}$ ,  $Ru^{106}$  ... Deze radioisotopen worden verdeeld over een groot aantal klinieken en onderzoekslaboratoria en worden vroeg of laat, na een min of meer lange verouderingsperiode, als onbruikbaar aanzien. Op dat ogenblik stelt zich dan het stortingsprobleem.

De radioisotopen, gebruikt in geneeskundige toepassingen, worden meestal afgescheiden met de urine maar worden, gezien de relatief korte levensduur, gestort na een voldoende lange verouderingsperiode.

In het biologisch, en meer in het bijzonder, in het landbouwonderzoek, worden langerlevende radioisotopen verbruikt en worden teruggevonden in :

- gekontamineerde gronden :

De radioisotopen zijn er, naargelang hun scheikundige natuur, min of meer sterk op gebonden. Bij de studie van de opname van  $Sr^{90}$  uit besmette grond, dient na het beëindigen van de proef, de voedingsbodem met speciale zorg verwijderd en uiteindelijk geborgen te worden ;

- gekontamineerde gewassen :

Slechts een zeer klein gedeelte van de gekontamineerde proefgewassen wordt gebruikt voor analyse, het grootste gedeelte ervan wordt verder niet gebruikt en dient veilig verwijderd te worden ; hetzelfde geldt voor eventueel gekontamineerde lijken ;

- gekontamineerde effluënten :

Het uitvoeren van verdunningen, absorptie- en elutiestudies brengt noodzakelijk betrekkelijk grote volumina radioactieve effluënten voort, gekontamineerd met de bestudeerde radioisotopen, b.v. Ru<sup>106</sup>, Sr<sup>90</sup>, Sr<sup>89</sup>, Cs<sup>137</sup> ...

Deze onderzoekingslaboratoria zijn al dan niet aangesloten op een rioolnet . Indien niet aangesloten, leiden zij tot een onvermijdelijke contaminatie van het grondwater ; indien wel aangesloten, tot een besmetting van het rioolnet, vorming van radioactieve afzettingen en ook een mogelijke contaminatie der gemeentelijke waterzuiveringsinstallatie .

Wij wezen hierboven op de mogelijke gevaren . Dit spruit voornamelijk voort uit de belangrijke spreiding der isotopengebruikers over het ganse grondgebied . Dit bemoeilijkt elke officiële controle en, gezien het relatief gering belang van elke effluëntenproducent, wordt behandeling weinig economisch wegens de geringe capaciteit van elke installatie .

De veiligheidsmaatregelen dienen dus enerzijds voldoende uitgebreid te zijn maar een overdreven toepassing ervan zou leiden tot een beperking van het isotopengebruik, wat zeker niet gewenst is .

Steunend op de voorgaande redenering stellen wij de volgende principes voor :

1. Het toegepaste activiteitsniveau in de laboratoria te beperken tot het noodzakelijk minimum .
2. In de mate van het mogelijke, kortlevende radioisotopen te gebruiken .

3. De verantwoordelijkheid over de afvalbehandeling of verhandeling op een gevormde persoon te doen berusten .
4. Het radioactiviteitsniveau van de gestorte effluenten van het laboratorium tot de drinkwatertolerantiedosis te beperken .
5. De vaste afvalstoffen te verzamelen, de effluenten afzonderlijk te verzamelen, te controleren, te storten of te behandelen . De behandeling ervan zal besproken worden na het overzicht der mogelijke behandelingsmetodes. (Deel II. Hoofdstuk IX) .
6. Alle radioactieve concentraten uiteindelijk in een centrale instelling samen te brengen voor storting of stockage in gecontroleerde omstandigheden .

Het is moeilijk deze redenering door absolute cijfers te staven daar elk probleem afzonderlijk en individueel dient behandeld te worden . De aandacht dient nochtans gevestigd te worden op het probleem en op de noodzakelijkheid er bij elke isotopengebruiker de nodige zorg aan te besteden .

Ter illustratie van wat het probleem kan worden in België, geven wij hierna de isotopenverdeling in de USA [77] . Van augustus 1946 tot november 1958 werden er 437.000 curies verdeeld over 4.426 verbruikers, namelijk :

- medische instituten	:	1954
- universiteiten	:	260
- industrieën	:	1463
- onderzoekslaboratoria	:	639
- andere instituten	:	110

#### 4. ANDERE VOORTBRENGERS.

Er zijn nog verschillende andere voortbrengers van radioactieve effluenten bekend, waarvan men zich in enkele gevallen, nog maar sinds geringe tijd rekenschap geeft :

4.1. Phosphaatproducenten :

Phosphaatertsen zijn dikwijls uraniumhoudend . Het uranium wordt met het afvalwater afgevoerd .

4.2. Radiumproducenten.

4.3. Mechanische en metallurgische verwerking van brandstofelementen :

De weinige gegevens op dit gebied beschikbaar, wijzen op betrekkelijk geringe hoeveelheden actieve stoffen, in curie uitgedrukt, wanneer het gaat over de verwerking van natuurlijk uranium [48] . Dit probleem zal nochtans zeer belangrijk worden wanneer plutonium op grote schaal zal gebruikt worden als reaktorbrandstof . Gezien nochtans de hoge waarde van plutonium en de geringe schaal van toepassing, is het moeilijk nu reeds vooruitzichten te opperen op dit gebied .

5. TOTALE STORTINGEN.

Uit hetgeen voorafgaat volgt dat de effluentenvoortbrengrst van wel bepaalde geplande installaties met een betrekkelijke graad van zekerheid kan voorspeld worden . Daarentegen is het opmaken van een "behandelings- en stortingspolitiek" op lange termijn niet mogelijk zonder een nauwkeurige "planning" van kernenergieproduktie en een programma betreffende het aanwenden van radioisotopen . De aangegeven cijfers en de berekende waarden dienen dan enkel geïnterpreteerd te worden als een eerste schatting .

Tabel 4 geeft een samenvatting van de effluentenproduktie in de veronderstelling dat reaktoren zullen geïnstalleerd zijn voor een totale energie van 1500 MW ; dat, per jaar, 50 tot 100 ton licht aangerijkt uranium ter plaatse zal herzuiverd worden ; dat bij de landbouwkundige onderzoeken en de geneeskundige toepassingen 500 curies zullen dienen gestort te worden per jaar en, ten slotte dat de effluentenvoortbrengrst van het studiecentrum te Mol zal verdubbeld zijn .

TABEL 4.

VERWACHTE JAARLIJKSE EFFLUENTENVOORTBRENGST IN BELGIE.

Effluent	Reaktoren	Reprocessing	Biol. geneesk.	S.C.K. te Mol	Diversen	Totaal .
Zeer sterk actief - volume (m <sup>3</sup> ) - aktiviteit (c) : β-γ Sr α		500 15 × 10 <sup>7</sup> 3 × 10 <sup>6</sup> 10 <sup>2</sup>				500 15 × 10 <sup>7</sup> 3 × 10 <sup>6</sup> 10 <sup>2</sup>
Sterk actief - volume (m <sup>3</sup> ) - aktiviteit (c) : β-γ Sr α		3.750 92 × 10 <sup>3</sup> 4,5 × 10 <sup>3</sup> 5		10 1000 10 1		3.760 93 × 10 <sup>3</sup> 4.510 6
Intermediair - volume (m <sup>3</sup> ) - aktiviteit (c) : β-γ Sr α	21.600 2.160 22 —	9.000 200 10 0,1	500 500 1	1250 1250 15 0,5		32.350 4.050 48 0,6
Zwak actief - volume (m <sup>3</sup> ) - aktiviteit (c) : β-γ Sr α	381.000 93,6 1 —	7.500 150 7,5	10.000 10 0,1	75.000 75 5 0,1	10.000 — — 1	483.500 328,6 13,6 1,1



## Hoofdstuk II.

---

### STORTINGSMOGELIJKHEDEN.

---

Met uitzondering van de zeer sterk actieve effluënten, waarvan stockage gedurende een meer of min lange periode niet te vermijden is, dienen alle afvalwaters gestort te worden, met of zonder voorafgaande behandeling.

De stortingen kunnen op verschillende manieren uitgevoerd worden :

- in de bovengrond,
- in de ondergrond,
- in rivieren,
- in riviermondingen,
- in zee .

Hoe en waar de stortingen ook mogen gebeuren, men dient er zich in elk geval van te vergewissen dat schadelijke concentraties vermeden worden en de openbare gezondheid maximaal beveiligd . De definitie van "schadelijk" en "maximale beveiliging" kan slechts bepaald worden na een grondige studie en valt in feite buiten het bereik van deze verhandeling . Daarom, zonder hiervoor een nauwkeurige berekening aan te geven, beperken wij ons tot een brede uiteenzetting van het probleem .

#### I. RECHTSTREEKSE STORTING VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN IN DE BOVENGROND.

---

Deze methode werd uiteraard nog maar weinig bestudeerd in Europa maar wordt op betrekkelijk grote schaal toegepast in de Verenigde Staten, b.v. te Hanford [14], te Oak Ridge en te Savannah River [12] .

Volgens beschikbare gegevens werden [73] te Hanford sedert 1944,  $1,9 \times 10^6$  curie in de grond gestort in een totaal volume van  $15 \times 10^6 \text{ m}^3$ . De grondwatertafel is er nochtans gelegen op ongeveer 100 m diepte en de regenval is er zeer laag. Rekening houdend met het mogelijke gebruik van het grondwater wordt de maximum toegelaten kontaminatiegraad van het grondwater bepaald. Wanneer deze laatste bereikt wordt, wordt de lozing gestopt. Men houdt daarbij geen rekening met het feit dat er achteraf, wegens mogelijke regenval, een belangrijke elutie van de grond zou kunnen optreden en, bijgevolg, een bijkomstige kontaminatie van het grondwater.

Sedert enkele tijd wordt er nochtans naar gestreefd deze lozingen op een meer wetenschappelijke manier te funderen [51]. Daarom wordt in al deze plaatsen, alsook te Mol, de volgende studie aangevat :

- bepaling van de fysische en physikochemische karakteristieken van de bovengrond : doorlaatbaarheid, profielstudie, uitwisselingscapaciteit, ionenbezetting, enz...
- bepaling van de uitwisselingskonstanten tussen het radioactief ion en het bodemmateriaal, rekening houdend met de ionenbezetting van de grond en de scheikundige onzuiverheden van het water,
- bepaling en berekening van de relatieve snelheid (bewegingssnelheid van de betrokken radioisotoop/bewegingssnelheid van het grondwater) in het bodemmilieu,
- nauwkeurige bepaling van de grondwaterbeweging, berekening der uitwisselingskonstanten in de grondwaterlaag en berekening der relatieve bewegingssnelheid.

Steunend op de gegevens van deze studie, thans uitgevoerd in samenwerking met de laboratoria van professor Van den Hende en de geologische diensten, zal het mogelijk zijn de beweging der verschillende radioisotopen in de grond nauwkeurig te berekenen.

Het bodemmilieu gedraagt zich dus als een vertrager van de beweging der actieve stoffen en de tijd dient bepaald te worden waarbinnen het besmette bodemwater mogelijks zou kunnen gebruikt worden als drinkwater ofwel opgenomen worden door de gewassen .

Wegens het betrekkelijk vochtig klimaat in België, bevindt het bodemwater er zich meestal dicht bij het oppervlak zodat slechts een relatief gering bodemprofiel in aanmerking komt voor de fixatie . Anderzijds is het oppervlaktewater, waar aanwezig, nagenoeg de uitsluitelijke drinkwaterbron der landelijke bevolking . Om deze redenen bestaat er betrekkelijk weinig kans dat storting in de bovengrond ooit in aanmerking zou kunnen komen in België, alhoewel de mogelijkheden van een dergelijk procédé zeer groot zijn in minder bevolkte gebieden.

## 2. STORTING IN RIVIEREN.

De industriële effluenten worden meestal gestort in de openbare waterlopen waardoor een algemeen probleem van waterbezoedeling wordt veroorzaakt . Wegens een gebrek aan drinkwaterreserven in België tracht men, door een aangepaste reglementering, het nationaal patrimonium van drinkbaar-waterrivieren uit te breiden . Mede in deze geest werd besloten dat, wegens radioactieve stortingen, de activiteit van om het even welke waterloop de drinkwatertolerantiedosis niet mag overschrijden [94] . De reeds als "drinkwater" erkende rivieren zijn nog aan strengere voorwaarden onderworpen .

De drinkwatertolerantiedosis werd als volgt vastgesteld :

$\beta$ - $\gamma$ -stralende elementen	:	$10^{-6} \mu\text{c}/\text{cm}^3$ ,
$\text{Sr}^{90}$	:	$2 \times 10^{-8} \mu\text{c}/\text{cm}^3$ ,
$\alpha$ -stralende elementen	:	$2,4 \times 10^{-9} \mu\text{c}/\text{cm}^3$ ,
Radium	:	$4 \times 10^{-10} \mu\text{c}/\text{cm}^3$ ,

of anders uitgedrukt :

$$(\beta-\gamma) + (\text{Sr}^{90} \times 50) + (\alpha \times 420) + (\text{Ra} \times 2.500) \leq 10^{-6} \mu\text{c}/\text{cm}^3 .$$

Deze formule is een kopie van de reglementering, toegepast voor de Thames in Engeland. Deze rivier wordt enerzijds voor de storting der effluënten van het centrum te Harwell gebruikt en anderzijds voor de drinkwatervoorziening van ongeveer 6 miljoen Londenars.

Een meer logische berekeningsformule wordt uitgewerkt in het kader van Euratom en is gesteund op de laatste gegevens van het ICRP [98], waarop een supplementaire veiligheidsfactor 30 wordt toegepast wanneer het gaat over drinkwater, dienstig voor een grote bevolkingsgroep.

Welke de toegepaste formule ook weze, de rivier wordt er als een statisch geheel aanzien terwijl, in werkelijkheid, de gestorte actieve stoffen opgenomen worden in scheikundige en adsorptiereacties en eveneens biologisch gefixeerd worden.

*a) Scheikundige verschijnselen.*

Het gestorte water heeft niet noodzakelijk dezelfde scheikundige samenstelling als het verdunnend rivierwater. Er dient dus rekening gehouden te worden met de vorming van scheikundige neerslagen, waarbij een gedeelte der radioactieve stoffen mede neergeslagen wordt.

Het behandeld effluent, dat nog een zekere radioactiviteit bevat, is meestal rijk aan fosfaat. Wanneer dit effluent gestort wordt in een rivier met hard en licht alkalisch water, wordt onoplosbaar calciumfosfaat gevormd, waarvan de dekontaminerende eigenschappen best gekend zijn. Dit neerslag wordt vervolgens afgezet in plaatsen met geringe stroomsnelheid.

*b) Physikochemische verschijnselen.*

De radioactieve stoffen kunnen in de rivier geadsorbeerd worden op de suspensiestoffen (klei, ijzeroxyde...) en eveneens op bepaalde plaatsen van de rivier afgezet.

c) Biologische verschijnselen.

Het is een bekend feit dat radioisotopen opgenomen, en eventueel geconcentreerd worden door de fauna en flora van het rivierbed. Door F. FOSTER [36] worden de volgende concentratiefactoren aangegeven voor de Columbia-rivier:

<u>Isotoop</u>	<u>Wieren</u>	<u>Larven</u>	<u>Vis</u>
P <sup>32</sup>	10 <sup>5</sup> tot 10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
Zn <sup>65</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
Cs <sup>137</sup>	10 <sup>3</sup> - 5 × 10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	5 × 10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>
Sr <sup>90</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
Na <sup>24</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>
As <sup>76</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
Sc <sup>46</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	10
Cr <sup>51</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10
Cu <sup>64</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10

Gezien deze belangrijke concentratiefactoren dient men te besluiten tot een grotere waakzaamheid wanneer de fauna en flora van een rivier druk uitgebraat worden. In elk geval is het zeker dat, waar een flora zich ontwikkelt, organische radioactieve bezinksels zullen gevormd worden; na droogte of sterke temperatuurwisselingen kunnen ze plots in het rivierwater vrijgesteld worden.

De rivier als dynamisch en levend geheel zorgt dus voor een verdunning der gestorte radioactieve stoffen, eventueel tot beneden een aanneembaar activiteitsniveau, maar is tevens onderhevig aan processen van zelfzuivering waardoor de radioactiviteit niet vernietigd wordt, maar enkel geconcentreerd in het rivierbed. Dit complex verschijnsel kan nu, naar gelang het beschouwde geval, op twee manieren geïnterpreteerd worden:

- de vorming van radioactieve bezinksels vermindert ongetwijfeld de radioactiviteit van het rivierwater. De bezinksels kunnen nochtans weer in oplossing gebracht worden ten gevolge van veranderingen der omstandigheden, o.a. sterke temperatuurschommelingen, droogte en alle andere factoren die de kolloïdale natuur van het organisch bezinksel wijzigen.

De sterke wijzigingen der omstandigheden zijn nochtans meestal een seizoen-verschijnsel en doen zich slechts eens per jaar voor. Grote droogte doet zich zelden voor zodat de "stockageperiode" in sommige gevallen voldoende kan zijn om de radioactiviteit tot een aanneembare dosis te herleiden (tabel 5).

TABEL 5.

NATUURLIJKE VEROUDERING DER RADIOISOTOPEN.

Isotoop	Procent overblijvend na stockage gedurende			M.P.C. (*) ( $\mu\text{c/ml}$ )
	1 jaar	5 jaar	10 jaar	
C <sup>14</sup>			> 99,9	$3 \times 10^{-3}$
P <sup>32</sup>	$3,2 \times 10^{-6}$	$10^{-37}$	$10^{-75}$	$2 \times 10^{-4}$
S <sup>35</sup>	6,2	$4,8 \times 10^{-5}$	$10^{-8}$	$5 \times 10^{-3}$
Ca <sup>45</sup>	25	$2,5 \times 10^{-2}$	$10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
Cr <sup>51</sup>	$6,3 \times 10^{-3}$	$10^{-19}$	$10^{-39}$	0,5
Fe <sup>59</sup>	$4 \times 10^{-1}$	$10^{-10}$	$10^{-22}$	$4 \times 10^{-3}$
Co <sup>60</sup>	-	50	26,5	$2 \times 10^{-2}$
Zn <sup>65</sup>	40	$8 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2}$
Sr <sup>89</sup>	$8 \times 10^{-1}$	$10^{-8}$	$10^{-18}$	$7 \times 10^{-5}$
Sr <sup>90</sup>	-	-	75,8	$8 \times 10^{-7}$
Y <sup>91</sup>	$8 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$10^{-17}$	0,2
Ru <sup>106</sup>	50	3,1	0,1	0,1
I <sup>131</sup>	$2,5 \times 10^{-14}$	$10^{-79}$	$10^{-136}$	$3 \times 10^{-5}$
Cs <sup>137</sup>	-	-	81	$1,5 \times 10^{-3}$
Ce <sup>144</sup>	50	$6,3 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$
U nat.	99,9	99,9	99,9	

(\*) M.P.C. = "Maximum permissible concentration".

Voor de kortlevende radioisotopen is de zelfzuivering in de rivieren dus ongetwijfeld een gunstige faktor ; na 1 jaar is hun aktiviteit reeds tot een onbeduidend niveau herleid .

- Voor langerlevende radioisotopen dient een bijkomstige veiligheidsfaktor in aanmerking genomen te worden, voornamelijk wanneer zij kunnen opgenomen worden in een biologische cyclus, b.v.  $Sr^{90}$ ,  $Ru^{106}$  ... Hierbij dient nochtans voor ogen gehouden te worden dat, bij biologische konzentratie en spreiding, de radioaktiviteit niet vermeerderd wordt maar enkel, in sommige gevallen, in een meer gekoncentreerde vorm omgezet .

De grenskonzentraties, medegedeeld door het ICRP [98], betekenen in feite de maximale radioaktiviteit, die door elk individu dagelijks of jaarlijks mag opgenomen worden, rekening houdend met een dagelijks waterverbruik van 2,15 liter per hoofd . Alhoewel het toepassen van de drinkwatertolerantiedosis op alle rivieren, ook indien zij niet als drinkwaterbron worden gebruikt, een zeer konservatieve maatregel schijnt te zijn, sluit dit nochtans de noodzakelijkheid niet uit het bodemslijk en de omgeving van deze rivieren onder kontrole te houden .

Volgens de huidige reglementering is het immers mogelijk in België dagelijks 4 curie te storten terwijl het geheel der bevolking slechts 22,5 mc per dag mag opnemen . Men moet bijgevolg de weg bepalen afgelegd door het verschil tussen beide hoeveelheden radioaktief materiaal . Dit kan gebeuren door een ernstig kontroleprogramma . Het zal slechts mogelijk zijn de kontrolemaatregelen te verminderen na een uitgebreide biologische en ekologische studie .

### 3. STORTING IN RIVIERMONDINGEN.

-----

Voor de storting in riviermondingen gelden ongeveer dezelfde overwegingen als voor de rivieren zelf, met dit verschil dat, gezien de variërende

samenstelling van het water op verschillende diepte, het scheikundig neerslaan nog veel belangrijker zal zijn.

#### 4. STORTING IN KUSTWATER.

De stortingsmogelijkheden in kustwaters werden grondig bestudeerd in de U.S.A. [97] alsook in Groot-Brittannië [33].

Wegens de, over 't algemeen, intense uitbating van de fauna en soms zeeieren, werden de toelaatbare dosissen speciaal bepaald [97] : men gaat uit van een gemiddelde visconsumptie en een experimenteel vastgestelde concentratie-faktor in de vis (tabel 6).



TABEL 6.

SAMENVATTING DER TOEGELATEN KONCENTRATIES VAN AFZONDERLIJKE RADIONUKLIDEN IN  
 DRINKWATER, EETBARE ZEEPRODUKTEN EN ZEEWATER.

Isotoop	MPC * ( $\mu\text{c} / \text{ml}$ )	Maximumdosis per week ( $\mu\text{c}$ )	PFC ** ( $\mu\text{c} / \text{g}$ )	Koncentratiefactor	PSC *** ( $\mu\text{c} / \text{ml}$ )
H <sup>3</sup>	0,2	3.000	2	---	---
C <sup>14</sup>	$3 \times 10^{-3}$	45	$3 \times 10^{-2}$	---	---
Na <sup>24</sup>	$8 \times 10^{-3}$	120	$8 \times 10^{-2}$	0,5	$1,6 \times 10^{-1}$
P <sup>32</sup>	$2 \times 10^{-4}$	3	$2 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^4$	$5 \times 10^{-8}$
S <sup>35</sup>	$5 \times 10^{-3}$	75	$5 \times 10^{-2}$	5	$1 \times 10^{-2}$
K <sup>42</sup>	$1 \times 10^{-2}$	150	$1 \times 10^{-1}$	10	$5 \times 10^{-4}$
Ca <sup>45</sup>	$5 \times 10^{-4}$	7,5	$5 \times 10^{-3}$	10	$5 \times 10^{-4}$
Cr <sup>51</sup>	$5 \times 10^{-2}$	750	$5 \times 10^{-1}$	---	---
Fe <sup>59</sup>	$4 \times 10^{-3}$	60	$4 \times 10^{-2}$	$10^4$	$4 \times 10^{-6}$
Co <sup>60</sup>	$2 \times 10^{-2}$	300	$2 \times 10^{-1}$	$10^4$ *	$2 \times 10^{-5}$
Cu <sup>64</sup>	$8 \times 10^{-2}$	1200	$8 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{-4}$
Zn <sup>65</sup>	$6 \times 10^{-2}$	900	$6 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^{-4}$
Sr <sup>90</sup>	$8 \times 10^{-7}$	0,012	$8 \times 10^{-6}$	10	$8 \times 10^{-7}$
I <sup>131</sup>	$3 \times 10^{-5}$	0,45	$3 \times 10^{-4}$	100	$3 \times 10^{-6}$
Ir <sup>192</sup>	$9 \times 10^{-4}$	13,5	$9 \times 10^{-3}$	---	---
Cs <sup>137</sup>	$1,5 \times 10^{-3}$	22,5	$1,5 \times 10^{-2}$	$50$ **	$3 \times 10^{-4}$

(\*) MPC = "Maximum permissible concentration" voor drinkwater voor een maximumverbruik van 15 liter per week.

(\*\*) PFC = "Permissible Fish concentration" voor een wekelijks gebruik van 1,5 kg vis.

(\*\*\*) PSC = "Permissible sea concentration".

De voor België vastgestelde drinkwatertolerantiedosis dekt dus zeker die van zeewater ; voor  $^{131}\text{I}$  en  $^{32}\text{P}$  zouden echter strengere restricties dienen opgelegd te worden . Volgens DUNSTER [33] is dit ook waar voor  $\text{Ru}^{106}$  . Anderzijds heeft de ondervinding van Windscale (Groot-Brittannië) bewezen dat, door storting in het kustwater, een aanzienlijke hoeveelheid radioactieve isotopen worden opgenomen door de vis, of op het strand worden afgezet . Wanneer een dergelijk feit aanneembaar is voor een verlaten kust, is dit zeker niet het geval voor de Belgische kuststreek, zodat ook de storting in de Noordzee slechts beperkte mogelijkheden biedt .

\* \* \*

Tot besluit van deze bespreking mag gewezen worden op de noodzaak, na storting, de omgeving, b.v. het rivierbed, de gewassen, de zeevis, aan een voortdurende controle te onderwerpen . Het is immers toch maar de radioactiviteit van het drinkwater, van de landbouw- en visserijprodukten alsook van de begane grond, die een werkelijk belang heeft bij de vaststelling van de stortingsmogelijkheden .

De studie van de biologische cyclus en van de concentratie- en elutieverschijnselen zijn nochtans nog niet genoeg gevorderd om in de natuur de drinkwatertolerantiedosis reeds te overschrijden .

De huidige, veilige stortingsmogelijkheden kunnen als volgt geschetst worden voor België :

- 1) Bovengrond : zeer beperkt .
- 2) Verdunning in rivieren en riviermondingen : steunend op een maximale radioactiviteit van het rivierwater van  $10^{-6}$   $\mu\text{c}/\text{ml}$ , en een totaal dagdebiet van onze rivieren van  $4.000.000 \text{ m}^3$ , bekomt men :

$$(\beta\text{-}\gamma \times 1) + (\text{Sr}^{90} \times 50) + (\alpha \times 420) + \text{Ra} \times 2.500 \leq 4 \text{ curie}$$

- 3) Storting in zee : voorlopig niet te bepalen .

### Hoofdstuk III.

#### AFVALWATERPROBLEEM EN STORTINGSMOGELIJKHEDEN.

Rekening houdend met een dagelijkse stortingsmogelijkheid van 4 curie, d.w.z. 1460 curie per jaar, en een jaarlijkse effluentenproduktie (tabel 3) van :

$$93 \times 10^3 + 4.510 \times 50 + 6 \times 420 + 4050 + 48 \times 50 + 0,6 \times 420 + 328,6 + 13,6 \times 50 + 1,1 \times 420 = 328.192 \text{ curie}$$

dient men de effluenten te behandelen met een minimale dekontaminatiefactor van :

$$\frac{328.192}{1460} = 293 .$$

De vereiste totale dekontaminatiefactor veronderstelt een ideale verdeling der kernenergiebedrijven over het Schelde- en Maasbekken en ook dat de beide rivieren nog geen enkele radioactiviteit bevatten aan de Belgische grens.

Er dient dus gezocht te worden naar economische behandelingsmethoden.

Ze dienen een totale dekontaminatiefactor te verzekeren van ongeveer 1000, om rekening te houden met het mogelijk verschil tussen de laboratoriumresultaten en de werkelijke dekontaminatie alsook om het afvalwater te kunnen behandelen van grotere industriegroepen, die, wegens hun minder gunstige ligging, hun afvalwater in kleinere rivieren storten.

De studie van het behandelingsprobleem wordt aangevat in Deel II.

## DEEL II.

### DE TECHNIEK DER BEHANDELING VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN.

#### INLEIDING.

Bij de bespreking der technieken voor de behandeling van radioactieve effluenten dient men een onderscheid te maken naar gelang het activiteitsniveau en de scheikundige samenstelling van het effluent ; deze factoren kunnen de vereiste dekontaminatiefactor bepalen maar ook de dekontaminatiemogelijkheden beperken . Ook met het dagelijks te behandelen vloeistofdebiet, de nabijheid van mogelijke stockagecentra, zal, om economische redenen rekening worden gehouden .

Eenvoudigheidshalve zullen wij nochtans in de technisch-wetenschappelijke besprekingen enkel de methodes op zichzelf behandelen .

## Hoofdstuk I.

### SCHEIKUNDIGE BEHANDELINGSMETODES.

Steunend op de scheikundige eigenschappen der radioisotopen (\*) kunnen, in de meeste gevallen, neerslagreacties uitgewerkt of aangepast worden, waardoor het mogelijk is de radioactieve effluenten geheel of gedeeltelijk te dekontamineren.

Nochtans, gezien de radioisotopen meestal voorkomen in een zeer kleine concentratie wordt de waarde van het oplosbaarheidsprodukt van de verbinding, die men tracht neer te slaan, dikwijls niet bereikt.

Daaraan kan verholpen worden door toevoeging van :

- inactieve zouten van de betrokken radioisotoop ; alhoewel deze werkwijze in bepaalde gevallen enig nut kan opleveren, leidt zij over het algemeen tot te hoge uitbatingskosten b.v. bij het neerslaan van  $Cs^{137}$  (na toevoeging van inactief  $CsNO_3$ ) of van  $Sr^{90}$  (na toevoeging van inactief  $Sr(NO_3)_2$ ) ; daarenboven wordt een dergelijke methode ondenkbaar, wanneer een mengsel van radioisotopen dient verwijderd te worden ;
- inactieve zouten, waarvan de ionen analoge scheikundige eigenschappen vertonen met de te verwijderen radioisotoop kunnen eveneens toegevoegd worden, b.v.  $Ca^{++}$  voor de verwijdering van  $Sr^{90}$  of  $Fe^{+++}$  voor de verwijdering van  $Ce^{144}$ .

---

(\*) De scheikundige concentratie der radioactieve stoffen is meestal te verwaarlozen, zelfs bij zeer hoge specifieke radioactiviteit. Daarom zullen wij de stoffen voorstellen door het symbool van de betrokken radioisotoop (b.v.  $Cs^{137}$ ,  $Sr^{90}$ ,  $Ru^{106}$ ) en niet door de formule van het zout of van het ion.

Er dient nochtans verder vermeld te worden dat de meeste scheikundige neerslagen ionenwisselende of adsorptieëigenschappen bezitten waardoor, bij hun vorming, soms een aanzienlijke hoeveelheid verschillende radioisotopen coprecipiteren. Zo stelt men vast dat een bepaald procent van het éénwaardige  $\text{Cs}^{137}$  vastgelegd wordt op een  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -neerslag, en zelfs op  $\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_3$ .

Hierna volgt nu een systematische beschrijving der voornaamste scheikundige zuiveringsmethodes :

## I. DE CALCIUMPHOSPHAATMETODE.

De toevoeging van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  aan radioactief calciumhoudend water is een der oudste en meest toegepaste methodes voor de dekontaminatie van radioactieve effluënten [16] [6].

### 1.1. Mechanisme der reactie.

Bij pH hoger dan 7 worden secundaire en tertiaire calciumphosfaatverbindingen gevormd, waarbij, door coprecipitatie of adsorptie een groot aantal radioisotopen verwijderd worden. De scheikundige verwantschap tussen  $\text{Ca}^{++}$  en  $\text{Sr}^{++}$  brengt ons ertoe de neerslagmethode, steunend op het gebruik van calciumphosfaat, als meest karakteristiek te beschouwen voor de verwijdering van  $\text{Sr}^{89}$  en  $\text{Sr}^{90}$ . Samen met het strontium worden nochtans een groot aantal radioisotopen neergeslagen waarvan de fosphaten meer of minder oplosbaar zijn of die, zonder enige scheikundige reactie, aan het gevormde neerslag geadsorbeerd worden.

### 1.2. De verwijdering van $\text{Sr}^{90}$ .

Volgens LAUDERDALE [61] hangt de verwijdering van  $\text{Sr}^{90}$  zeer nauw samen met de totale verwijdering van het  $\text{Ca}^{++}$  uit het water. De reactie dient

bijgevolg uitgevoerd te worden in aanwezigheid van een overmaat  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en bij hoge pH-waarde (diag. 1 en diag. 2).

Gezien het groot belang van deze methode hebben wij ze getoetst op kleine en grote volumina afvalwater dat fissieprodukten inhoudt en waarin het  $\text{Sr}^{90}$  ongeveer 5 % der totale radioactiviteit veroorzaakt.

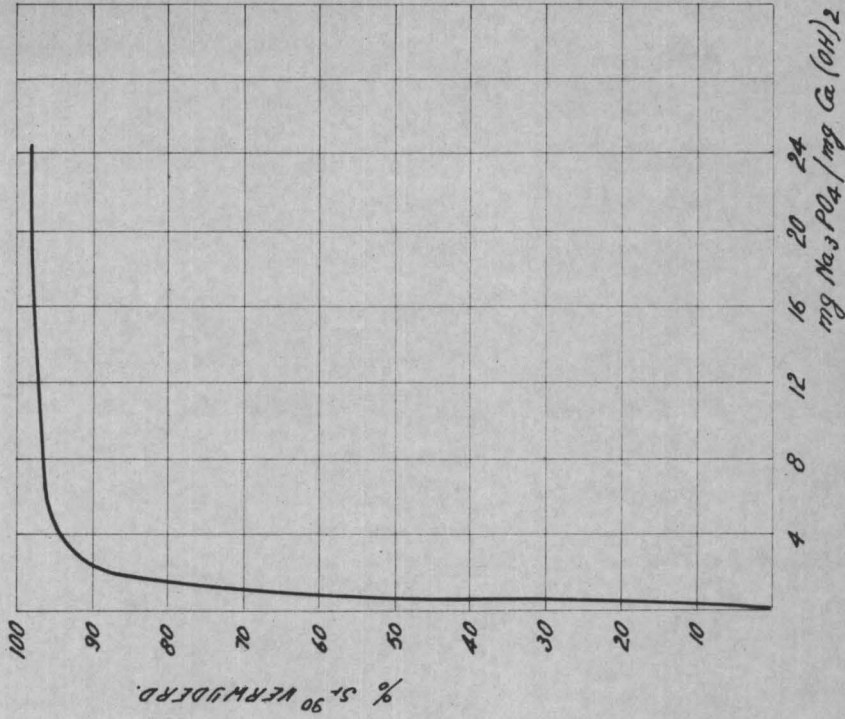
De resultaten van deze proeven worden weergegeven in tabel 7.

TABEL 7.

VERWIJDERING VAN  $\text{Sr}^{90}$  EN GEMENGDE FISSIEPRODUKTEN (\*) UIT AFVALWATER BIJ MIDDEL VAN DE CALCIUMPHOSPHAATMETODE.

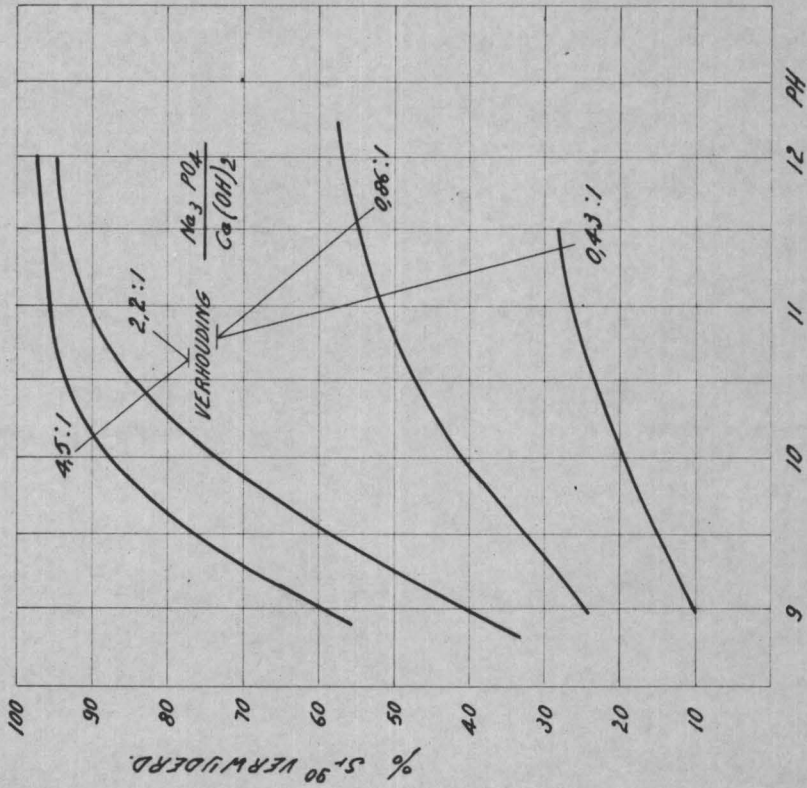
Proef nr.	$\text{Sr}^{90}$ (mc) vóór de behandeling	Volume behandeld water ( $\text{m}^3$ )	Procentuele verwijdering van		
			$\text{Sr}^{90}$	$\alpha$ -stralende elementen	$(\beta-\gamma)$ -stralende elementen
1	0,50	750	93,4		
2	0,70	750	95,8		
3	1,30	1.050	95,9		
4	2,26	1.350	95,6		
5	1,09	1.050	94,4		
6	2,87	1.500	96,1		
7	13,7	1.350	98,2	99,5	85,6
8	23,2	1.200	97,9	99,2	87,9
9	31,6	1.650	94,1	99,7	87,9

(\*) De oplossing van gemengde fissieprodukten is afkomstig van de zuivering van bestraald natuurlijk uranium, na een afkoelingsperiode van ongeveer 10 jaar.



diag. 2

VERWYDERING VAN  $Sr^{90}$   
 INVLOED VAN DE VERHOUDING  $\frac{Na_3PO_4}{Ca(OH)_2}$   
 BIJ PH 7,163.



diag. 1.

VERWYDERING VAN  $Sr^{90}$   
 INVLOED VAN DE PH. BIJ VERSCHILLENDE  
 VERHOUDING  $\frac{Na_3PO_4}{Ca(OH)_2}$



Deze proeven werden uitgevoerd bij pH = 11,3 en een natriumphosfaat/calciumhydroxyde verhouding van 2,3.

De verwijdering van Sr<sup>90</sup>, bekomen tijdens onze eigen experimentele proeven stemt overeen met deze door LAUDERDALE aangegeven.

### 1.3. De verwijdering van andere ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende radioisotopen.

Onze bevindingen, medegedeeld in tabel 7, wijzen eveneens op een aanzienlijke verwijdering van andere radioactieve stoffen.

Een afzonderlijk onderzoek op de verwijdering van Ru<sup>106</sup> heeft een dekontaminatie opgeleverd van ongeveer 73 % [28]. Voor dit laatste geval nochtans blijken de resultaten sterk af te hangen van de oxydatiegraad van het element. Dit geval wordt later besproken. Door MORTON [70] worden nog enkele resultaten medegedeeld in tabel 8.

TABEL 8.

#### VERWIJDERING VAN VERSCHILLENDE RADIOELEMENTEN BIJ MIDDEL VAN DE CALCIUMPHOSPHAATMETODE.

Koncentratie PO <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	Procentuele verwijdering van							
	Ce	Sb	Cs	Sr	W	Y	Zn	Zr.-Nb
50 dpm	99	--	99	25 - 75	0-25	99	99	
100 dpm	--	75-90	99	25 - 75	0-25	99	--	99

### 1.4. De verwijdering van $\alpha$ -stralende elementen.

Gezien het algemeen belang der fosfaatmethode voor de verwijdering der ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende elementen en de grote veiligheidsfactoren toe te passen op de  $\alpha$ -stralende elementen, hebben wij de verwijdering van uranium eveneens bestudeerd.

In een eerste reeks proeven hebben wij daartoe aan eenzelfde hoeveelheid uranyl-nitratoplossing stijgende hoeveelheden natriumphosfaat toegevoegd bij konstante pH-waarde (tabel 9).

TABEL 9.

INVLOED VAN DE KONCENTRATIE VAN  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  BIJ DE VERWIJDERING VAN URANYLNITRAAT

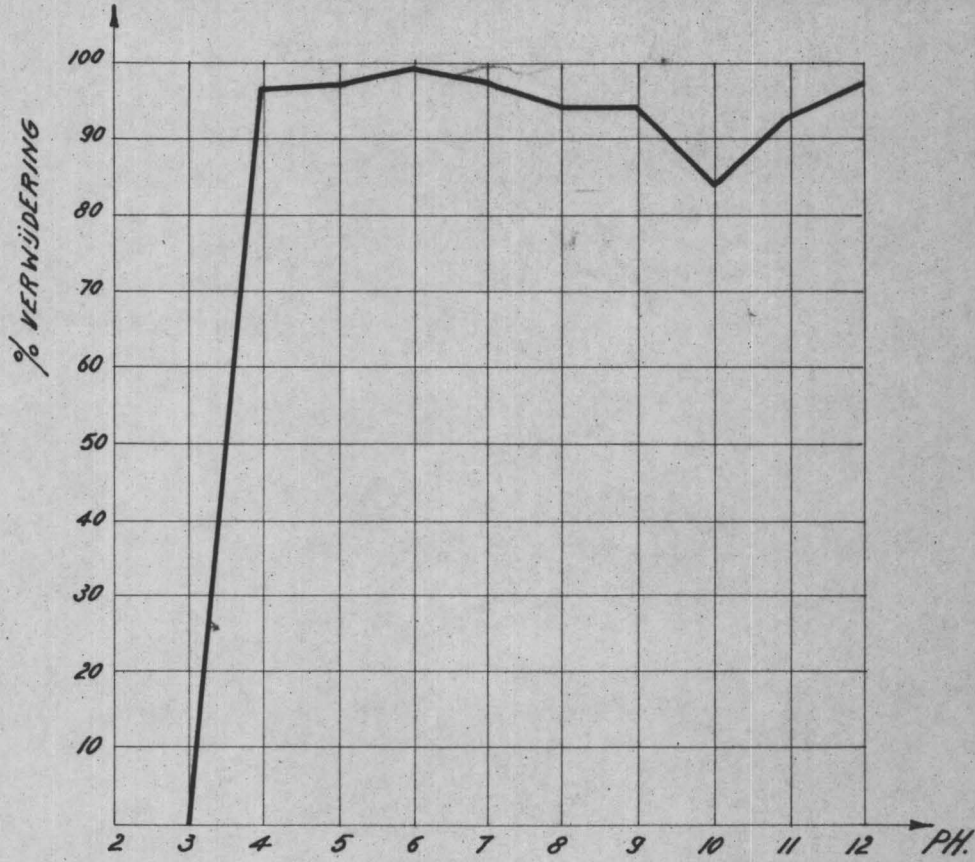
BIJ pH = 6.

Koncentratie $\text{U}^{\text{VI}}$ ppm	$\text{Na}_3\text{PO}_4$ toegevoegd ppm	Overblijvend $\text{U}^{\text{VI}}$ ppm	Procentuele dekontaminatie
100	20	30	70
100	40	30	70
100	60	16	84
100	70	8	92
100	80	1,5	98,5
100	90	2	98
100	100	2	98
100	200	4	96

De stoechiometrische hoeveelheid  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , nodig voor de vorming van het neerslag van uranylphosfaat ( $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ), bedraagt 66 dpm. Uit tabel 9 kan men dus besluiten dat, voor optimale resultaten, een kleine overmaat vereist is.

Wij hebben de invloed van de pH verder nagegaan : aan een uranyl-nitratoplossing werd eenzelfde concentratie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  toegevoegd bij verschillende pH-waarden (tabel 10) (diag. 3).

INVLOED VAN DE pH. OP DE VERWIJDERING VAN  
URANIUM BIJ MIDDEL VAN NATRIUM PHOSPHAAT.



diag. 3.

De proefvoorwaarden waren hierbij : een uranyl-nitratoplossing (100 dpm  $U^{VI}$ ) in leidingwater, waaraan  $Na_3PO_4$  werd toegevoegd in een konstante concentratie van 80 dpm. De pH was dus de enige variërende faktor.

TABEL 10.

-----  
INVLOED VAN DE pH OP DE VERWIJDERING VAN  $U^{VI}$  BIJ MIDDEL VAN  $Na_3PO_4$ .  
-----

pH	Overblijvend $U^{VI}$ (ppm)	Procentuele dekontaminatie.
2	100	0
3	100	0
4	3,5	96,5
5	3	97
6	1	99
7	3	97
8	6	94
9	6	94
10	16	84
11	7	93
12	3	97

Een neutrale pH-waarde levert blijkbaar de beste resultaten. De verwijdering van strontium uit het afvalwater vereist echter een pH-waarde van minstens 11. Om deze reden werd, bij toepassing van de methode op grote schaal, eerst het  $Na_3PO_4$  aan het water toegevoegd waarna, door toevoeging van NaOH in verschillende trappen, de pH geleidelijk werd opgevoerd.

In deze omstandigheden hebben wij een procentuele verwijdering der  $\alpha$ -stralende zouten vastgesteld begrepen tussen 98 en 99,5 %.

## 2. DE FERROHYDROXYDE METODE.

### 2.1. Mechanisme der reactie.

Aan zwak alkalisch water wordt een oplossing van  $\text{FeSO}_4$  toegevoegd, waardoor een neerslag van  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gevormd wordt. De dekontaminerende werking van dit neerslag berust blijkbaar op adsorptie. Het gevormde  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  biedt tevens interessante mogelijkheden omwille van zijn reducerende eigenschappen.

### 2.2. Verwijdering van gemengde ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende elementen.

De verwijdering van gemengde ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende elementen door toevoeging van  $\text{FeSO}_4$  werd eveneens door MORTON [70] bestudeerd; zie tabel II.

TABEL II.

#### VERWIJDERING VAN VERSCHILLENDE RADIOELEMENTEN BIJ MIDDEL VAN DE FERROSULFAATMETHODE.

Koncentratie van $\text{FeSO}_4$	Procentuele verwijdering van				
	Ba-La	Sc	Sr	Y	W
250 dpm	25-75	90-95	0-25	75-90	25-75
500 dpm	25-75	95-99	25-75	95-99	25-75
1500 dpm	25-75	95-99	25-75	95-99	25-75

De bekomen resultaten zijn in elk geval merkkelijk minder gunstig dan voor de calciumfosfaatmethode. Zoals later zal aangetoond worden biedt de ferrosulfaatmethode ook enkele praktische moeilijkheden.

### 2.3. Verwijdering van $\text{Ru}^{106}$ [28].

$\text{Ru}^{106}$ , aanwezig bij het in oplossing brengen van geïrradieerd uranium in gekoncentreerd salpeterzuur, komt voor onder vorm van oplosbare, polyvalente

komplexen [35], die in alkalisch midden niet neergeslagen kunnen worden. Daarenboven wordt ook het in de handel verkrijgbare trivalent ruthenium in neutraal of licht zuur midden geleidelijk omgezet in het vierwaardig ion, dat in alkalisch midden oplosbaar is ; deze laatste omzetting valt echter moeilijk kwantitatief te meten hetgeen aanzienlijk het onderzoek naar de verwijderingsmethodes voor ruthenium stoort [68].

Wij hebben ondervonden dat zuiver, driewaardig ruthenium in zwak alkalisch midden volledig neergeslagen kan worden, zodat in elk geval voor een goede verwijderingsmethode een reducerend midden vereist is.

Gezien het groot belang van Ru<sup>106</sup> als fissieprodukt en de vluchtigheid ervan, hebben wij het nodig geoordeeld dit geval van dichterbij te bestuderen. Wij hebben daartoe eerst enkele gekende methodes beproefd. De resultaten van deze bevindingen zijn weergegeven in tabel 12.

TABEL 12.

VERWIJDERING VAN Ru<sup>106</sup> BIJ MIDDEL VAN SCHEIKUNDIGE METODEDES.

<u>Reagentia</u>	<u>Koncentraties in dpm</u>	<u>Procentuele verwijdering van Ru<sup>106</sup></u>
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> CaO	200 100	72,6
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	98,3
FeCl <sub>3</sub>	250	97,2
FeSO <sub>4</sub>	250	99,6

Bij het beschouwen van de resultaten blijkt dat toevoeging van ferrosulfaat de beste resultaten oplevert. Wij hebben kunnen aantonen dat de oorzaak hiervan ligt in de reducerende eigenschappen van het ferro-ion dank zij een reeks proeven, parallel uitgevoerd met equivalente hoeveelheden ferrichloride en ferrosulfaat (tabel 13).

TABEL 13.

INVLOED DER KONCENTRATIE EN DE OXYDATIEGRAAD VAN HET IJZERION OP DE VERWIJDERING  
VAN RUTHENIUM.

dpm Fe	Procentuele verwijdering van Ru <sup>106</sup>	
	Fe <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>
10	94,7	94,8
20	94,8	97,8
50	96	99,3
100	97,2	99,6

Zoals vroeger reeds gemeld, komt het ruthenium der "reprocessing"-effluenten meestal voor in hogere oxydatievormen [35]. Wij hebben getracht deze oxydatie alsook de natuurlijke veroudering na te bootsen door behandeling, in één reeks proeven met sterk HNO<sub>3</sub> en met NaOH en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in een andere reeks. De ferrosulfaatmethode werd opnieuw vergeleken met de andere technieken. Onze bevindingen zijn weergegeven in tabel 14.

TABEL 14.

VERWIJDERING VAN GEOXYDEERD RUTHENIUM.

<u>Voorbehandeling der oplossing.</u>	<u>Behandeling</u>	<u>Procentuele ver- wijdering.</u>
HNO <sub>3</sub>	200 dpm FeSO <sub>4</sub>	90
	FeCl <sub>3</sub> (equivalent met 200 dpm FeSO <sub>4</sub> )	67
	100 dpm CaO + 200 dpm Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	52
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH	200 dpm FeSO <sub>4</sub>	80
	FeCl <sub>3</sub> (equivalent met 200 dpm FeSO <sub>4</sub> )	41
	100 dpm CaO + 200 dpm Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	28

Tijdens de proeven op industriële schaal hebben wij bepaalde moeilijkheden ondervonden wegens het slecht bezinken van het gevormde ijzerhydroxyde. Het blijkt immers dat, door gedeeltelijke oxydatie aan de lucht, de toevoeging van FeSO<sub>4</sub> aanleiding geeft tot de vorming van een mengsel van Fe(OH)<sub>2</sub> en Fe(OH)<sub>3</sub>. Wij hebben vastgesteld dat Fe(OH)<sub>2</sub> best bezinkt bij pH=9, Fe(OH)<sub>3</sub> tussen pH-waarde van 4 tot 6 ; het wordt derhalve moeilijk al het ijzerhydroxyde en de ingesloten of geadsorbeerde radioactieve stoffen in één stap door statische bezinking te verwijderen. Om aan dit bezwaar te verhelpen, voegden wij in de praktische flokkulatieproeven kleine hoeveelheden bisulfiet toe waardoor al het ijzer onder tweewaardige vorm neerslaat.

De ferrohxydemetode komt dus in aanmerking voor de zuivering van afvalwater, besmet met Ru<sup>106</sup> en na toevoeging van een sterke reductor. Nochtans, gezien de geringe specificiteit voor andere radioisotopen, waaronder voornamelijk radiostrontium, wordt zij niet algemeen toegepast.



### 3. DE FERRI- EN ALUMINIUMHYDROXYDEMETODES .

---

Deze methodes, veel gebruikt bij de zuivering van drinkwater en gewone afvalwaters, worden als dusdanig slechts weinig toegepast voor radioactieve afvalwaters ; hun dekontaminerend vermogen werd echter bestudeerd voor gevallen van accidentele besmetting van drinkwaterbronnen [2] .

Ferrihydroxyde vertoont daarenboven nog een bepaalde betekenis in twee gevallen :

- na de uitvoering van de methode blijven steeds voldoende ferri-ionen of kolloïdaal ferrihydroxyde in oplossing over om de uitvlokking te versnellen bij een later gebruik van calciumfosfaat [79] ,
- ferrihydroxyde wordt ook aangewend voor de uitvlokking van zeer fijne radioactieve neerslagen uit het afvalwater (zie verder), alsook voor de verwijdering van bepaalde  $\alpha$ -stralende zouten [68] .

### 4. DE KOPERFERROCYANIDEPRECIPITATIE VOOR DE VERWIJDERING VAN Cs<sup>137</sup>.

---

Door STRAUB [57] worden CuSO<sub>4</sub> en K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> aangegeven als kenmerkende reagentia voor de verwijdering van Cs<sup>137</sup> uit sterk zure oplossingen van fissieproducten waarin Cs<sup>137</sup> kan voorkomen in concentraties van 30 dpm .

Hierbij zou een mengzout gevormd worden, vermoedelijk volgens de volgende reactie :  $2 \text{Cs}^+ + 3 \text{Cu} + 2 \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{CuCs}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 8 \text{K}^+$  .

Wij hebben getracht [27] de bruikbaarheid dezer methode uit te breiden over een uitgestrekt pH-gebied en de minimale concentraties van reagentia te bepalen ; hierbij werd bedacht in economische voorwaarden zeer kleine activiteiten, toe te schrijven aan Cs<sup>137</sup>, uit het water te kunnen verwijderen . Tevens hebben wij de invloed nagegaan van vreemde ionen op het rendement der methode . De resultaten van onze bevindingen worden beschreven onder 4.1, 4.2 en 4.3 .

4.1. Invloed van de concentratie der reagentia.

De oorspronkelijke methode van STRAUB [57] voorziet een zeer grote overmaat  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  - ionen ten overstaan van het  $\text{Cu}^{++}$ .

Door toepassing van deze werkwijze hebben wij de hieronder vermelde resultaten behaald ; in het raam van onze proeven werd tevens de totale hoeveelheid reagentia gradueel verminderd (tabel 15) : wij voerden ze uit op gedestilleerd water, aangezuurd met  $\text{HNO}_3$  tot  $\text{pH} = 1$  en besmet met  $\text{Cs}^{137}$  ; het gevormde neerslag werd na 15 minuten afgefiltreerd .

TABEL 15.

INVLOED DER KONCENTRATIE DER REAGENTIA OP DE VERWIJDERING VAN  $\text{Cs}^{137}$ , BIJ EEN KONSTANTE VERHOUDING  $\text{Cu}^{++} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , MET OVERMAAT  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

Hoeveelheden reagentia		Procentuele dekontaminatie
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (in dpm)	$\text{Cu}^{++}$ (in dpm)	
1500	500	98,6
		97,9
1200	400	98,6
		98,1
800	260	92,-
		97,-
600	200	92,8
		97,1
300	100	97,4
		91,8

Enkele steekproeven wezen er nochtans op dat een hogere  $\text{Cu}^{++}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  verhouding een gunstige invloed uitoefent op de vorming en de filtreerbaarheid van het neerslag. Ten slotte hebben wij vastgesteld dat de reactie veel verder doorgaat wanneer de neerslagvorming bij een hogere pH geschiedt en bij toevoeging van equivalente hoeveelheden der reagentia (tabel 16): de proeven, waarvan de uitslagen aangegeven zijn, werden uitgevoerd op een waterige oplossing van  $\text{Cs}^{137} \text{NO}_3$ ; het gevormd neerslag werd na 15 minuten afgefiltreerd.

TABEL 16.

INVLOED DER KONCENTRATIE DER REAGENTIA OP DE VERWIJDERING VAN  $\text{Cs}^{137}$  BIJ NEUTRALE  
 pH EN EQUIVALENTE HOEVEELHEDEN  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  EN  $\text{Cu}^{++}$

Hoeveelheden reagentia		Procentuele dekontaminatie	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (in dpm)	$\text{Cu}^{++}$ (in dpm)		
300	178	99,3	99,4
200	118	99,9	99,8
100	59	99,9	99,7
50	29	99,6	99,6
40	23,6	99,7	99,3
30	17,8	99,7	99,5
20	11	< 10	< 10

De dekontaminatiefactor varieert tussen 500 en 1000 en blijkt onafhankelijk te zijn van de hoeveelheid reagens; deze factor zou in de beschreven proefomstandigheden, slechts bepaald worden door de vorming van het neerslag zelf.

Om na te gaan of een overmaat  $\text{Cu}^{++}$  de vorming van het  $\text{Cs}^{137}$  -houdend neerslag zou beletten of het  $\text{Cs}^{137}$  uit zijn verbinding zou verdrijven, hebben wij, de andere proefomstandigheden gelijk houdend, de hoeveelheid  $\text{Cu}^{++}$  opgevoerd tot een verhouding  $\text{Cu}^{++} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  van 1,5 (tabel 17).

TABEL 17.

INVLOED VAN EEN OVERMAAT  $\text{Cu}^{++}$  OP DE VERWIJDERING VAN  $\text{Cs}^{137}$  BIJ MIDDEL VAN  $\text{CuSO}_4$   
 EN  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Verhouding $[\text{Cu}^{++}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,1$			Verhouding $[\text{Cu}^{++}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,5$		
Hoeveelheden reagentia		Procentuele dekontaminatie	Hoeveelheden reagentia		Procentuele dekontaminatie
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (in dpm)	$\text{Cu}^{++}$ (in dpm)		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (in dpm)	$\text{Cu}^{++}$ (in dpm)	
40	26	99,4	40	35,4	99,1
		99,3			98,8
30	19,5	99,6	30	26,5	99,4
		99,0			99,4
20	13	98,8	20	13,7	98,6
		98,8			98,6

Bij de beschouwing van deze drie reeksen proeven blijkt dat  $\text{Cs}^{137}$  kwantitatief uit het water te verwijderen is door coprecipitatie met  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Daarenboven stelden wij vast dat de minimumhoeveelheid aan reagentia slechts bepaald wordt door de neerslagvorming en dat dit proces bevorderd wordt door een hogere concentratie  $\text{Cu}^{++}$ .

Daaruit menen wij te mogen besluiten dat de dekontaminatie voldoende snel geschiedt, slechts zeer kleine hoeveelheden reagentia vereist en dus in de praktijk toepasselijk is.

4.2. Verwijdering van  $Cs^{137}$  uit laboratoriumafvalwater.

Wij hebben de invloed nagegaan van scheikundige en biologische verontreinigingen op de verwijdering van  $Cs^{137}$ ; daartoe werd bij een eerste reeks proeven aan inactief laboratorium- en sanitair afvalwater een gekende hoeveelheid  $Cs^{137}$  toegevoegd en de verkregen oplossing behandeld bij verschillende pH-waarden (zie tabel 18). De hoeveelheden  $CuSO_4$  en  $K_4Fe(CN)_6$  bedroegen hierbij 72 dpm  $CuSO_4$  5 aq en 60 dpm  $K_4Fe(CN)_6$  3 aq d.w.z. equivalente hoeveelheden reagentia.

TABEL 18.

INVLOED VAN DE pH OP DE VERWIJDERING VAN  $Cs^{137}$  UIT LABORATORIUMAFVALWATER.

pH	Procentuele verwijdering
4	98,7
6	99,4
8	97,4
9	97,0
10	94,2

Ook werden bij pH=6 en pH=10 stijgende hoeveelheden  $CuSO_4$  aangewend voor oplossingen bevattend 60 dpm  $K_4Fe(CN)_6$  3 aq (zie tabel 19).

TABEL 19.

INVLOED VAN DE OVERMAAT  $CuSO_4$  EN DE pH OP DE VERWIJDERING VAN  $Cs^{137}$  UIT AFVALWATER

Toegevoegde hoeveelheid $CuSO_4$ . 5 aq (in dpm)	Procentuele verwijdering	
	pH = 6	pH = 10
72	99,4	94,2
120	98,0	97,5
160	98,1	97,2
220	99,0	99,0

Deze twee reeksen proeven tonen aan dat, alhoewel een hogere pH storend werkt op de dekontaminatie, deze storing in grote mate kan opgeheven worden door het toevoegen van een overmaat  $\text{CuSO}_4$ , die trouwens de uitvloeking aanzienlijk bevordert.

De vastgestelde toepassingsmogelijkheid der koperferrocyanidemethode bij hogere pH-waarden is in rechtstreekse tegenstelling met de beweringen van BURNS en STEDWELL [14]. Volgens deze auteurs zou de methode haar bruikbaarheid verliezen vanaf  $\text{pH} = 8$ ; zij hebben echter de invloed van een overmaat reagens niet nagegaan.

#### 4.3. Praktische toepassing der koperferrocyanidemethode.

De koperferrocyanidemethode vereist het inacht nemen van bepaalde praktische maatregelen ; het gevormde neerslag bezinkt immers uiterst langzaam. Doch zoals de proeven het ons leerden kan het bezinken worden versneld indien  $\text{FeCl}_3$ , b.v. bij  $\text{pH} = 6$ , wordt toegevoegd.

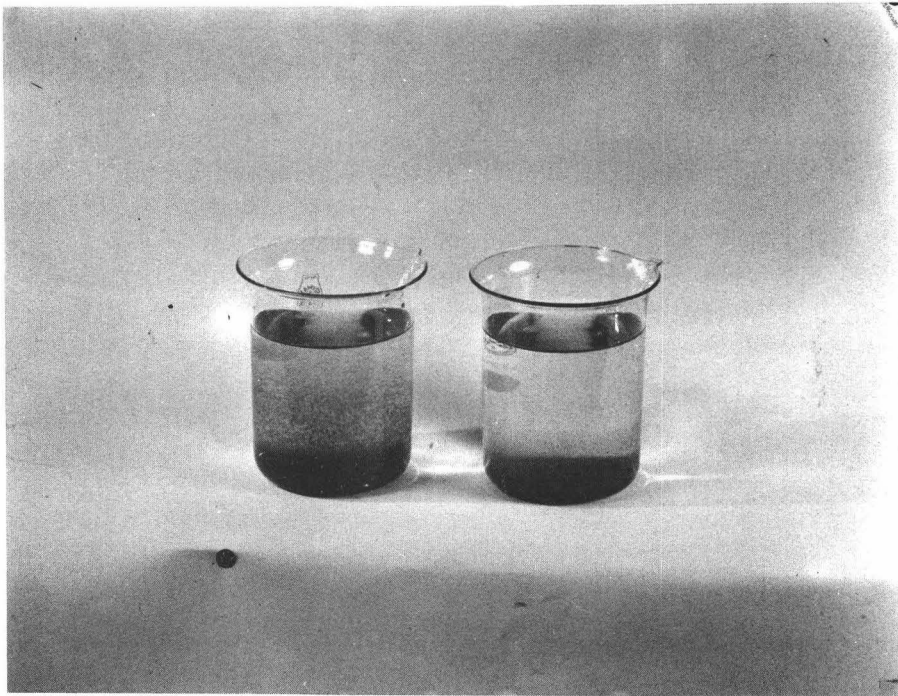
Naast een mogelijke verwijdering van bepaalde driewaardige radioisotopen, vlokt in die voorwaarden het neerslag van ferrocyanide volledig uit (zie fig. 2) ; een gedeeltelijke wederoplossing van het neerslag van  $\text{Cs}^{137}$  - zouten werd daarbij niet vastgesteld.

#### 5. ANDERE SCHEIKUNDIGE METODES.

Nog talrijke andere scheikundige methodes worden toegepast, zoals :

##### 5.1. De calciumcarbonaatprecipitatie.

Door herhaalde toevoeging van  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  worden, volgens MAC CAULEY [66] [24], de aanwezige strontiumzouten nagenoeg volledig neergeslagen. Deze methode werd uitgewerkt en op industriële schaal toegepast te Oak Ridge.



zonder  $\text{FeCl}_3$

met  $\text{FeCl}_3$

FIG. 2  
-----

BEZINKING VAN HET GEVORMDE  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Door COWSER [23] worden volgende gemiddelde resultaten medegedeeld voor een periode van september 1957 tot juni 1958 :

zouten van :	procentuele verwijdering
gewone ( $\beta$ - $\gamma$ ) - isotopen	66
Sr <sup>89+90</sup>	80
zeldzame aarden	82
Cs <sup>137</sup>	18
Co <sup>60</sup>	64
Ru <sup>106</sup>	46

5.2. De bariumchloridetoevoeging voor de verwijdering van radioactief sulfaat.

Volgens eigen bevindingen wordt radioactief zwavel soms in grote hoeveelheden in de reaktoreffluenten aangetroffen onder vorm van  $S^{*}O_4^{=}$ . Het kan er bijgevolg uit neergeslagen worden bij middel van  $BaCl_2$ .

Wij hebben deze werkwijze uitgewerkt en herhaaldelijk toegepast, zelfs op industriële schaal. De waarde der bekomen resultaten hangt af van de factoren, die het neerslaan van  $BaSO_4$  beïnvloeden, nl. de overmaat reagens en de reactieduur (minimum 6 uur).

5.3. Enkele methodes werden aangehaald door KRIEGER en STRAUB [57] voor de verwijdering van Sr-ionen door neerslaan met bariumsulfaat, van zirkonium- en niobiumverbindingen bij middel van zirkonylphosphaat, en van zeldzame aarden bij middel van cesiumoxalaat.

5.4. De toevoeging van metaalpoeder en klei [58].

Deze methodes vormen de overgang tussen de methodes steunend op scheikundige- en op adsorptieprocessen ; zij worden hieronder aangegeven aangezien zij in feite nog berusten op de toevoeging van een reagens aan het water.



De literatuur vermeldt gegevens voor de verwijdering uit zuiver water (tabel 20) :

TABEL 20.

-----  
 VERWIJDERING VAN RADIOAKTIEVE ZOUTEN BIJ MIDDEL VAN KLEI OF IJZERPOEDER  
 -----

Zouten van het element	Werkwijze I		Werkwijze II	
	pH	Procentuele verwijdering	pH	Procentuele verwijdering
Ru <sup>106</sup> , Rh <sup>106</sup>	8,2	98,9	5,2	60
Y <sup>91</sup>	8	98		
Cs <sup>137</sup> , Ba <sup>137</sup>	8	8,6		
Ce <sup>144</sup>	7,4	99,9	8	99,8
P <sup>32</sup>	8,1	99,8		
I <sup>131</sup>	8,2	52	7,5	5
Ba <sup>140</sup> , La <sup>140</sup>	8,2	93,6	7,8	92,0
Zr <sup>95</sup> , Nb <sup>95</sup>	8,2	92,2		

De werkwijze I voorziet volgende proefvoorwaarden : 1 g pyrogeen ijzer, wordt toegevoegd aan 1 liter gekontamineerd water. Er wordt gedurende 90 min gemengd en daarna afgefiltreerd.

Bij de werkwijze II wordt 2 g kleipoeder gedurende 90 min gemengd met het gekontamineerd water, waarna de kleisuspensie afgefiltreerd wordt.

De resultaten blijken bevredigend maar het onderzoek werd niet ver genoeg doorgevoerd. Gezien de relatief hoge kostprijs van het pyrogeen ijzer zou de methode (werkwijze I) slechts kunnen aangewend worden voor de behandeling van kleine volumina effluenten, maar niet geschikt zijn voor algemeen gebruik.

Wel dient er hier vermeld te worden dat men er te Karlsruhe [99] schijnt in geslaagd te zijn door injectie van ijzerkrollen in een reaktievat interessante dekontaminatieresultaten te bekomen.

#### 5.5. Gebruik van Silikagel.

Door MILONE [69] werd een studie van de dekontaminatiemogelijkheden uitgevoerd door vorming van silikagel in het radioactief effluent, ten koste van een toevoeging van natriumsilikaat.

In de meest geschikte omstandigheden is MILONE erin gelukt tot 95 % van het  $Cs^{137}$  en  $Sr^{90}$  neer te slaan.

De reeks mogelijkheden kan verder uitgebreid worden.

Nochtans leert de ervaring hieromtrent dat het in de praktijk aan te raden is het aantal toegepaste methodes te beperken en bij voorkeur slechts enkele algemene werkwijzen aan te wenden. Een zeer groot gedeelte der gemengde radioisotopen wordt b.v. verwijderd door de  $Ca_3(PO_4)_2$ -methode.

Wel is het interessant te vermelden dat zelfs zeer kostelijke reagentia, zoals  $AgNO_3$ , kunnen gebruikt worden, maar dan in zeer geringe concentraties. Het valt immers gemakkelijk te berekenen welke concentratie aan  $AgNO_3$  dient toegevoegd te worden om een praktisch volledige verwijdering van  $I^*$  te bekomen, zelfs in aanwezigheid van chloriden.

#### 6. INTERFERENTIE VAN KOMPLEXERENDE VERBINDINGEN OP DE SCHEIKUNDIGE BEHANDELING.

Komplexerende verbindingen, b.v. E.D.T.A. (\*) worden veel gebruikt voor de dekontaminatie van vaste materialen [18] [83]. Het E.D.T.A. levert daarbij

---

(\*) Ethylene diamine tetra-acetic acid.

uitstekende resultaten maar, gezien zijn sterk complexerende eigenschappen in een breed pH-gebied, is het moeilijk het daarbij voortgebrachte afvalwater te zuiveren door precipitatie.

Gezien het groot belang van dit probleem hebben wij getracht het proefondervindelijk na te gaan en de middelen te zoeken om de nadelige werking van E.D.T.A. geheel of gedeeltelijk op te heffen.

Wij hebben in eerste plaats, bij middel van laboratoriumproeven, de invloed onderzocht op de verwijdering van  $Sr^{90}$  en  $Ru^{106}$  uit hun waterige oplossing. De resultaten van deze bevindingen worden aangegeven in tabel 21.

TABEL 21.

-----  
INVLOED VAN E.D.T.A. OP DE VERWIJDERING VAN  $Sr^{90}$  EN  $Ru^{106}$   
-----

Hoeveelheid E.D.T.A. (in dpm)	Procentuele verwijdering van	
	$Sr^{90}$ (Calciumfosfaatmethode)	$Ru^{106}$ (ferrohydroxydemetode)
0	98,5	97,1
10	52	98,8
100	51	84,7
1000	10	10

Hierbij werden de radioactieve oplossingen van  $Sr^{90}$  en van  $Ru^{106}$  afzonderlijk behandeld volgens de meest aangewezen methode,  $Sr^{90}$  met een overmaat  $Na_3PO_4$  bij pH = 11,5 en in aanwezigheid van Ca-ionen,  $Ru^{106}$  bij middel van ferrosulfaat bij pH = 9.

De invloed van E.D.T.A. is dus zeer duidelijk nadelig .

Men zou nochtans een vermindering van de nadelige invloed kunnen verwachten bij toevoeging van een overmaat van het kationisch reagens, d.w.z.  $\text{Ca(OH)}_2$  voor de verwijdering van  $\text{Sr}^{90}$  en  $\text{FeSO}_4$  voor de verwijdering van het  $\text{Ru}^{106}$ . Immers een overmaat van het kationenreagens zou geheel of gedeeltelijk het aanwezige E.D.T.A. kunnen binden en aldus het te verwijderen radioactief ion vrijstellen .

Deze experimentele bevindingen worden medegedeeld in tabel 22 .

TABEL 22.

INVLOED VAN EEN OVERMAAT KATIONISCH REAGENS OP DE INTERFERENTIE VAN E.D.T.A.

Hoeveelheid E.D.T.A. (in dpm)	Gedrag van Ru <sup>106</sup>		Gedrag van Sr <sup>90</sup> (*)	
	Toegevoegde hoeveelheid FeSO <sub>4</sub> (in dpm)	Procentuele verwijdering	Toegevoegde hoeveelheid Ca(OH) <sub>2</sub> (in dpm)	Procentuele verwijdering
0	100	90,1	100	98,5
0	200	97,1	200	98,5
0	300	99,2	300	95,5
0	500		500	81
10	100	90,4	100	52
10	200	98,5	200	48
10	300	99,1	300	60
10	500	99,8	500	68
100	100	41,8	100	51
100	200	54,7	200	50
100	300	95,6	300	56
100	500	96,9	500	75
1000	100	10	100	10
1000	200	10	200	10
1000	300	10	300	10
1000	500	10	500	85,5

(\*) In deze reeks proeven werd overal een hoeveelheid van 200 dpm Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> toegevoegd.

Uit tabel 22 besluiten wij dat de verwijdering van  $Ru^{106}$ , in aanwezigheid van E.D.T.A., verbeterd kan worden door een verhoging van de ferrosulfaat-koncentratie ; deze van  $Sr^{90}$  daarentegen is veel meer ingewikkeld daar een overmaat Ca-zouten eveneens nadelig is [61] .

Gezien de complexiteit van het probleem achten wij het voordelig het E.D.T.A. vooraf te destrueren bij middel van een lichte overmaat  $KMnO_4$  (tabel 23) .

TABEL 23.

VERWIJDERING VAN  $Ru^{106}$  EN  $Sr^{90}$  NA DESTRUKTIE VAN HET E.D.T.A. MET  $KMnO_4$  .

Hoeveelheid E.D.T.A. vóór destructie met $KMnO_4$ (in dpm).	Procentuele verwijdering na destructie van E.D.T.A.	
	$Ru^{106}$ (*)	$Sr^{90}$ (*)
10	96	96,5
100	90	94,5
1000	83	96,3

E.D.T.A. stoort dus aanzienlijk bij de behandeling van radioactieve effluenten, maar zijn invloed kan grotelijks verminderd worden wanneer het water vooraf behandeld wordt met een oxydatiemiddel .

De fixatie door complexerende verbindingen kan, alhoewel nadelig voor het rechtstreekse neerslaan, toch aanleiding geven tot een aanzienlijke dekontaminatie wanneer de complexen houdende vloeistof geleid wordt over adsorberende kool .

(\*) Het  $Ru^{106}$  werd verwijderd door toevoeging van  $FeSO_4$  en het  $Sr^{90}$  met  $Na_3PO_4$  en  $Ca(OH)_2$  .

Proeven van LACY [59] wijzen immers op de mogelijkheid talrijke fis-sieprodukten te binden met dimethylglyoxime en dan achteraf het gevormde kompleks te fixeren op kool.

Komplexatie bij middel van E.D.T.A. gaf nochtans minder goede resultaten, vermoedelijk ten gevolge van de hoge oplosbaarheid van het gevormde kompleks.

## Hoofdstuk II.

---

### PRAKTISCHE UITWERKING DER SCHEIKUNDIGE METODES TOT EEN BEHANDELINGSSYSTEEM.

De neerslagen, bekomen bij de scheikundige behandeling, b.v.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , zijn meestal van kolloïdale natuur en kunnen moeilijk als dusdanig afgefiltreerd worden.

Het behandelde water wordt daarom geklaard door bezinking op diskontinue of continue wijze.

Het gekoncentreerde radioactief slijk voert men afzonderlijk af, onvermijdelijk samen met een gedeelte van het behandeld water. De slijkafoer vermindert echter daardoor de netto behandelingscapaciteit der installatie. Om deze reden tracht men de toegepaste bezinktechnieken te verbeteren maar terzelfder tijd ook het aantal opeenvolgende scheikundige behandelingstrappen tot een minimum te beperken.

#### I. TOEGEPASTE BEZINKTECHNIEKEN.

Deze kunnen ingedeeld worden in continue en diskontinue technieken.

Bij een diskontinu stelsel, zoals door fig. 3 voorgesteld, brengt men het te behandelen water in een konische tank over en voegt de nodige reagentia toe.

Men laat vervolgens het slijk gedurende enkele uren of dagen bezinken.



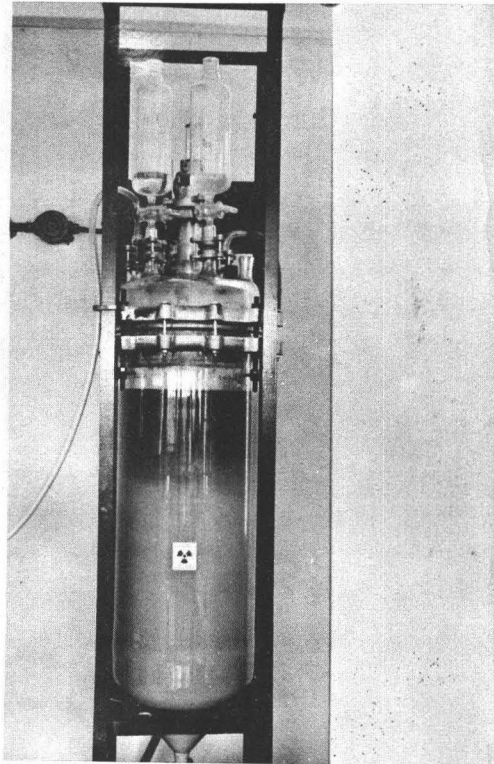


FIG. 3  
-----

DISKONTINUE APPARATUUR VOOR SCHEIKUNDIGE BEHANDELING VAN AFVALWATER.

Het slijk wordt daarna afgetapt en het heldere water kan eventueel een volgende behandeling ondergaan .

Dergelijke technieken vereisen nochtans een abnormaal grote apparatuur, voornamelijk wanneer het gaat over belangrijke hoeveelheden te behandelen water .

Bij continue stelsels kan men een rechtstreekse bezinking ofwel een "slijkbed"-bezinking aanwenden .

Bij de rechtstreekse bezinking [96] wordt het effluent gemengd met de nodige reagentia en ten slotte geleid doorheen een konische bezinkingstank (zie fig. 4) ; het gereinigde water wordt er kontinu langs boven afgevoerd en het gekoncentreerde slijk langs onderen verwijderd .

Te Oak Ridge [25] is de bezinktank zelfs niet voorzien van een konische bodem, maar hij is ingedeeld in verschillende kamers voor primaire en secundaire bezinking .

Deze inrichtingen worden gekenmerkt door een belangrijke "carry-over"(\*) van het neerslag en dus een betrekkelijk geringe dekontaminatiegraad . Daarenboven worden de ionenwisselende en adsorberende eigenschappen van het neerslag onvolledig benut doordat de kontaktduur tussen het slijk en het water zeer gering is, en er zich slechts één enkel evenwicht kan instellen .

Deze beide factoren kunnen gedeeltelijk uitleggen waarom in één der installaties te Harwell [79] alsook te Marcoule [5] [37], slechts dekontaminaties van ongeveer 80 % worden bereikt .

De slijkbedmethode daarentegen verzekert een langere kontaktduur en ook de filtratie van het troebel water door een goed gevormd slijkbed : de klaring wordt er in de hand gewerkt en van de fixerende eigenschappen van het

---

(\*) "Carry-over" = overloop van een gedeelte van het gevormde neerslag, samen met het behandeld water .

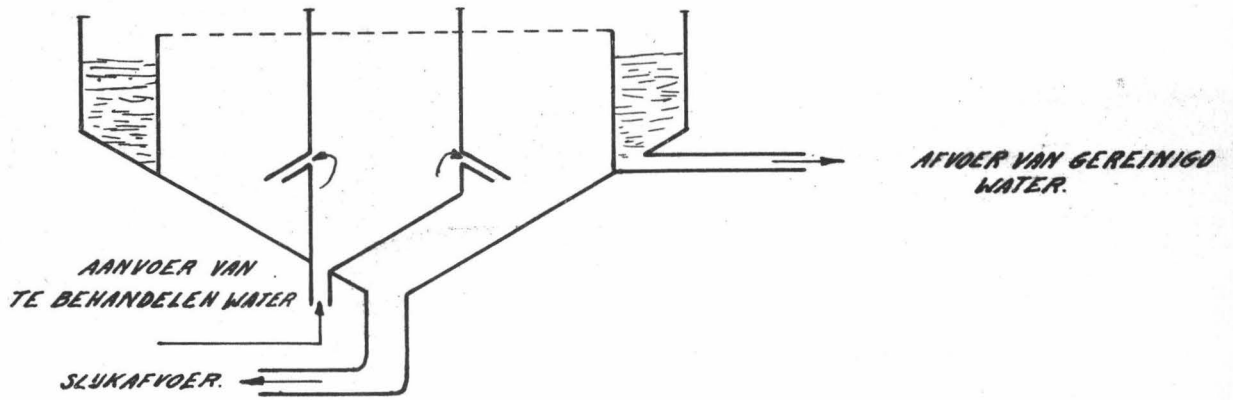


FIG. 4

-----  
KONTINUE APPARATUUR VOOR RECHTSTREEKSE BEZINKING.

slijk wordt dan ook beter gebruik gemaakt . Ter verduidelijking beschrijven wij hierna de apparatuur, gebreveteerd door INFILCO, U.S.A. (figuur 5).

Het te zuiveren water wordt langs A geleid naar de primaire reaktiekamer waar, langs B, reagentia worden toegevoegd . Bij middel van een turbine wordt het water er intens gemengd en langs spleetopeningen opgezogen naar de secundaire reaktiekamer, waar, eventueel, nieuwe reagentia worden toegevoegd .

De ontstane suspensie vloeit langs C naar E ; het zwaardere slijk bezinkt er betrekkelijk snel en vormt een slijkbed D . Bij de overgang van C naar E wordt de suspensie dus door het reeds aanwezige slijkbed gedeeltelijk gefiltreerd . Het volledig gezuiverd water wordt weggeleid langs de overloopgoot F. Het gekoncentreerde slijk wordt langs G afgevoerd .

Deze inrichting beproeven wij sedert achttien maanden ; het effluent is volledig helder en de slijkafoer wordt beperkt tot ongeveer 3 % van het totale vloeistofdebiet . Gedurende deze proefperiode hebben wij, meerdere malen per week, waterhoeveelheden van  $150 \text{ m}^3$  behandeld in de besproken apparatuur .

Samen met deze proeven op nijverheidsschaal werden telkens laboratoriumproeven uitgevoerd in open bekera : de uitslagen van beide reeksen proeven werden vergeleken . Ten einde een nutteloze opsomming van cijfers te vermijden, beperken wij ons tot het mededelen van de uitslagen van de proeven uitgevoerd in november en december 1958 (tabel 24) .

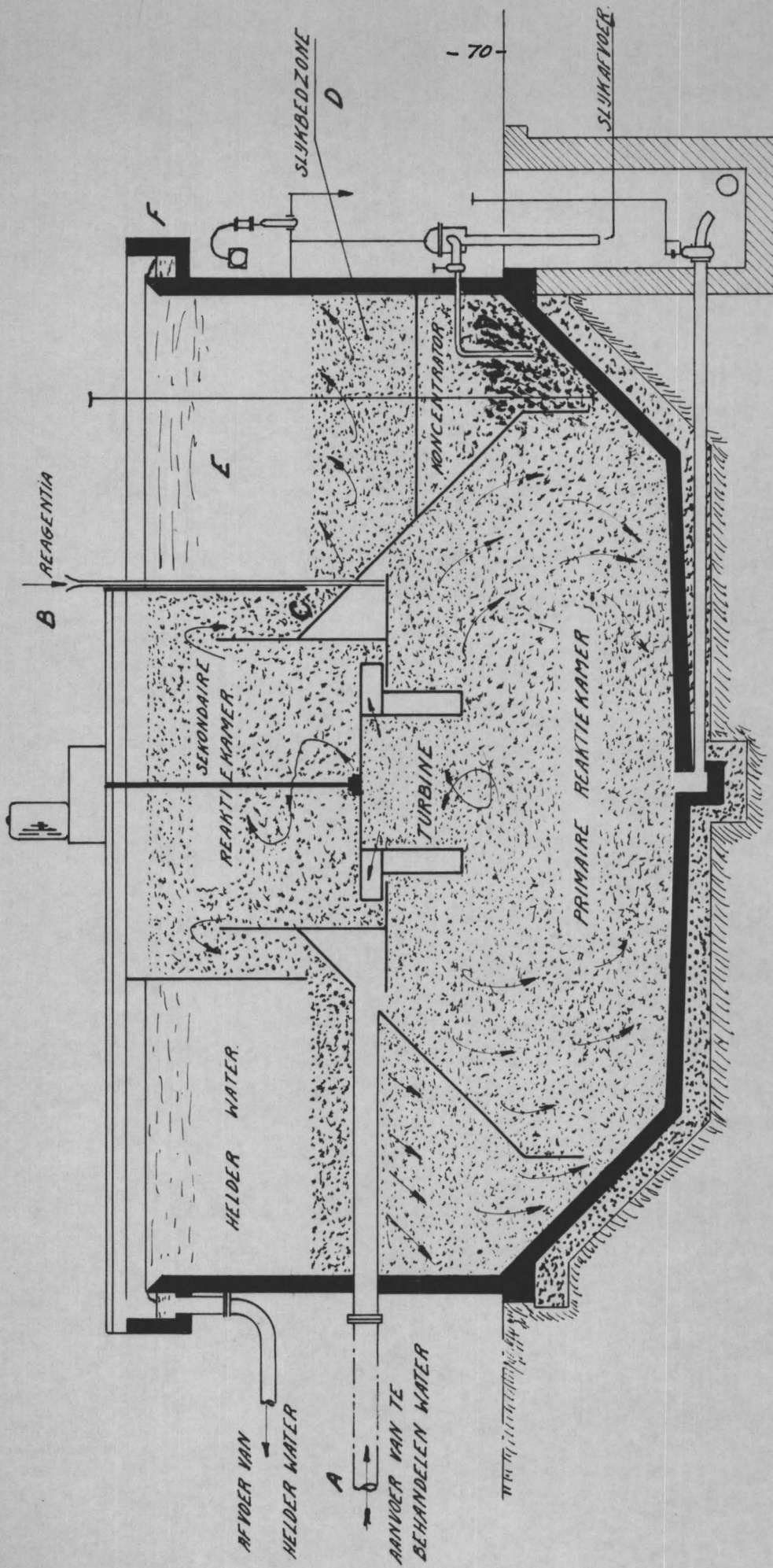


Fig. 5.

DOORSNEDENDE VAN EEN SLIJKBED BEZINKINGSTANK.

TABEL 24.

SCHEIKUNDIGE BEHANDELING VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN.

VERGELIJKING DER LABORATORIUMPROEVEN MET DE PRAKTIJK.

Datum	Vermoede - delijke ver- ontreiniging.	Toegepaste metodes (*).	Procentuele vermindering v.d. activiteit	
			Laboratoriumproeven	Proeven op grote schaal.
3/11/58	MFP (**)	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $\text{FeCl}_3$	71	66,7
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	93,3	91,2
5/11/58	MFP	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $\text{FeCl}_3$	70	52,7
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	86	92,9
12/11/58	MFP S*	$\text{BaCl}_2$ $\text{FeCl}_3$	75	87,5
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	90	90,4
17/11/58	MFP	$\text{FeCl}_3$	65	73,9
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	82	94,2
20/11/58	MFP	$\text{FeCl}_3$ $\text{Na}_3\text{PO}_4$	90	90,5
24/11/58	MFP	$\text{FeCl}_3$	78	90,3
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	90	94,4
26/11/58	MFP S*	$\text{BaCl}_2$ $\text{FeCl}_3$	73	80,1
		$\text{Na}_3\text{PO}_4$	84	95,3

1/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	93	91,1
	S*	FeCl <sub>3</sub>		
		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	96
5/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub>	98	90,5
	S* Sr <sup>90</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99	99,5
9/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	99	99,2
	S* Sr <sup>90</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99	99,7
11/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	92	98,4
	S* Sr <sup>90</sup>			
15/12/58	S* Sr <sup>90</sup>	BaCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	94	96,4
		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	96,4	97,4
17/12/58	MFP	FeCl <sub>3</sub>	97	95,4
		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97	97,5
18/12/58	MFP	FeCl <sub>3</sub>	91	87,6
		CaCO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	91	92
22/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	92	92,3
	S*			
29/12/58	MFP	BaCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	89	91,6
	S*	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	89	91,6

(\*) In de kolom der toegepaste methodes worden, per proef, de twee groepen methodes aangegeven die achtereenvolgens op het effluent werden toegepast.

(\*\*) MFP = "mixed fission products" of gemengde fissieproducten.

Een nauwkeurige wiskundige verwerking van deze resultaten zou bezwaarlijk uit te voeren zijn, daar het telkens ging over vloeistoffen met uiteenlopende radioactiviteit en scheikundige samenstelling.

Wij hebben ons daarom beperkt tot het berekenen van de hoeveelheid radioactieve stoffen, uitgedrukt in millicurie, die per proef van 150 m<sup>3</sup> uit het afvalwater werd verwijderd.

In tabel 25 worden deze waarden vergeleken met de aktiviteitsvermindering die volgens de laboratoriumproeven kon verwacht worden. Deze laatste resultaten werden bekomen door het volume van het in de praktijk behandeld water (150 m<sup>3</sup>) te vermenigvuldigen met de verlaging der specifieke radioactiviteit die in het laboratorium werd vastgesteld.

TABEL 25.

VERGELIJKING DER LABORATORIUMPROEVEN MET DE UITBATINGSRESULTATEN.

Datum	Totale ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende stoffen verwijderd (in $10^{-3}$ mc)	
	Verwachting, steunend op laboratoriumproeven.	Resultaten in de praktijk (150 m <sup>3</sup> per proef).
3/11/58	2.056	1.804
5/11/58	2.150	2.319
12/11/58	2.645	2.712
17/11/58	1.866	2.156
20/11/58	1.866	1.875
24/11/58	1.619	1.710
26/11/58	2.277	2.620
1/12/58	75.647	80.938
5/12/58	24.205	24.210
9/12/58	32.863	32.962
15/12/58	13.227	13.594
17/12/58	7.430	7.396
18/12/58	5.846	5.907
19/12/58	4.956	5.306
<b>Totaal :</b>	<b>178.658</b>	<b>185.510</b>



Het totaal bilan der maanden november en december 1958 wijst op een goede overeenstemming tussen laboratoriumproeven en dagelijkse praktijk, met nochtans een licht voordeel van ongeveer 4 % voor de praktische uitvoering. Dit hebben wij gedurende de volgende maanden systematisch opnieuw vastgesteld.

## 2. UITWERKING VAN EEN PRAKTISCH BEHANDELINGSSYSTEEM.

Uit hoofdstuk I besluiten wij dat geen enkele der besproken scheikundige methodes op zichzelf volstaat om een maximumdekontaminatiegraad te verzekeren van effluenten, afkomstig van een laboratoriumkomplex of van reaktoren.

Daarom hebben wij getracht een behandelingssysteem uit te werken waarbij verschillende methodes samen toegepast worden om aldus de meest efficiënte resultaten op te leveren.

Het gesteld probleem hangt van de omstandigheden af ; wij menen aldus dat men zich niet mag beperken tot de toepassing van een wel bepaalde scheikundige methode, maar dat men een systeem dient uit te werken waarin verschillende behandelingstechnieken aangewend kunnen worden.

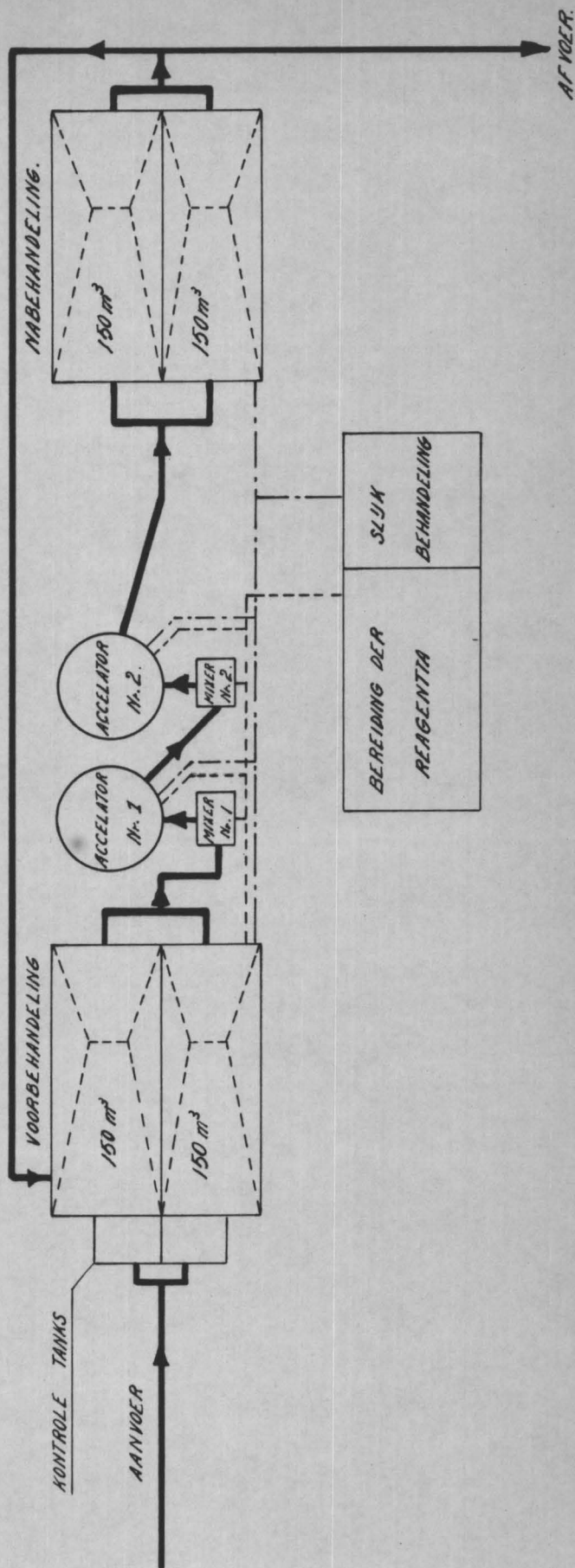
Met volgende factoren zal rekening worden gehouden :

- a) de noodzakelijkheid het aantal behandelingsstappen niet hoog op te drijven,
- b) de onverenigbaarheid van bepaalde methodes, b.v. wegens omstandigheden van pH en hardheidsgraad van het water,
- c) de moeilijkheden bij het verwijderen van zeer fijn verdeelde neerslagen.

### 2.1. Praktische behandelingsinstallatie (fig. 6).

Steunend op het voorgaande scheikundig onderzoek en de hierboven vermelde beschouwingen hebben wij een installatie ontworpen en gekonstrueerd, waarvan de essentiële onderdelen zijn :

# SCHEIKUNDIGE BEHANDELING DER RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN



— : WATERLEIDING  
- - - : SLUKLEIDING  
· · · : REAGENTIA.

Fig. 6.

- a. Twee voorbehandelingstanks, elk van een inhoud van  $150 \text{ m}^3$  : zij zijn binnenin bezet met zuurvaste steen en voorzien van een roerwerk en een toevoegingssysteem voor scheikundige reagentia .

In deze tanks wordt het water homogeen gemaakt, bemonsterd en ten slotte behandeld met specifieke reagentia, waarbij nochtans vermeden wordt de gevormde neerslagen te laten bezinken .

De volgende reagentia kunnen worden toegevoegd :

- $\text{BaCl}_2$  voor het neerslaan van  $\text{S}^{*}\text{O}_4^-$  of  $\text{Te}^{*}\text{O}_4^-$ ,
- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  en  $\text{CuSO}_4$  voor de verwijdering van  $\text{Cs}^{137}$ ,
- $\text{CuSO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  voor de verwijdering van  $\text{I}^*$  .

Na deze voorbehandeling en een eventuele aanpassing van de pH, wordt het water overgepompt in de flokkulatieinstallatie .

- b. Eerste mengtank (10 m<sup>3</sup> groot).

Deze mengtank is eveneens voorzien van een zuurvaste-steenbedekking, een intens roerwerk, alsook aan- en afvoerleidingen . Het water wordt er gemengd met een eerste flokkulatiemiddel, b.v. klei, diatomeeënaarde, ferrichloride of ferrosulfaat, ten einde de radioactieve stoffen, in suspensie gebleven, alsook de voorheen gevormde radioactieve neerslagen te doen uitvlokken .

- c. Eerste slijkbed- bezinktank (fig. 5).

Het water van de eerste mengtank afkomstig loopt over in een eerste bezinktank, waar eveneens reagentia kunnen toegevoegd worden, b.v. NaOH voor de aanpassing van de pH . Deze tank is, zoals vroeger beschreven, voorzien van een systeem voor continue en automatisch regelbare slijkafvoer . Op deze manier slaagt men erin het slijkbed op een konstant niveau te houden zodat het uitvloeiende, geklaarde water, steeds een minimum aan stoffen in suspensie bevat .

d. Tweede meng- en bezinktanks.

Deze zijn identisch aan de eerste en worden eveneens gebruikt voor een scheikundige flokkulatie, b.v. bij middel van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Het toegevoerd water vertoont steeds een ijzergehalte van een paar dpm ; de aanwezigheid van  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  versnelt het bezinken van het gevormd  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , zodat het uitvloeiende water meestal volledig helder is. Dit laatste vloeit naar de nabehandelingstanks.

e. Nabehandelingstanks.

Twee tanks,  $150 \text{ m}^3$  groot, identisch aan de voorbehandelingstanks, dienen voor de monsternamen van het behandelde water, pH-korrektie enz... Desnoods kan het van daaruit teruggepompt worden naar om het even welk punt der behandelingsinstallatie.

Van bij het begin der studie werd eveneens de mogelijkheid voorzien om tussen de scheikundige behandeling en de nabehandelingstanks een adsorptie- of ionenwisselingssysteem in te schakelen. Dit wordt uitvoeriger besproken in de hoofdstukken IV en V.

2.2. Behandelingssysteem en resultaten.

De hierboven beschreven behandelingsinrichting wordt sedert geruime tijd aangewend voor de zuivering van grote volumina laboratoriumeffluenten, besmet met gemengde fissieprodukten en, in enkele gevallen,  $\text{S}^{35}$  en  $\text{I}^{131}$ . De specifieke radioactiviteit van het te behandelen effluent schommelde tussen  $10^{-3}$  en  $10^{-5} \mu\text{c/ml}$ .

Wij hebben de behandelingen als volgt geleid :

- in de voorbehandelingstanks : - pH-regeling,
- toevoeging van  $K_4Fe(CN)_6$  en  $CuSO_4$ ,
- eventueel toevoeging van  $BaCl_2$ ,
- in de eerste meng- en bezinkinrichting: toevoeging van  $FeCl_3$ ,
- in de tweede meng- en bezinkinrichting: toevoeging van  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_3PO_4$  en  $NaOH$ .

Tabel 26 bezorgt een overzicht van de gemiddelde maandresultaten .

TABEL 26.

-----  
 PROCENTUELE VERWIJDERING DER RADIOAKTIEVE STOFFEN IN EEN INSTALLATIE VOOR ZWAK-  
 -----  
 RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN  
 -----

Tijdperk	Methodes	Procentuele verwijdering van :		
		$\alpha$ - stralers	$(\beta - \gamma)$ - stralers	Sr
Augustus 58	$Fe(OH)_3 + Ca_3(PO_4)_2$	gem. 99,2 max. 99,6	gem. 81,7 max. 86,1	gem. 95,8 max. 96,8
September 58	$Fe(OH)_3 + Ca_3(PO_4)_2$	gem. 97,7 max. 99,8	gem. 78,8 max. 84,0	gem. 95,9 max. 98,7
Oktober 58	$Fe(OH)_3 + Ca_3(PO_4)_2$	gem. 98,7 max. 99,7	gem. 84,0 max. 92,0	gem. 95,6 max. 98,0
November 58	$Cu_2Fe(CN)_6$ $Fe(OH)_3$ $Ca_3(PO_4)_2$	gem. 98,6 max. 99,5	gem. 93,9 max. 95,3	gem. 94,4 max. 96,9
December 58	$Cu_2Fe(CN)_6$ $Fe(OH)_3$ $Ca_3(PO_4)_2$	gem. 99,0 max. 99,8	gem. 97,3 max. 99,7	gem. 96,1 max. 92,2
Januari 58	$Cu_2Fe(CN)_6$ $Fe(OH)_3$ $Ca_3(PO_4)_2$	gem. 98,5 max. 99,9	gem. 95,5 max. 97,7	gem. 97,7 max. 99,3

Bij het beschouwen van de tabel stellen wij een sterke toename vast van de dekontaminatiegraad wanneer de ferrocyanidemethode in het dekontaminatieschema wordt ingeschakeld. Deze resultaten, bekomen op gewone laboratoriumeffluenten bewijzen ook dat het mogelijk is volgens deze eenvoudige en goedkope methodes een algemene dekontaminatie van minstens 95 % te verzekeren.

Een analoog systeem werd beschreven door BURNS en GLUEKAUF [17] voor de behandeling van fissieprodukten-houdend water. De methodes zijn nochtans enigszins afwijkend alsook de gebruikte apparatuur. Het water wordt er eerst met fosfaat behandeld en daarna met ferrosulfide (zie tabel 27).

TABEL 27.

DEKONTAMINATIERESULTATEN BEKOMEN TE HARWELL.

	Procentuele verwijdering bij behandeling met :	
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> gevolgd door sulfide
α - stralers	98,78 %	99,65 %
(β-γ) - stralers	86,91 %	90,89 %
Ru <sup>106</sup> alléén	47 tot 70 %	69 tot 83 %
Cs <sup>137</sup> alléén	16 tot 33 %	32 tot 49 %

De methode gebruikt te Harwell wordt aldus gekarakteriseerd door een lagere verwijdering der (β-γ) - stralende elementen, waaronder hoofdzakelijk Cs<sup>137</sup>.

Wij hebben daarentegen de hoeveelheid reagens opgedreven. Het relatief belang van de eraan verbonden verhoging der bedrijfskosten wordt besproken in hoofdstuk V.

## Hoofdstuk III.

---

### BEHANDELING VAN HET GEKONCENTREERDE SLIJK.

Wij hebben proefondervindelijk vastgesteld dat, bij de scheikundige behandeling der effluenten volgens het in Hoofdstuk II beschreven systeem, ongeveer 10 % van het totaal vloeistofdebiet afgevoerd wordt onder vorm van een slijkachtige massa waarvan het droge-stofgehalte meestal de 1 % niet overschrijdt. Dit laatste kan evenwel tot ongeveer 5 % worden opgevoerd door statische bezinking. Een langdurige dekantatie blijkt de proefuitslagen weinig te beïnvloeden.

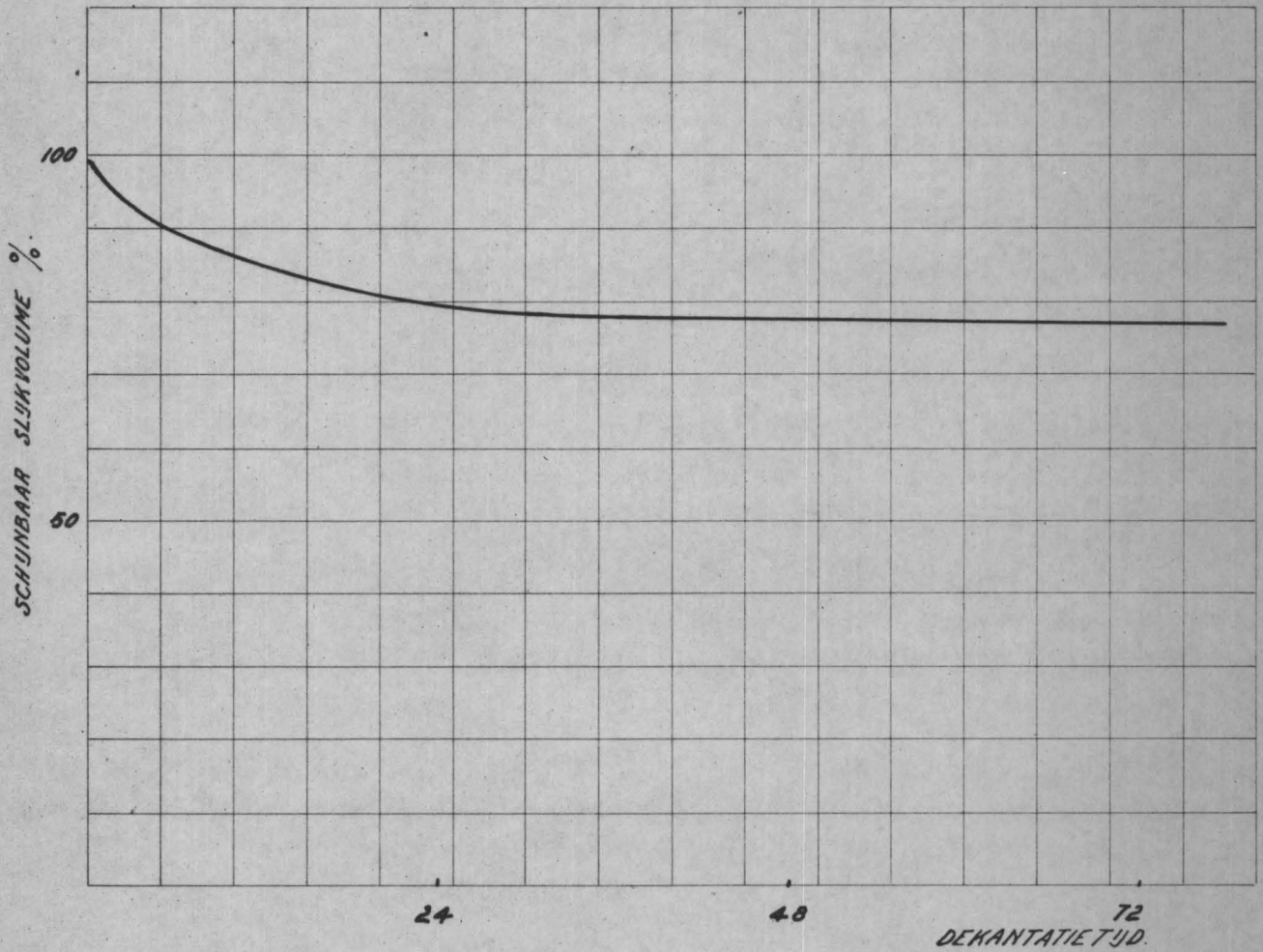
De evolutie van het schijnbaar volume bij de dekantatie van een 5 % droge-stofhoudend slijk, wordt weergegeven in diag. 4.

Statische bezinking alléén herleidt het volume te stockeren materiaal slechts tot ongeveer 2 % van de behandelde waterhoeveelheid; wij hebben dan ook uitgezien naar betere methodes om het radioactief concentraat in een kleiner volume te reduceren.

#### I. DROGEN IN OPEN SLIJKBEDDEN.

Deze handelwijze wordt dikwijls toegepast in de gewone afvalwaterzuivering maar zij schijnt minder geschikt te zijn voor de filtratie van radioactief slijk. Het ledigen van open slijkbedden vereist immers een langdurige manipulatie met alle gevaren en problemen die eraan verbonden zijn, b.v. bestraling en kontaminatie van het personeel, kontaminatie van de omgeving, enz... Daarenboven behoudt het aldus afgefilterde materiaal een watergehalte van minstens 80 %.

INVLOED VAN DE DEKANTATIETIJD OP HET  
SCHIJNBAAR SLUKVOLUME



diag. 4.



Dit systeem kan dus hoogstens toegepast worden wanneer het slijk weinig radioactief is, alsook wanneer de stockage- en vervoerkosten laag zijn.

Door VOZNESENSKY [88] werd een systeem van open filters beschreven waarbij, gedurende de winter, het kolloïdale slijk ontwaterd wordt door bevriezing en ontdooiing. Het gedroogde slijk wordt nadien mechanisch verwijderd. Het principe van bevriezing wordt hierna meer systematisch besproken.

## 2. CENTRIFUGATIE OF FILTRATIE IN GESLOTEN FILTERS.

---

Centrifugatie en filtratie in een open- of gesloten apparatuur geven geen hoger droge-stofgehalte dan spreiding op open slijkbedden, alhoewel het manipulatieprobleem er sterk vereenvoudigd wordt. Nochtans, gezien de kolloïdale natuur van het slijk, verstoppent de filters nagenoeg onmiddellijk zodat, als enig type, de trommelfilter [37] met continue verwijdering van de gedroogde massa in aanmerking komt.

In dit geval zijn filtratiesnelheid en rendement der installatie nochtans zeer onregelmatig.

Wij hebben getracht de filtratie te versnellen door toevoeging van inert materiaal, b.v. diatomeeënaarde. De proeven werden uitgevoerd in een kleine laboratoriumcentrifuge. De resultaten van dit onderzoek worden weergegeven in diag. 5.

Een werkelijke verbetering treedt op door toevoeging van diatomeeënaarde, maar de vereiste hoeveelheden zijn aanzienlijk; daaruit vloeit tevens een vanzelfsprekend evenredige volumevermeerdering voort van het uiteindelijk te stockeren produkt.

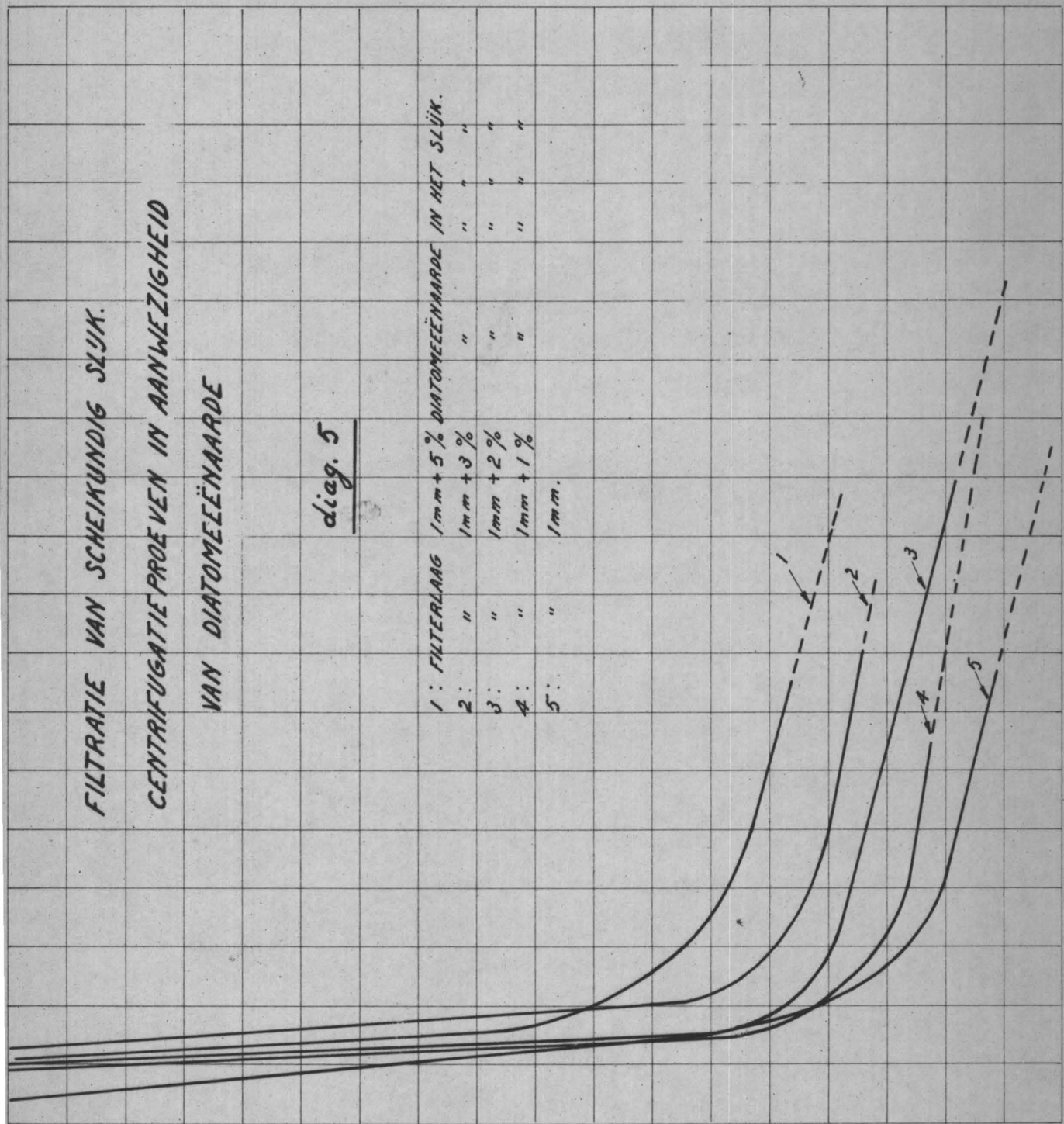
FILTRATIE VAN SCHEIKUNDIG SLIJK.  
CENTRIFUGATIE PROEVEN IN AANWEZIGHEID  
VAN DIATOMEEËNNAARDE

diag. 5

1: FILTERLAAG 1mm + 5% DIATOMEEËNNAARDE IN HET SLIJK.  
2: " " 1mm + 3% " " "  
3: " " 1mm + 2% " " "  
4: " " 1mm + 1% " " "  
5: " " 1mm.

GEMIDDELTE FILTRATIE SNELHEID. (ml/min)

GEFILTREERD VOLUME (ml)



500

1000

1500

150

100

50

### 3. DROGING DOOR VERWARMING.

Het overtollige water kan verdrongen worden door verwarming, b.v. op een trommeldroger of in droogketels. Dit systeem levert een zeer hoog droge-stofgehalte op en biedt een grote gebruikszekerheid. Nochtans, bij de verwarming worden dampen vrijgesteld die verder dienen gezuiverd te worden door filtratie ten einde een luchtbesmetting te vermijden.

### 4. FILTRATIE NA BEVRIEZING.

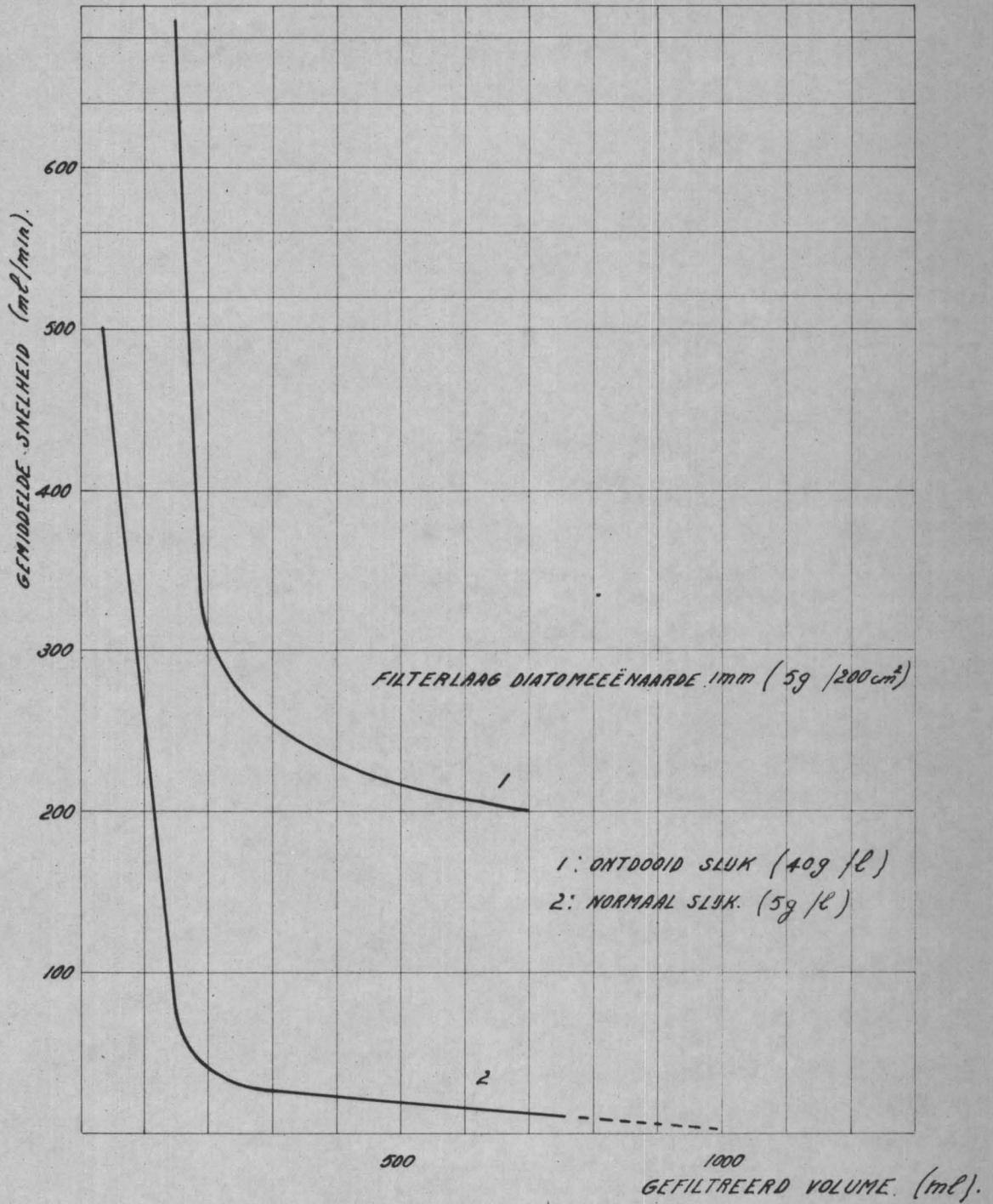
Zoals reeds vermeld, ligt de voornaamste moeilijkheid van de rechtstreekse filtratie in de kolloïdale natuur van het slijk. Een gel kan nochtans op verschillende manieren gedeeltelijk gedehydrateerd worden, o.a. :

- door uitzouten, b.v. met  $\text{Ca}^{++}$ -zouten : wij hebben deze methode beproefd, maar zonder resultaat ; daarenboven, zelfs in de veronderstelling dat een toevoeging van  $\text{Ca}^{++}$ -zouten de uitvlokking in de hand werkt, zou de methode nog te verwerpen zijn wegens het risico oppervlakkig gebonden radioactieve ionen in de oplossing terug vrij te stellen, als gevolg op een uitwisselingsreactie tussen de ionen, geadsorbeerd aan het slijk, en het toegevoegde  $\text{Ca}^{++}$ -zout,
- door verwarming (hoger besproken),
- door uitvriezing.

Het is een bekend feit dat de gelstructuur volledig kan verbroken worden door bevriezing [15]. Het oppervlakkig gebonden water wordt aldus aan het gel onttrokken en na dooien bekomt men een korrelig, sterk gekoncentreerd en zeer gemakkelijk te filtreren neerslag.

Deze werkwijze werd door ons op laboratoriumschaal beproefd (diag. 6) op neerslagen bekomen na verschillende scheikundige bewerkingen.

CENTRIFUGATIE VAN HET SLUK NA BEVRIEZING.



diag. 6.

De bekomen resultaten vatten wij als volgt samen :

- de filtratiesnelheid wordt met een faktor van ongeveer 25 vermenigvuldigd,
- het droge stofgehalte van het gefiltreerde slijk wordt aanzienlijk verhoogd : filtratie zonder voorafgaande bevrozing gaf aanleiding tot een droge-stofgehalte van 15 tot 20 %, terwijl na voorafgaandelijke bevrozing en ontdooiing een droge-stofgehalte van 40 tot 50 % bekomen werd.
- organische stoffen storen zonder de werkwijze waardeloos te maken,
- een minimumvriestijd van 30 min dient voorzien te worden.

Op basis van deze gegevens hebben wij een industriële inrichting ontworpen en uitgewerkt (fig. 7).

\* \* \*

De keuze tussen het verwarmings- en bevrozingssysteem wordt ten slotte hoofdzakelijk bepaald door economische overwegingen. Voor de twee gevallen hebben wij een vergelijking van de onkosten geraamd voor een installatie met een capaciteit van 5 m<sup>3</sup>/dag.

a. Drogen.

Indien wordt verondersteld dat het droge-stofgehalte 95 % bedraagt, zouden de onkosten belopen :

<u>Investering.</u>		<u>Jaarlijkse afschrijvingen.</u>
- droogtrommel	750.000 fr.	75.000 fr.
- ventilatie	100.000 fr.	10.000 fr.
- stoomgenerator	150.000 fr.	15.000 fr.
	-----	-----
Totaal :	1.000.000 fr.	100.000 fr.

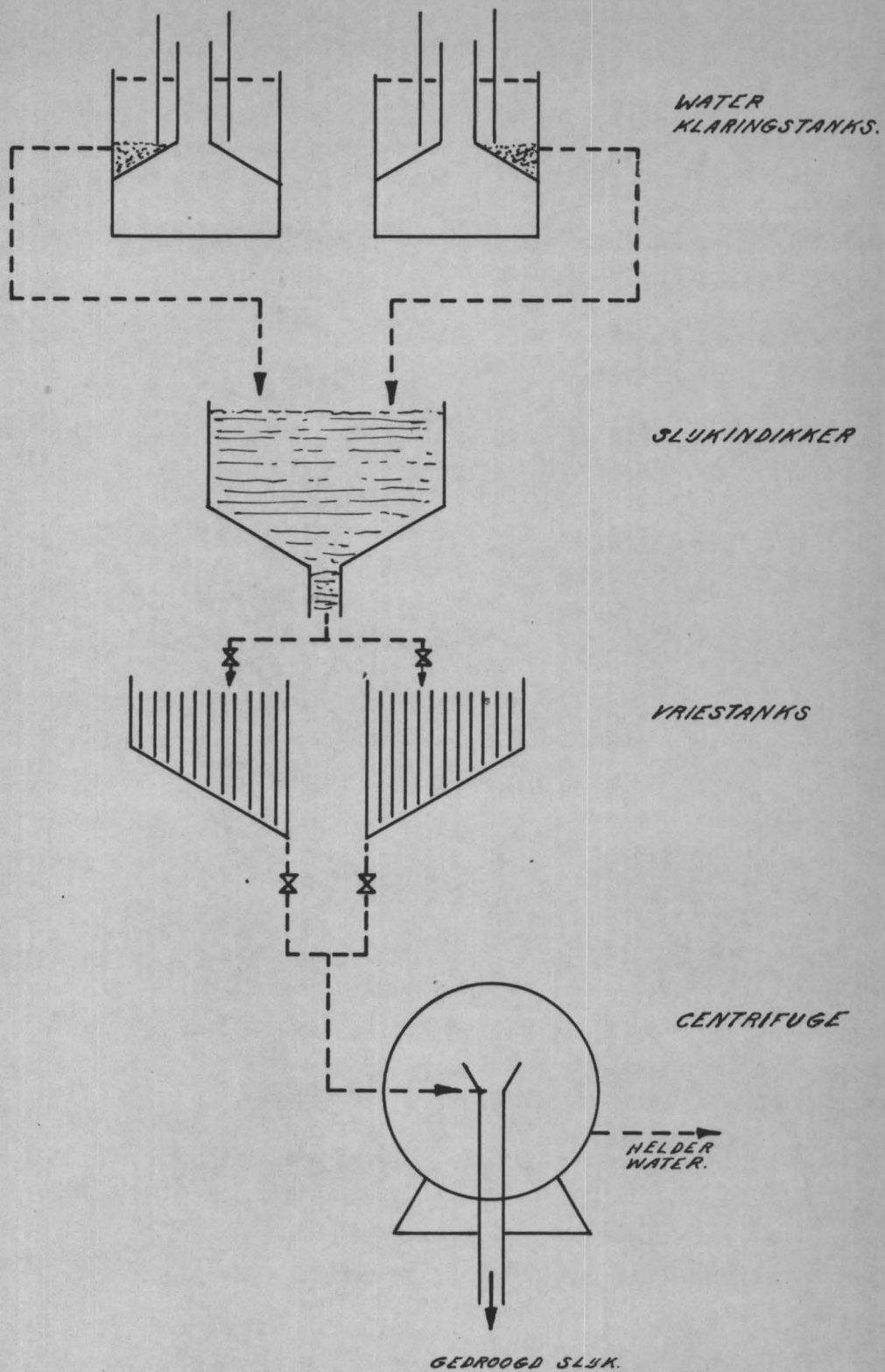


FIG. 7. INSTALLATIE VOOR SLYKBEVRIEZING EN CENTRIFUGATIE.

Verbruik (per jaar).

- stockagevaten :	250 per jaar	62.500 fr.
- fuel-oil :	1.200 l / dag	300.000 fr.
- filters enz. :		50.000 fr.
		-----
	Totaal :	512.500 fr.

b. Bevriezing en centrifugatie.

Indien het slijk eerst bevroren wordt, daarna ontdooid en ten slotte afgefiltreerd en het droge-stofgehalte 40 % bedraagt, schatten wij de onkosten als volgt :

<u>Investing.</u>	<u>Jaarlijkse afschrijvingen.</u>	
- bevroren :	500.000 fr.	50.000 fr.
- centrifuge :	300.000 fr.	30.000 fr.
		-----
	Totaal :	80.000 fr.

Verbruik.

- vaten :	750 per jaar	187.500 fr.
- stroom :	25 PK	125.000 fr.
		-----
	Totaal :	392.500 fr.

Het is hierbij dus duidelijk dat economisch gesproken de bevriezing voordelig uitvalt. Dit besluit is voornamelijk toe te schrijven aan het feit dat, voor het behandeld geval, bij de verdamping geen warmterecuperatie mogelijk is : de installatie dient immers geventileerd te worden, waarbij verdunning der gassen optreedt. Daarentegen kan, bij de vriesinstallatie, de dooiwarmte zeer gemakkelijk geleverd worden door de condensor, wat natuurlijk een aanzienlijke besparing meebrengt.

## Hoofdstuk IV.

---

### TOEPASSING DER IONENWISSELAARS OP DE AFVALWATERZUIVERING.

Ionenwisseling op syntetische harsen werd vanaf 1954 door verschillende auteurs voorgesteld als een mogelijkheid voor de behandeling van radioactieve effluënten [82] [9<sup>1</sup>] [81]. De bekomen dekontaminatieresultaten zijn uitstekend maar de gebruiksduur van het hars hangt af van het zoutgehalte van het water, en in hoofdzaak van de concentratie der twee- en driewaardige kationen.

De toepassingsmogelijkheden worden grotelijks beperkt door de hoge kostprijs van het verbruikte materiaal. Bij de regeneratie van het verzadigde hars worden immers aanzienlijke volumens sterk-zure en sterk-actieve effluënten voortgebracht die enkel door indampen kunnen gekoncentreerd worden [9<sup>1</sup>]. Deze laatste behandelingsstap is zeer kostelijk, stelt aanzienlijke corrosieproblemen en leidt tot een totale concentratiefactor :

$$\frac{\text{volume behandeld water}}{\text{volume te stockeren materiaal}}$$

van hoogstens 150.

Wanneer geen regeneratie wordt toegepast wordt het verzadigde hars als verloren aanzien.

Uit deze overwegingen valt te besluiten dat ionenwisseling slechts renderend kan zijn voor de behandeling van scheikundig zuivere effluënten, wat zelden voorkomt, alsook voor de behandeling van scheikundig onzuivere effluen-



ten, indien men beschikt over goedkope grondstoffen waarvan de regeneratie toetaal overbodig is.

Op talrijke plaatsen werden de mogelijkheden der natuurlijke ionenwisselaars onderzocht. Het laboratorium te Brookhaven [43] bestudeerde de ionenwisselende eigenschappen en de praktische bruikbaarheid van montmorillonietklei.

Alhoewel deze klei een aanzienlijke sorptiecapaciteit bezit, kan ze, gezien haar gebrekkige fysische stabiliteit, niet gebruikt worden als filtermateriaal of als kolomvulling. De textuur kan wel enigszins gestabiliseerd worden door toevoegen van krilium en persen tot fijne draden. Gezien de noodzaak van omslachtige voorbehandelingen blijven de vooruitzichten voor toepassing van kleimaterialen beperkt tot de behandeling van kleine volumina sterk-actief water.

Niettegenstaande deze belangrijke nadelen werden grondige onderzoeken uitgevoerd over de fixatie van fissieprodukten in wel bepaalde omstandigheden, b.v. uit een 0,1 molaire boorzure oplossing [80].

Op andere plaatsen werd de montmorillonietklei aanzien als een middel voor de definitieve fixatie der langlevende fissieprodukten [47] [41] of als een mogelijkheid voor rechtstreekse storting in de grond [8]. In elk geval blijken de uitslagen bepaald gunstiger voor de fixatie van cesium dan voor strontium [31].

Andere Britse onderzoekers [78] beproefden ongebrande vermikuliet. Dit mineraal is merkkelijk kostelijker dan klei, maar, gezien zijn permeabiliteit en zijn stabiele fysische structuur, is het een zeer geschikt materiaal voor gebruik in ionenwisselingskolommen.

In de hierboven besproken gevallen bekomt men steeds een aanzienlijk volume materiaal dat, na verzadiging, dient gestockeerd te worden.

Wegens hun brandbaarheid, en bijgevolg, de mogelijkheid het te stockeren volume stof te verminderen door incineratie, hebben wij meer gezocht naar goedkope organische ionenwisselaars [30] ; wij hadden tevens voor ogen een relatief betere fixatie voor strontium dan voor cesium daar, voor dit laatste element, zeer goede scheikundige methodes bekend zijn.

Cellulose, proteïne, lignine en hun afbraakprodukten kunnen gebruikt worden voor kationische adsorptie : immers cellulose wordt sedert meerdere jaren toegepast bij de chromatographische scheiding en identificatie van mikrohoeveelheden minerale stoffen .

Anderzijds is het een voldoende bekend feit in de landbouwwetenschappen dat de humus in veel gevallen een groot gedeelte der sorptiecapaciteit van de grond kan vertegenwoordigen . Dit wijst op de mogelijkheden ontbonden of geroette organische stoffen aan te wenden .

Het probleem van de toepassing der natuurlijke organische ionenwisselaars bij de zuivering van radioactieve effluenten werd door ons in twee stadia bestudeerd :

- a) door een uitgebreide reeks proeven, zoeken naar een geschikte grondstoffen, voor dit materiaal, op empirische wijze goede gebruiksvoorwaarden vaststellen ;
- b) door een studie van het ionenwisselingsprobleem als physicochemisch verschijnsel, het nagaan der ideale gebruiksvoorwaarden .

Deze manier de studie op te vatten biedt het voordeel dat het "engineering"-werk reeds kan begonnen worden vooraleer het langdurige physicochemische werk beëindigd is .

A. KEUZE VAN DE TE ONDERZOEKEN IONENWISSELAAR.

I. VERS HOUTMEEL.

Na te hebben vastgesteld dat vers houtmeel de eigenschap bezit radio-actieve kationen vast te leggen, werden de voornaamste factoren opgezocht die het adsorptieproces beïnvloeden.

I.1. Zuurtegraad.

Oplossingen van verschillende zuurtegraad en, besmet met verschillende radioisotopen, werden gepercoleerd doorheen 16 cm hoge kolommen, van 13 mm diameter, gevuld met houtmeel.

De radioactiviteit der oplossingen werd gemeten vóór en na perkolatie (diag. 7). Voor de meeste radioisotopen bedroeg de dekontaminatiegraad minstens 95 % uitgezonderd voor ruthenium dat zich, zoals voorheen reeds gemeld, op een afwijkende manier gedraagt.

I.2. De invloed van vreemde makroïonen werd insgelijks beproefd (zie diag. 8).

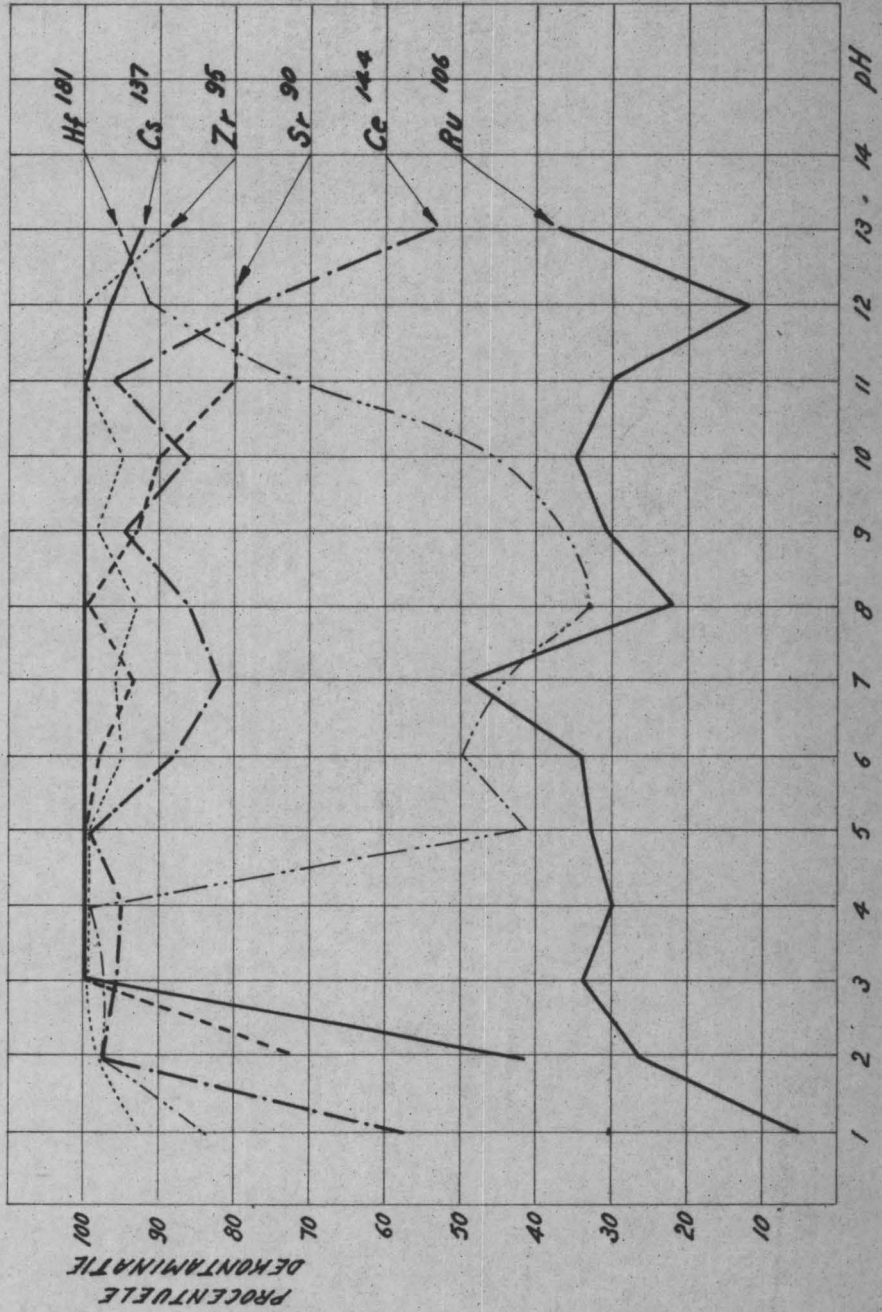
In afwezigheid van vreemde kationen wordt ongeveer 0,15 me Sr gefixeerd per gram houtmeel, terwijl de fixatiecapaciteit op 0,07 me valt in aanwezigheid van 150 dpm Ca-ïonen.

De invloed van aluminium is minder duidelijk en zou de sorptiecapaciteit een weinig bevorderen, denkelijk dank zij de vorming van een kolloïdaal neerslag van aluminiumhydroxyde.

De fixatie van  $Sr^{90}$  op een  $Al(OH)_3$ -neerslag werd vroeger reeds besproken.

Koncentraties van 500 dpm  $Na^+$  werken eveneens voordelig, zoals blijkt uit het experiment.

INVLOED VAN DE pH OP DE VERWIJDERING VAN VERSCHILLENDE  
RADIOISOTOPEN - BIJ MIDDEL VAN HOUTMEEL



diag. 7.

## 2. GEROT HOUTMEEL.

Om de invloed van de rottingsgraad van het houtmeel te bestuderen hebben wij met-Sr<sup>90</sup>-gekontamineerd leidingwater doorheen 16 cm hoge houtmeel - kolommen geperkoleerd waarvan de vulling een meer of minder gevorderde staat van ontbinding vertoonde [29].

Bij de beschouwing der resultaten, weergegeven in diag. 9, kan men besluiten dat een hoge rottingsgraad niet alleen de ontsmettingsfaktor verhoogt maar ook, en vooral, de gebruiksduur der kolommen in de hand werkt.

De invloed der kolomlengte werd bepaald in een reeks achtereengeschaalde kolommen, elk met een nuttige hoogte van 20 cm en een diameter van 3,3 cm. Doorheen deze reeks kolommen werd leidingwater, met fissieprodukten besmet, geperkoleerd bij een debiet van 50 ml per minuut (tabel 28).

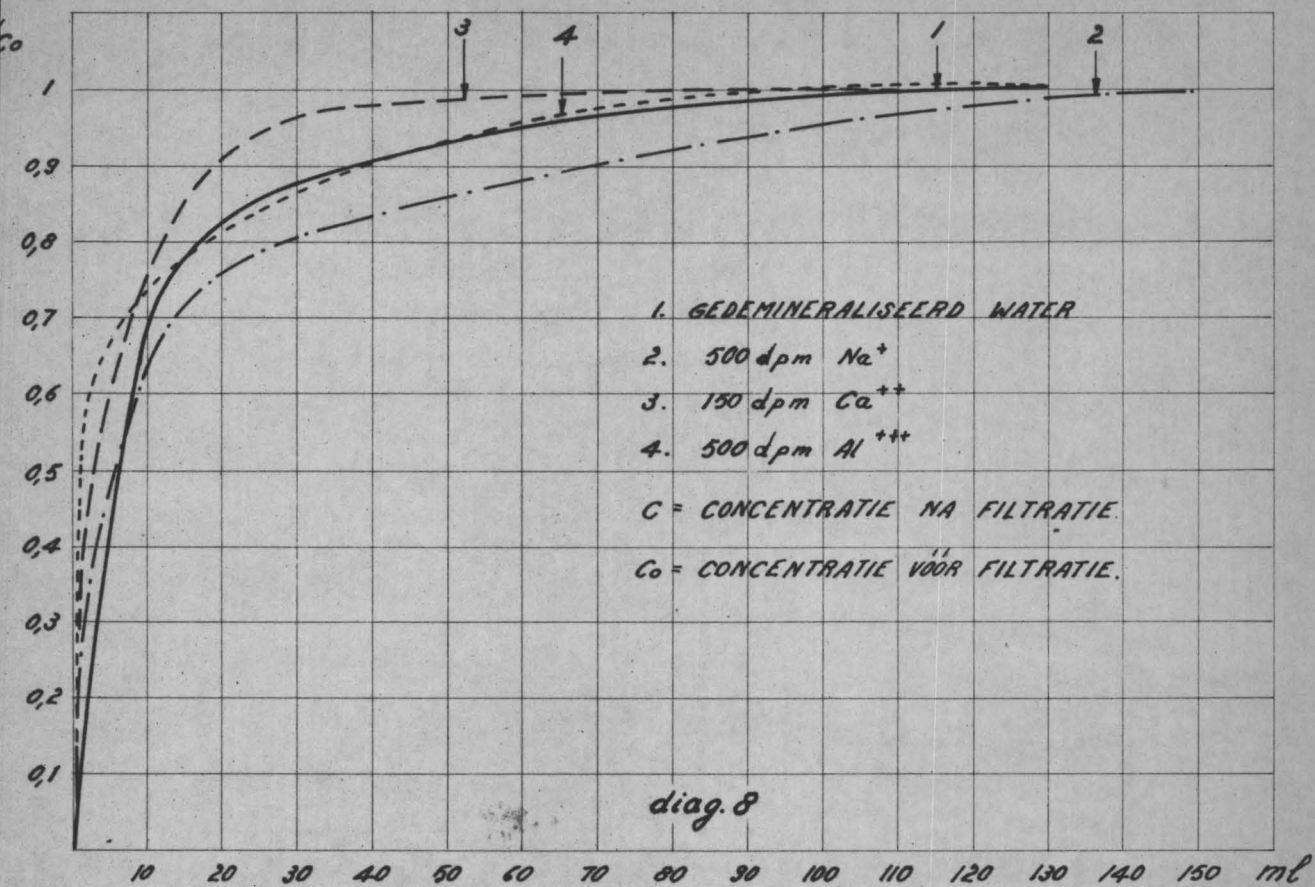
TABEL 28.

INVLOED VAN DE KOLOMLENGTE OP DE VERWIJDERING VAN GEMENGDE FISSIEPRODUKTEN BIJ  
MIDDEL VAN GEROT HOUTMEEL.

Geperkoleerd volume	Procentuele verwijdering bij een kolomlengte van				
	20 cm	40 cm	60 cm	80 cm	100 cm
25 liter	60	83	96	95	98
40 liter	62	72	90	95	98
50 liter	61	66	84	91	97
75 liter	65	79	87	87	96

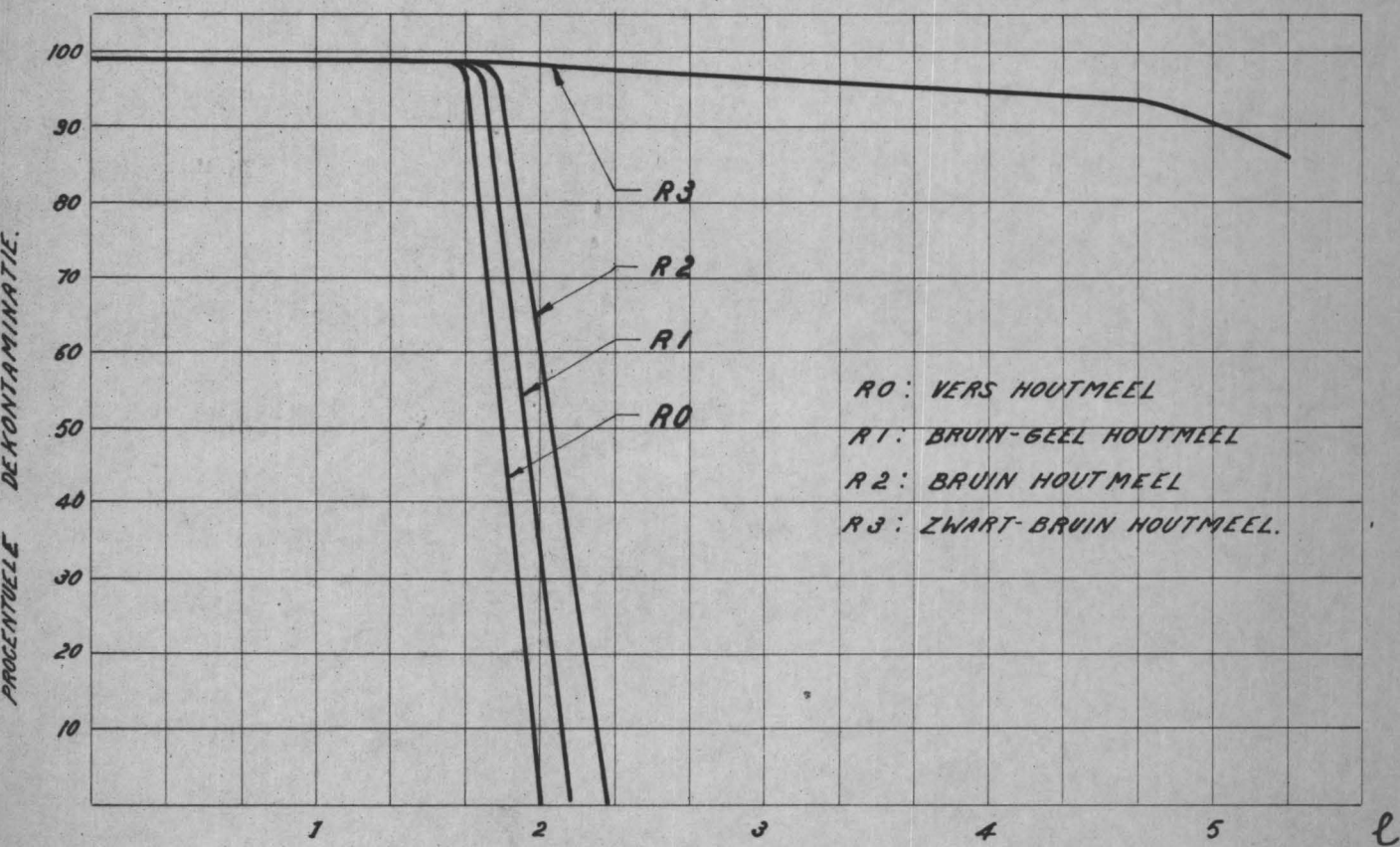
- 95 -  
**VERWUDERING VAN  $Sr^{90}$**

**INVLOED VAN VREEMDE IONEN OP DE BEHANDELING MET HOUTMEEL.**



**VERWUDERING VAN  $Sr^{90}$**

**INVLOED VAN DE ROTTINGSGRAAD OP DE PROCENTUELE DEKONTAMINATIE.**



Uit deze proeven blijkt dat, bij normale doorloopsnelheid, een minimum kolomhoogte van 1 m vereist is .

De invloed van calciumverbindingen op de fixatie werd reeds voor talrijke andere materialen vastgesteld . Ten einde deze invloed op te heffen, hebben wij met-fissieprodukten-besmet leidingwater voorbehandeld met  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en daarna doorheen 2 kolommen van 2,5 l inhoud, gevuld met houtmeel, gefiltreerd . Na "break-through"(\*) van de eerste kolom, werd zij verwijderd, de tweede kolom werd op de eerste plaats geschoven en zelf vervangen door een nieuwe .

De resultaten van deze proef delen wij mede in tabel 29 .

De beginactiviteit der oplossing bedroeg er  $4,5 \times 10^{-3} \mu\text{c/ml}$  ; na behandeling met  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was de activiteit herleid op  $1,3 \times 10^{-3} \mu\text{c/ml}$  .

---

(\*) "break-through" : Het doorlekkelen van radioactieve bestanddelen doorheen een kolom gevuld met ionenwisselaar .

TABEL 29.

VERWIJDERING VAN GEMENGDE FISSIEPRODUKTEN DOOR EEN CALCIUMPHOSPHAATBEHANDELING  
 GEVOLGD DOOR ADSORPTIE OP TWEE GEROTTE-HOUTMEELKOLOMMEN.

Gepercoleerd volume (in liter).	Procentuele vermindering van de radioactiviteit.		
	Door filtratie door houtmeel alléén		Door behandeling, eerst met $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , vervolgens door filtratie doorheen twee houtmeelkolommen.
	door 1 kolom	door 2 kolommen	
25	98,7	99,9	99,9
50	99	99,7	99,9
75	99	99,6	99,9
100	96,4	98,2	99,4
125	95,7	98,2	99,4
150	92,8	97,8	99,3
175	83,8	96,3	98,8
200	87,8	96,6	98,9
Eerste kolom vervangen door de tweede, een nieuwe kolom gebracht op de tweede plaats.			
225	94,3	96,4	98,8
250	97,4	98	99,4
275	97,4	99,9	99,9
300	95,4	99,8	99,9
325	95,7	99,2	99,8
350	95,6	99	99,7
375	89,8	97,4	99,2
400	93,4	99,2	99,8
425	89,6	98	99,4
450	87,2	97,6	99,3
475	89,7	97,6	99,3
500	86,4	98	99,4



Het gebruik van gerot houtmeel levert dus bepaalde voordelen ; men dient echter door rotting een gistingsproces in de hand te werken ten einde tijdig over de nodige hoeveelheden ontbonden materiaal te beschikken ofwel uit te zien naar een ontbonden organisch materiaal dat in de natuur in grote hoeveelheden wordt aangetroffen . Deze gedachtengang heeft ons geleid tot het beproeven van ligniet .

### 3. BRUINKOOL.

Bruinkool (ligniet) wordt in grote hoeveelheden aangetroffen in de omgeving van Mol [30] en is bekend om zijn aanzienlijke kationische sorptiecapaciteit, die nog kan verhoogd worden door sulfonatie . Doordat de sulfonatie te hoge installatiekosten zou bijbrengen beperkten wij ons tot het natuurlijk ligniet.

Wij hebben vooreerst op empirische wijze een studie uitgevoerd van de verschillende factoren, die de dekontaminatiegraad kunnen beïnvloeden .

#### 3.1. Voorbehandeling van het ligniet.

Het natuurlijk ligniet is een onzuiver materiaal waarvan de ionenwisselende groepen in contact geweest zijn met het grondwater d.w.z. met Ca-, Na-, H-, Fe-ionen en ermede een evenwicht hebben ingesteld .

Ten einde de nuttige sorptiecapaciteit van het materiaal te verbeteren spoelden wij het ligniet met HCl 1N, of HNO<sub>3</sub> 1N, of NaCl 1N, of NaNO<sub>3</sub> 1N .

Door deze voorbereide kolommen werd ten slotte de radioactieve oplossing gepercoleerd (tabel 30) : ze bevatte oorspronkelijk 1000 dpm Na-ionen bij een pH-waarde van 5 en hield een hoeveelheid Cs-zouten in, overeenstemmend met 911 slagen per minuut voor 1 ml .

TABEL 30.

INVLOED VAN DE VOORBEHANDELING VAN LIGNIET OP DE FIXATIE VAN Cs<sup>137</sup>.

Volume (in ml)	Procentuele "break-through" na voorbehandeling van het ligniet met :				
	Getuige	HCl N/l	HNO <sub>3</sub> N/l	NaCl N/l	NaNO <sub>3</sub> N/l
100	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1
200	2	1,2	1,2	0,1	0,1
300	5,5	3,2	3,7	0,1	0,3
400	10,1	9	8,4	0,2	1,1
500	17,2	16,1	15,4	2	3,4
600	21,9	24,5	26,2	4,6	5,7
700	23,5	29,4	28,8	11	10,6
800	31,2	37,6	33,4	11,3	16,9
900	34	44,4	43,3	21,7	26,6
1000	37,5	48,2	49,6	28,7	30,4

Deze bevindingen wijzen erop dat een voorbehandeling met verdund zuur nadelig inwerkt op de fixatie van Cs<sup>137</sup>, in aanwezigheid van Na<sup>+</sup> - ionen ; een voorbehandeling met NaNO<sub>3</sub> of NaCl verhoogt daarentegen de dekontaminatiegraad alsook de nuttige gebruiksduur der kolommen .

Er werden eveneens proeven uitgevoerd om de invloed van de pH te bepalen op de verwijdering van gemengde fissieprodukten bij middel van ligniet, voorbehandeld met HNO<sub>3</sub> of NaNO<sub>3</sub> (tabel 31) .

Daartoe werd leidingwater gebruikt, inhoudend 25 dpm Ca-ionen en een hoeveelheid fissieprodukten overeenstemmend met 915 slagen per minuut voor 1 ml. De kolomdiameter bedroeg 1,3 cm en de hoogte 10 cm ; het te behandelen water bevond zich op pH=5, pH=7, of pH=9 .

TABEL 31.

INVLOED VAN DE VOORBEHANDELING EN VAN DE pH OP DE FIXATIE VAN GEMENGDE FISSIE-  
 PRODUKTEN .

Gepercoleerd volume (in ml).	Procentuele "break-through"					
	Voorbehandeling van het ligniet met :					
	HNO <sub>3</sub> N/l			NaNO <sub>3</sub> N/l		
	pH = 5	pH = 7	pH = 9	pH = 5	pH = 7	pH = 9
100	3,5	2,3	1,8	1,9	2,9	2,6
200	3,5	2,9	3	2,6	4,5	5
300	3,5	3,1	3	2,7	4,7	5,3
400	3,5	2,9	3,3	2,9	5,1	6,2
500	4,3	3	4	2,8	5,7	7,7
600	4,4	3	3,9	2,7	6,1	9
700	6,2	3,4	5,5	3	6,1	8,8
800	7,6	3,4	5,8	2,7	6,5	10,1
900	8,8	4,1	7,3	3	6,1	13,3
1000	11,1	4,8	8	3,2	7,5	14,7
1100	13,4	5,1	7,6	3,0	7,4	16,8
1200	14,1	5,5	8,4	3,2	7,5	18,3
1300	15,9	6,2	9,9	3,5	9,3	21,7
1400	18,6	7,1	9,8	3,8	9	22,5

De belangrijke en vroegtijdige "break-through" bij pH = 9 en voorbe-  
 handeling van het ligniet met NaNO<sub>3</sub>, menen wij te wijten aan een peptisatie  
 ten gevolge van de voorbehandeling met Na-zouten en een gedeeltelijke oplos-  
 baarheid bij pH = 9 ; de donkere kleur van het effluent staft deze laatste  
 veronderstelling .

3.2. Invloed van de kationenonzuiverheden en de pH.

Het afvalwater bevat meestal een bepaalde concentratie aan vreemde kationen, waaronder hoofdzakelijk  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ . Wij hebben enerzijds de invloed nagegaan van stijgende concentraties Na- en Ca-ionen bij een bepaalde pH-waarde en anderzijds de invloed van de pH bij een konstante Na- of Ca-ionenconcentratie. Deze proeven werden uitgevoerd in kolommen van 9 cm hoogte en diameter van 1,3 cm, gevuld met ligniet, voorbehandeld met  $\text{HNO}_3$  N/l. Tabel 32 geeft de uitslagen weer van de proeven op gedestilleerd water, gekontamineerd met gemengde fissieprodukten in aanwezigheid van variërende concentraties aan Na- en Ca-ionen, de pH zijnde geregeld op 3.

Voor de proeven, waarvan de uitslagen in tabel 33 zijn samengevat, werd gebruik gemaakt van gedestilleerd water, gebracht op een concentratie aan Na- en Ca-ionen respektievelijk 100 en 200 dpm; de pH vormde also de enige variërende faktor.

TABEL 32.

INVLOED VAN STIJGENDE KONCENTRATIES Na- EN Ca-IONEN OP DE FIXATIE VAN GEMENGDE FISSIEPRODUKTEN.

Geperkoleerd volume ( in ml )	Procentuele "break-through".								
	Na- ionenconcentratie :			Ca- ionenconcentratie :					
	20 dpm	50 dpm	100 dpm	50 dpm	100 dpm	150 dpm	200 dpm	300 dpm	500 dpm
200	1,6	0,7	0,8	9,7	9,9	6,9	5	6,6	8,1
400	3,3	1,2	5,9	20,8	23,6	25,6	22,2	24	29,2
600	4,4	3,3	3,6	28,3	32,8	22,8	31,4	35,8	41
800	4,8	10,6	4,7	30	28,8	35,2	27	33,2	44,5
1000	5,3	5,4	4,5	38,8	29,4	28,2	41,3	43,6	28,7
1200	7,4	6,9	7,2	20	20,8	34,4	47	35,5	40,5
1400	6,5	8,9	14,7	33,4	38,8	30,8	40	38,5	50,7
Gemiddelde :	4,5	5,3	5,8	25,8	26,3	26,3	30,5	31,2	33,2

TABEL 33.

INVLOED VAN DE pH OP DE FIXATIE VAN GEMENGDE FISSIEPRODUKTEN BIJ KONSTANTBLIJ-  
 VENDE Na- EN Ca - IONENKONCENTRATIES .

Volume (in ml)	Procentuele "break-through".					
	Koncentratie aan Na-ionen : 100 dpm			Koncentratie aan Ca-ionen : 200 dpm		
	pH = 5	pH = 7	pH = 9	pH = 5	pH = 7	pH = 9
200	5,3	2,4	3,8	5,2	5,4	5,8
400	1,4	5,2	6	22,7	17,7	16,8
600	3,3	3,6	9,5	22,8	19,4	18,8
800	2,5	4,5	10	22,9	21	18,1
1000	5,2	1,2	9,9	35,3	45,4	----
1200	3,4	8,8	17,1	41	42,3	37,6
1400	6,4	7,7	10,1	38,3	44,6	32,5
Gemiddelde :	3,6	4,8	8,1	26,9	28,1	----

Uit de tabellen 32 en 33 leiden wij af dat de concentratie aan Ca-  
 ionen in hoge mate de bruikbaarheid van lignietkolommen beïnvloedt .

Men dient daarom te streven naar een volledige verwijdering van de  
 Ca-verbindingen uit het water vooraleer de behandeling op ligniet aan te vangen.

Bij deze behandeling, blijkt de Ca-ionenconcentratie van het water  
 immers van veel meer belang te zijn dan de concentratie der Na-ionen.

De invloed van de pH is niet duidelijk alhoewel, bij aanwezigheid van  
 Na-ionen, een enigszins stijgende "break-through" vastgesteld wordt bij hogere  
 pH. Deze stijgende elutie ging eveneens gepaard met een kleuring van het kolom-  
 effluent ; ons inziens dient de oorzaak opnieuw gezocht te worden in een toene-  
 mende aantasting van het ligniet .

### 3.3. Praktische toepassingsmogelijkheden.

Wij hebben daarenboven enkele proeven uitgevoerd ten einde de mogelijke aanwendingstechnieken te bepalen. Daartoe werden, bij verschillende pH-waarden, leidingwater en gedestilleerd water gekontamineerd met gemengde fissieprodukten en gefiltreerd door lignietlagen van respectievelijk 50 cm en 1 cm dikte.

In het eerste geval werd het materiaal aangebracht in kolommen, in het tweede geval op een Buchner-trechter, met een vacuümleiding aangesloten.

De resultaten worden verzameld in tabel 34.

TABEL 34.

#### ZUIVERING VAN RADIOAKTIEF WATER DOOR FILTRATIE DOORHEEN LIGNIETLAGEN.

Volume behandeld water (in bedvolumen) (**)	Procentuele verwijdering der radioactiviteit (*)			
	Lignietkolommen (50 cm hoog)		Ligniet - filterlaag (1 cm dik)	
	Proef I	Proef II	Proef III	Proef IV
60	98,4	98,2	98,6	98,4
120	98,4	97,8	98,3	99,5
150	98,4	97,8	97,3	98,8
250	---	---	94,5	97,-

(\*) Voor de proeven I en III werd de pH van het gekontamineerd gedestilleerd water op pH = 3 geregeld bij middel van verdund  $\text{HNO}_3$ , voor de proeven II en IV op pH = 9 bij middel van verdund  $\text{NaOH}$ .

(\*\*) De term "bedvolume" betekent het volume gepercoleerd water, waarbij het schijnbaar kolomvolume als eenheid wordt gekozen.

Alhoewel de hierboven beschreven studie niet toelaat de juiste omstandigheden te bepalen waarin ligniet het voordeligst kan aangewend worden, wijst ze toch op het nut van een voorbehandeling van het ligniet met een Na-zout, op de noodzakelijkheid het te dekontamineren water vooraf te verzachten en op de mogelijkheid 98 % der fissieprodukten te verwijderen door filtratie doorheen ligniet.

De proeven over de praktische gebruikstechnieken duiden tevens op de mogelijkheid het ligniet aan te wenden ofwel in hoge kolommen ofwel in dunne filtratiebedden. De ionenwisselingsprocessen dienen echter bestudeerd te worden voor elke radioisotoop afzonderlijk.

\* \* \*

B. BRUINKOOL ALS IONENWISSELAAR VOOR DE BEHANDELING VAN SCHEIKUNDIG ONZUIVER AF-  
VALWATER.

In deze meer gedetailleerde studie wordt het ligniet in eerste plaats fysisch omschreven en daarna worden zijn ionenwisselende eigenschappen bestudeerd in statische en dynamische omstandigheden.

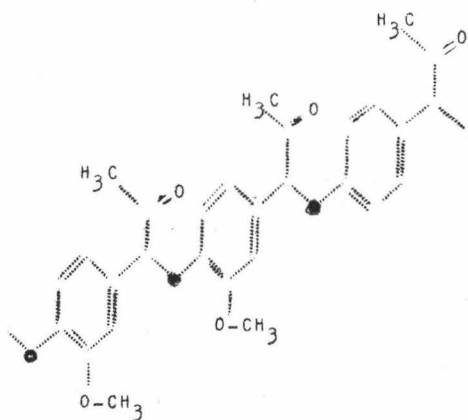
I. PHYSISCHE KONSTANTEN.

Ten einde een beter inzicht te bekomen in de natuur en de aard der fixatie op ligniet, hebben wij getracht dit materiaal fysisch te omschrijven. De hypothese over structuur is gesteund op literatuurgegevens terwijl de dichtheid, de sorptiecapaciteit en de ionenbezetting proefondervindelijk werden opgezocht.

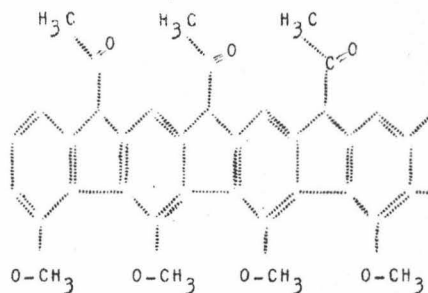
1.1. Natuur der ionenuitwisselende groepen.

Het hoofdbestanddeel van bruinkool zou een termohydrolyseprodukt zijn van cellulose en zou volgens GILLET [38] door volgende formules voorgesteld worden :

A.  
Lignine polymeer.



B.  
Condensatieproduct.



Karboxylgroepen en, mogelijks, sulfonzure groepen zouden door biologische oxydatie op deze ringstructuren kunnen gevormd worden. Een eerste aanduiding voor de sulfonzure groepen hebben wij gevonden in het zwavelgehalte. Het bedraagt 0,56 me/g, d.w.z. precies de totale sorptiecapaciteit, zoals verder zal aangegeven worden. Nochtans wijst de titratiecurve op een zwak zure ionenwisselaar.

### 1.2. Uitwisselingscapaciteit.

De uitwisselingscapaciteit werd als volgt bepaald :

Een gram ligniet, gedroogd bij 110°C werd in een kolom gebracht en voorbehandeld met 1 N HCl ten einde de uitwisselingsfuncties in de  $[H^+]$ -vorm te brengen en de andere kationen te verdrijven. Na deze voorbehandeling werd het ligniet in de kolom gewassen totdat het effluent neutraal reageerde tegenover methylorange ; daarna werd de verzadigingsvloeistof door de ionenwisselaar gestuurd. Deze laatste bevatte het verzadigend kation, b.v.  $Sr^{++}$ , gemerkt met zijn radioactieve isotoop  $Sr^{89}$ .

De sorptiecapaciteit werd bepaald door het verschil tussen de totale hoeveelheid Sr-ionen op de kolom gebracht en eruit gespoeld, waarbij rekening werd gehouden met het doodvolume van het geheel.



Door deze methode werden op de onderzochte monsters volgende resultaten behaald :

- bij luchtdroog ligniet : 0,43 tot 0,47 me/g, naar gelang het vochtgehalte,
- bij gedroogd ligniet : 0,56 me/g .

1.3. Mineraal gehalte en minerale bezetting.

Ligniet werd gewassen met water, daarna uitgeloozd met HCl N/l of NaNO<sub>3</sub> N/l . De perkolaten van deze bewerking werden ontleed op Ca- en Fe-gehalte.

TABEL 35.

Ca- EN Fe -GEHALTE VAN DE PERKOLATEN NA BEHANDELING MET WATER, HCl N/l EN NaNO<sub>3</sub> N/l .

Eluans	Ca - gehalte	Fe-gehalte (*)
Water	0,014	0,08
HCl N/l	0,13	0,16
NaNO <sub>3</sub> N/l	0,12	0,15

Steunend op deze gegevens stellen wij de volgende ionenbezetting voor :

- Ca<sup>++</sup> : 0,12 tot 0,13 me/g,
- Fe<sup>+++</sup> : 0,15 tot 0,16 me/g,
- andere ionen : 0,29 tot 0,27 me/g,
- totale capaciteit : 0,56 me/g .

---

(\*) Gezien de moeilijkheid met zekerheid de Fe<sup>++</sup>- van de Fe<sup>+++</sup>- Ionen te onderscheiden, werd het totale ijzergehalte bepaald en uitgedrukt als Fe<sup>+++</sup> .

1.4. Dichtheid, doodvolume en vochtgehalte.

Het ligniet, gevonden in de omgeving van Mol, vertoont een hoog vochtgehalte ; het luchtdroog materiaal bevat nog 20 % water ; om het volledig droog te krijgen moet men het gedurende meerdere uren tot bij 100°C verwarmen : het dient in de praktijk vooraf gemalen en daarom vooraf gedroogd te worden ; het vochtgehalte en de volumevermindering werden bepaald voor verschillende korrelgrootten (tabel 36).

TABEL 36.

VOCHTGEHALTE EN VOLUMEVERMINDERING VAN LIGNIET VAN VERSCHILLENDE KORRELGROOTTEN.

Deeltjesgrootte (in Mesh ASTM).

	10 - 18	18 - 35	35 - 50	50 - 80	80 - 100
(-Δv) bij 100°C	28 %	27 %	27 %	27 %	23 %
vochtgehalte	23 %	25 %	26 %	22 %	20 %

Het eenvoudig verband tussen schijnbare , werkelijke dichtheid en dode fraktie, levert ons :

$$R_b = (1 - f_e)dw,$$

waarin  $dw$  = werkelijke dichtheid,

$f_e$  = dode fraktie,

$R_b$  = schijnbare dichtheid.

Het doodvolume werd bepaald bij middel van de methode van ORCUTT [52].

Deze methode is eenvoudig maar niet zeer nauwkeurig doordat zij geen rekening houdt met het gebonden water, waarvan de hoeveelheid afhangt van het

gebruikte anion. Deze foutenbron mag echter verwaarloosd worden gezien het klein bedrag van het gebonden water in vergelijking met het doodvolume.

TABEL 37.

SCHIJBARE DICHTHEID, DODE FRAKTIE EN WERKELIJKE DICHTHEID VAN BRUINKOOL VAN VERSCHILLENDE KORRELGROOTTE.

	Korrelgrootte (in Mesh ASTM).				
	10 - 18	18 - 35	35 - 50	50 - 80	80 - 100
Rb	0,49	0,50	0,52	0,54	0,51
fe	0,53	0,52	0,50	0,51	0,51
dw	1,05	1,05	1,07	1,10	1,05

1.5. Verbranding van bruinkool.

Het is de bedoeling na verzadiging met radioactieve kationen, het volume van het gebruikte ligniet te verminderen door incineratie. De verbranding van droog ligniet is exothermisch en vereist, theoretisch, geen supplementaire energie.

TABEL 38.

VERBAND TUSSEN GEWICHTSVERLIES, VOLUMEVERMINDERING VAN OVEN-DROOG EN LUCHT-DROOG LIGNIET, EN KORRELGROOTTE.

	Korrelgrootte (in Mesh ASTM).				
	10 - 18	18 - 35	35 - 50	50 - 80	80 - 100
Procent gewichtsverlies door incineratie van luchtdroog ligniet.	94	94	92	87	83
Procent volumevermindering door incineratie van luchtdroog ligniet.	90	90	90	88	87
Procent gewichtsverlies door incineratie van oven-droog (100°C) ligniet	92	91	90	85	80

De gewichts- en volumevermindering der kleinere frakties is minder belangrijk uit oorzaak van het hoger zandgehalte dat, op zicht, duidelijk waar te nemen viel.

## 2. TEORETISCHE BESCHOUWINGEN OVER LIGNIET, BRUIKBAAR ALS IONENWISSELAAR [3].

De gangbare theorieën over ionenwisseling werden door BAETSLE [4] samengevat en verder uitgewerkt. Daar zij in de huidige studie een rechtstreekse toepassing vinden, en er ook aan de praktijk worden getoetst, worden zij hier in het kort weergegeven.

### 2.1. Uitwisselingscapaciteit van een kolom.

Wanneer de uitwisselingscapaciteit en de fysieke konstanten van een ionenwisselaar gekend zijn, kan, bij het instellen van het evenwicht, de volgende balans worden aangegeven :

$$\sqrt{_{\text{sat}}} \cdot C_o = g Q + v \cdot C_o \cdot f_e \quad [I]$$

m.a.w. de hoeveelheid stof, opgenomen in de kolom, is gelijk aan de som van de hoeveelheid gefixeerde stof en de hoeveelheid opgehouden in het poriënvolume der kolom ; in deze vergelijking is :

- $\sqrt{_{\text{sat}}}$  = volume gepercoleerde vloeistof bij verzadiging,
- $C_o$  = beginkoncentratie in me/ml,
- $Q$  = uitwisselingscapaciteit in me/g,
- $f_e$  = dode fraktie,
- $v$  = kolomvolume,
- $g$  = gewicht ionenwisselaar,
- $R_b$  = schijnbare dichtheid,

ofwel is :

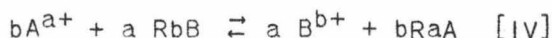
$$\sqrt{_{\text{sat}}} \cdot C_o = v R_b Q + v \cdot C_o \cdot f_e \quad [II].$$

Het saturatievolume wordt dus als volgt uitgedrukt :

$$\bar{V}_{\text{sat}} = v \cdot R_b (Q/Co)_{\text{tracer}} + v f_e \quad [\text{III}]$$

De waarde  $(Q/Co)_{\text{tracer}}$  is de enige onbekende maar is bezwaarlijk experimenteel te bepalen vermits de scheikundige concentratie van het tracer-ion te verwaarlozen is.

Zij kan nochtans wel onrechtstreeks bepaald worden, uitgaande van de massawetvergelijking :



waarin de volgende voorstellingen werden ingevoerd :

$A^{a+}$  = radioactief tracer-ion,

$B^{b+}$  = inactief makroion,

$R_bB$  en  $R_aA$  = resinaten.

De evenwichtskonstante voor deze uitwisselingsreactie wordt uitgedrukt door :

$$K_{AB} = \frac{(R_aA)^b (B^{b+})^a}{(R_bB)^a (A^{a+})^b} \quad [\text{V}]$$

Vervanging van de concentraties door de activiteit der ionen in oplossing, leidt tot formule [VI] :

$$K_{AB} = \frac{(X_{R_aA})^b (Y_B \cdot C_B)^a}{(X_{R_bB})^a (Y_A \cdot C_A)^b} \quad [\text{VI}]$$

daarin beduiden :  $X_{R_aA}$  en  $X_{R_bB}$  de activiteit van het resinaat,

$Y_A$  en  $Y_B$  de aktiviteitscoëfficiënten der ionen in oplossing,

$C_A$  en  $C_B$  de concentraties der ionen in oplossing.

Volgens VANSELOW [85] kan de aktiviteit van het resinaat gelijk gesteld worden aan de "mole fraction" (\*) van het beschouwde ion op het resinaat :

$$X_{RaA} = \frac{Q_{A/a}}{Q_{A/a} + Q_{B/b}} \quad [VII] \quad ; \quad X_{RbB} = \frac{Q_{B/b}}{Q_{A/a} + Q_{B/b}} \quad [VIII]$$

waarin voorstellen  $Q_A$  : capaciteit van de ionenwisselaar voor het "tracer"-ion,  
 $Q_B$  : capaciteit van de ionenwisselaar voor het makro-ion.

Volgens LEWIS en RANDALL [62<sup>2</sup>] kan de aktiviteitskoëfficiënt van het ion vervangen worden door de aktiviteitskoëfficiënt van het zout :

$$Y_A = \frac{(Y_{\pm AX})^{a+1}}{(Y_x)^a} \quad [IX] \quad ; \quad Y_B = \frac{(Y_{\pm BX})^{b+1}}{(Y_x)^b} \quad [X]$$

waarin voorstellen :  $Y_{\pm AX}$  ;  $Y_{\pm BX}$  = de aktiviteitskoëfficiënten der beschouwde zouten ,  
 $Y_x$  = de aktiviteitskoëfficiënt van het anion .

Uit de bovenstaande formules werd door BOYD [10] de algemene vergelijking der ionenwisseling afgeleid :

$$K_{AB}^{1/b} = \frac{(Y_{\pm BX})^{\frac{(b+1)a}{b}}}{(Y_{\pm AX})^{a+1}} (Q_{A/a} + Q_{B/b})^{a/b-1} \frac{(C_B)^{a/b} (Q_A)}{(Q_B)^{a/b} (C_A)} \quad [XI]$$

Uit formule (XI) kan men ten slotte de waarde  $\left[\frac{Q}{C}\right]_A$  of  $\left[\frac{Q}{C}\right]_{\text{tracer}}$  afleiden en overbrengen in formule III. Dit geeft dan het aantal bedvolumen vloeistof dat door de kolom kan perkoleren vooraleer een 50-procentige "break-through" optreedt :

$$n_v = R_b \cdot (K_{AB})^{1/b} \left(\frac{Q}{C}\right)_B^{a/b} \frac{(Y_{\pm AX})^{a+1}}{(Y_{\pm BX})^{\frac{(b+1)a}{b}}} \cdot \frac{1}{(Q_{B/b})^{a/b-1}} + f_e \quad [XII]$$

(\*) "mole fraction" voor het ion A op de ionenwisselaar, betekent de verhouding tussen het aantal me van het ion A gefixeerd op de ionenwisselaar, en de totale hoeveelheid ionen op de ionenwisselaar aanwezig.

## 2.2. Bepaling en berekening der $K_{AB}$ -waarden, voor ligniet.

Wij hebben de  $K_{AB}$ -waarden voor verschillende systemen berekend, steunend op laboratoriumproeven.

Daartoe werd 1 g ligniet gebracht in een kolom met een diameter van 6 mm ; ten einde een volmaakter bevochtiging van het ligniet mogelijk te maken werd het bij middel van  $CO_2$  voorbehandeld.

De samenstelling der verzadigingsoplossing bedroeg : 0,1 N voor de makrokomponent en 1 dpm voor de mikrokomponent, gemerkt met zijn radioisotoop.

100 ml van de verzadigingsoplossing werd op de kolom gebracht en de specifieke radioactiviteit van het effluent werd gemeten. Indien, na perkolatie van 100 ml verzadigingsoplossing, nog geen verzadiging was opgetreden, werd meer vloeistof geperkoleerd.

Wij geven hieronder de bekomen resultaten en de berekeningswijze voor de stelsels CsH ; CsNa ; CsCa ; SrH ; SrNa, SrCa, waarin de Cs- en Sr-ionen voorkomen als mikrokomponenten.

### a. Stelsel Cs-H.

Doorheen 1 g ligniet, voorgewassen met een 1 N salpeterzure oplossing, werd de verzadigingsvloeistof geperkoleerd ; deze laatste was 0,1 N aan salpeterzuur en bevatte 1 dpm Cs, onder vorm van  $CsNO_3$ , en daarenboven radioactief  $CsNO_3$  tot een specifieke activiteit van 1610 cpm/ml (\*).

100 ml van deze vloeistof werd geperkoleerd.

De gemiddelde specifieke radioactiviteit van het perkolaat werd bepaald en bedroeg 1499 cpm/ml.

---

(\*) cpm/ml = aantal slagen per min/ml.

Bij middel van deze proef werd de  $K_{AB}$ -waarde als volgt berekend :

voor  $a = b = 1$  wordt formule [XI] :

$$K_{AB} = \frac{(Y \pm BX)^2}{(Y \pm AX)^2} \cdot \frac{C_B \cdot Q_A}{C_A \cdot Q_B} ,$$

waarin voorstellen :

$Y \pm AX$  = de aktiviteitskoëfficiënt van de mikrokomponent = 1,

$Y \pm BX$  = de aktiviteitskoëfficiënt van de makrokomponent = 0,791 (56)

$Q_A$  = de totale hoeveelheid gefixeerde Cs-ionen. Zij wordt bepaald door het volume geperkoleerde vloeistof, vermenigvuldigd met de concentratie der Cs-ionen in oplossing, vermenigvuldigd met de verhouding tussen de gefixeerde fraktie der Cs-ionen over de niet-gefixeerde fraktie. Deze verhouding wordt gegeven door het verschil der gemiddelde specifieke radioactiviteit van het influent en effluent der kolom, gedeeld door de specifieke aktiviteit van het influent.

$Q_B$  = de sorptiekapaciteit voor de makro-ionen, in dit geval H-ionen. Zij is, gezien de te verwaarlozen waarde van  $Q_A$ , gelijk aan de totale sorptiekapaciteit van het materiaal, d.w.z. 0,56 me/g.

$C_A$  = concentratie van de Cs-ionen, uitgedrukt in me/ml, d.w.z.  $\frac{10^{-3}}{137}$  me/ml.

$C_B$  = concentratie van de H-ionen, uitgedrukt in me/ml, d.w.z. 0,1.

Rekening houdend met deze gegevens wordt :

$$K_{AB} = \frac{(0,791)^2}{1} \times \frac{0,1}{\frac{10^{-3}}{137}} \times \frac{\frac{10^{-3}}{137} \times \frac{111}{1610}}{0,56} = 0,77$$



Op een analoge manier werden de  $K_{AB}$ -waarden bepaald door de andere stelsels. Wij beperken ons hierbij de proefomstandigheden mede te delen alsook de afgeleide waarden van  $K_{AB}$ .

b. Stelsel Cs-Na.

De proefomstandigheden waren analoog aan deze beschreven voor het geval Cs-H, maar het vóórspoelen van ligniet werd uitgevoerd met 1 N  $\text{NaNO}_3$ -oplossing en in de verzadigingsoplossing werd het  $\text{HNO}_3$  vervangen door  $\text{NaNO}_3$ . In deze omstandigheden was  $K_{AB} = 1,51$ .

c. Stelsel Cs-Ca.

De voorbehandelingsoplossing bevatte  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en in de verzadigingsvloeistof werd het  $\text{HNO}_3$  vervangen door 0,1 N  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Voor  $a = 1$ ,  $b = 2$  wordt, volgens formule [XI]

$$K_{AB}^{1/2} = \frac{(Y \pm BX)^{3/2}}{(Y \pm AX)^2} (Q_A + Q_{B/2})^{-1/2} \cdot \frac{(C_B)^{1/2} (Q_A)}{(C_A) (Q_B)^{1/2}}$$

Door substitutie van de verschillende factoren door de vastgestelde waarden, werd bekomen :  $K_{AB} = 37$ .

d. Stelsel Sr-H.

Voor  $a = 2$ ,  $b = 1$ , wordt formule [XI] :

$$K_{AB} = \frac{(Y \pm BX)^4}{(Y \pm AX)^3} (Q_{A/2} + Q_B) \frac{(C_B)^2 (Q_A)}{(C_A) (Q_B)^2}$$

Steunend op de proefresultaten, verwerkt in de hierboven aangegeven formule, wordt :  $K_{AB} = 0,12$ .

e. Stelsel Sr-Na.

Op een analoge manier bedraagt :  $K_{AB} = 1,24$ .

f. Stelsel Sr-Ca.

Voor  $a = 2$ ,  $b = 2$ , wordt formule [XI]

$$K_{AB}^{1/2} = \frac{(Y \pm BX)^3}{(Y \pm AX)^3} \cdot \frac{(C_B)(Q_A)}{(C_A)(Q_B)}$$

en  $K_{AB} = 0,074$ .

2.3. Berekening van het verzadigingsvolume.

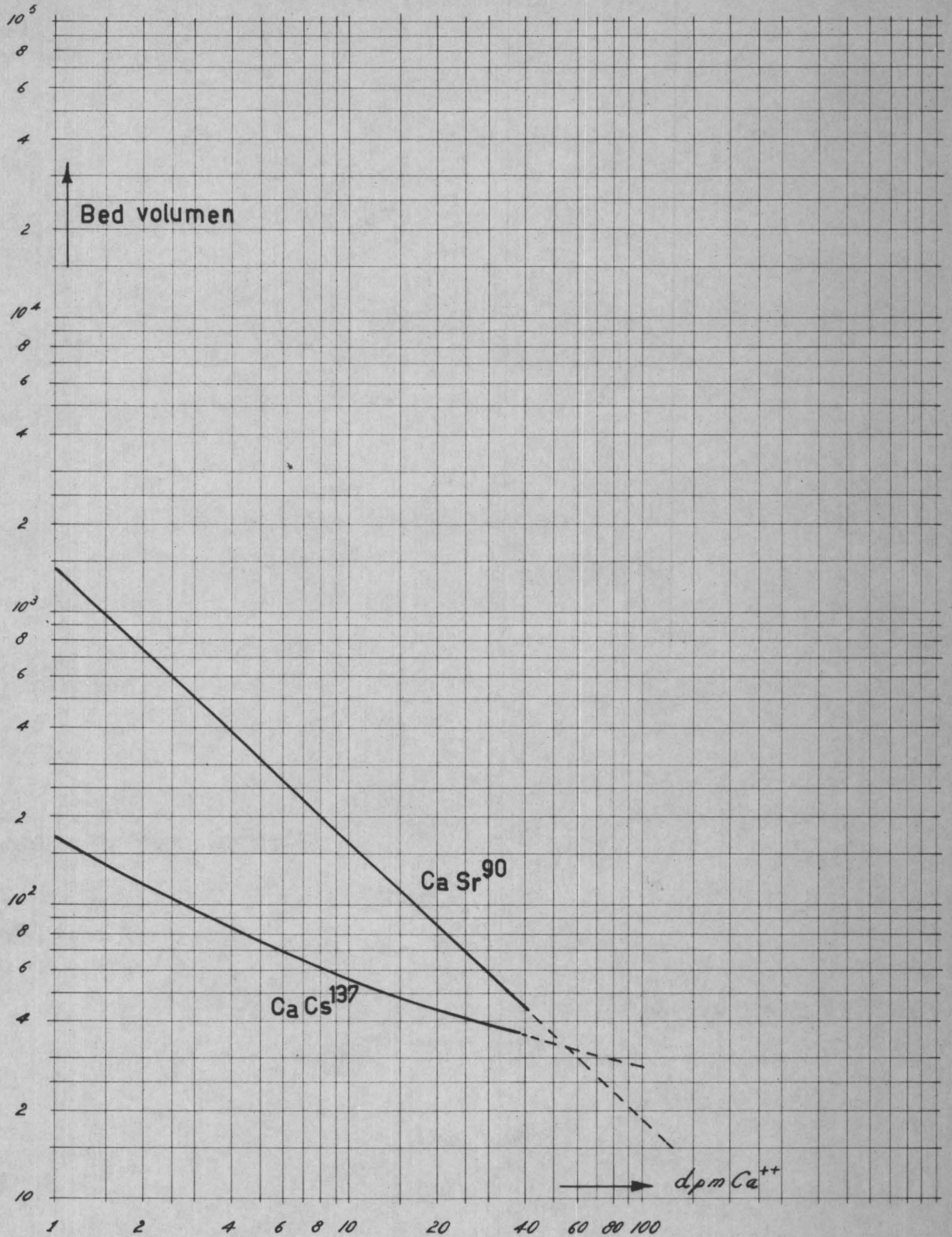
Gebruik makend van de formule [XII] hebben wij de invloed van de Ca- en Na-ionen berekend op de 50-procentige "break-through" van  $Cs^{137}$  - en  $Sr^{90}$  - ionen. Wij hebben de resultaten van deze berekeningen weergegeven in diag. 10 en diag. 11. Zij tonen de storende invloed aan van Ca-ionen op de fixatie van Sr-ionen en, in mindere mate, van Cs-ionen.

Wij leiden uit deze gegevens af dat, in het specifiek geval van de effluenten van Mol, waar het Ca-ionengehalte ongeveer 15 dpm bedraagt, een 50-procentige "break-through" van  $Sr^{90}$  - ionen reeds zou optreden na perkolatie van ongeveer 110 bedvolumen der oplossing.

Om praktische redenen dient dit vermeden te worden : de lignietmethode is immers slechts economisch rendeerbaar wanneer minstens 500 bedvolumen van het afvalwater worden gefiltreerd vooraleer enige noemenswaardige "break-through" optreedt.

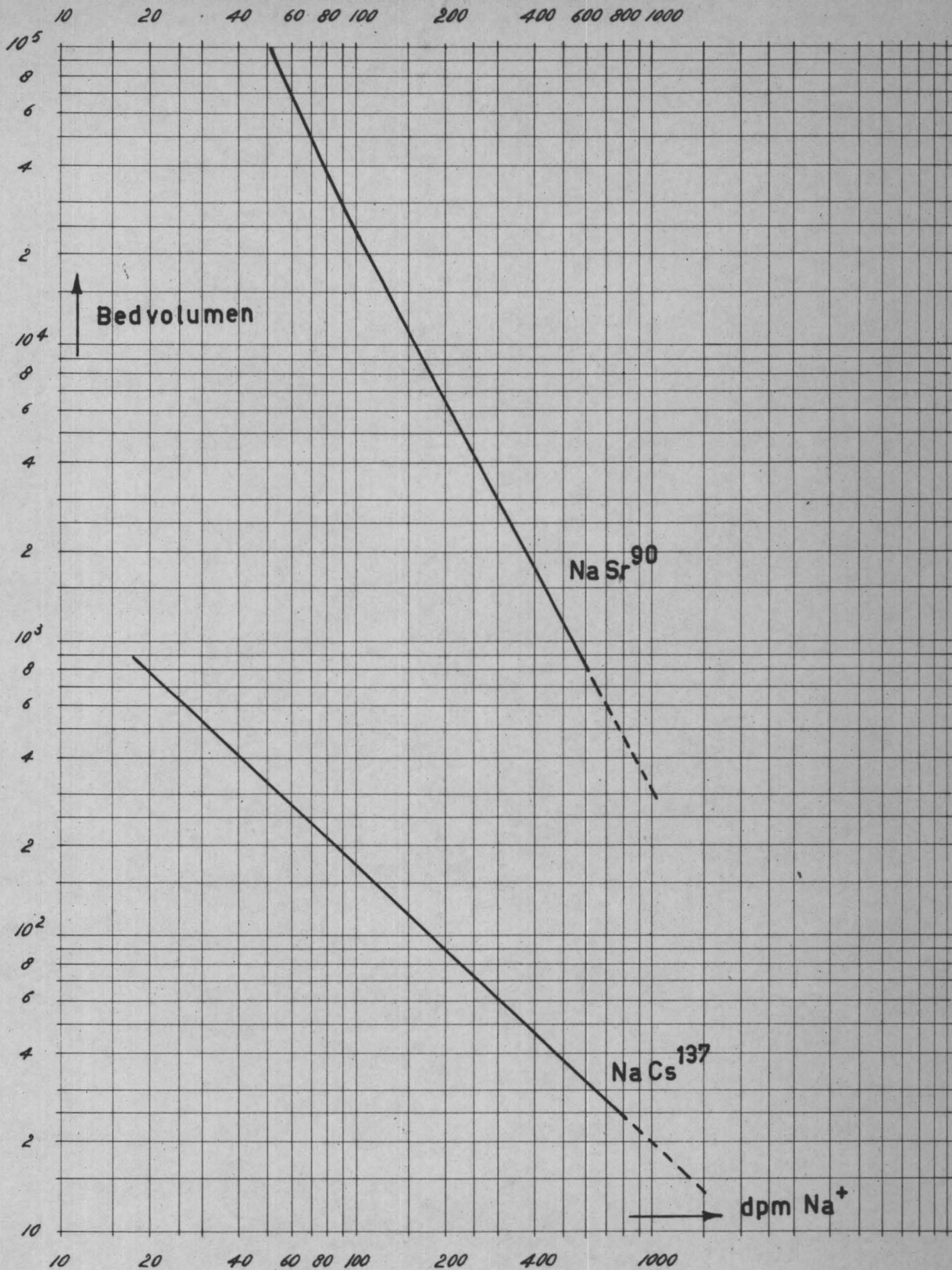
De Ca-ionen dienen dus nog vooraf verwijderd te worden, maar, wanneer men zulks tracht te bereiken bij middel van scheikundige methodes (b.v.  $Na_2CO_3$  -

# FIXATIE VAN $\text{Sr}^{90}$ EN $\text{Cs}^{137}$ OP LIGNIET. INVLOED VAN CALCIUM-IONEN OP HET VERZADIGINGSVOLUME.



# FIXATIE VAN Cs<sup>137</sup> EN Sr<sup>90</sup> OP LIGNIET.

## INVLOED VAN NATRIUM-IONEN OP HET VERZADIGINGSVOLUME.



Diag. 11.

$\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), brengt men aanzienlijke hoeveelheden Na-ionen in oplossing, hetgeen, zoals af te leiden valt uit diag. 11, de Cs-fixatie stoort.

In de veronderstelling dat, na de voornoemde behandeling, de Na-ionen-koncentratie 200 dpm bedraagt, zou een "break-through" der  $\text{Cs}^{137}$ -ionen reeds optreden na perkolatie van 90 bedvolumen der oplossing. In dezelfde omstandigheden zou de 50-procentige "break-through" der Sr-ionen optreden na perkolatie van 6000 bedvolumen der oplossing.

Als besluit van dit gedeelte der studie hebben wij daarom voorgesteld Cs vooraf uit de laboratoriumeffluenten te verwijderen. Daartoe wordt de hierboven beschreven koperferrocyanidemethode aangewend.

Daarna wordt het water onthard door toevoeging van  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bij hoge pH, waarbij reeds talrijke radioactieve zouten worden neergeslagen, en ten slotte worden de laatste sporen  $\text{Sr}^{90}$  uit het water verwijderd door filtratie doorheen ligniet. Deze werkwijze wordt in het volgend hoofdstuk uitvoeriger beschreven.

#### 2.4. Teoretische verklaring nopens de empirische proeven (A-3.1. en 3.2). -----

Steunend op de hierboven aangegeven evenwichtskonstanten is het mogelijk de resultaten der voorproeven op ligniet te verklaren :

- a. Wij hebben tijdens de voorproeven vastgesteld dat een voorbehandeling van ligniet bij middel van  $\text{NaCl}$  of  $\text{NaNO}_3$  betere resultaten opleverde dan een voorbehandeling met  $\text{HCl}$  of  $\text{HNO}_3$  : de evenwichtskonstante van Cs- en Sr-ionen zijn veel gunstiger ten opzichte van Na- dan van H-ionen.
- b. Bij nazicht van de  $K_{AB}$ -waarde voor het stelsel Sr-Ca vindt men een bevestiging van de storende invloed van Ca-ionen die bijgevolg best zullen verwijderd worden.

### 3. KINETISCH GEDRAG VAN LIGNIETKOLOMMEN.

---

In de praktijk volstaat het niet het verzadigingsvolume te kennen : men dient in staat te zijn het volume te voorspellen waarbij een meetbare "break-through" van het radioactief ion zal optreden .

Dit laatste volume is uiteraard veel kleiner dan het eerstgenoemde . Het verzadigingsvolume betekent immers een 50-procentige "break-through" en daarenboven wordt een ionenwisselaarskolom meestal niet in evenwichtsomstandigheden gebruikt .

Het "break-through" - volume alsook de "break-through" - kurve kunnen met een goede benadering berekend worden volgens de theorie van THOMAS [84] die verder werd aangepast door HIESTER en VERMEULEN [44] .

Deze theorieën omtrent het kinetisch gedrag van ionenwisselaarskolommen zijn gesteund op het werkingsschema van het ionenwisselingsproces :

- diffusie van het ion  $A^{a+}$  doorheen de vloeistof naar het adsorberend deeltje,
- diffusie van het ion  $A^{a+}$  (met zijn begeleidend anion) doorheen het adsorberend deeltje,
- uitwisselingsreactie tussen het ion  $A^{a+}$  en het resinaat RB op de plaatsen waar uitwisseling kan optreden,
- diffusie van het uitgewisseld ion  $B^{b+}$  uit het adsorberend deeltje,
- diffusie van het verplaatste ion  $B^{b+}$  in de oplossing .

Het uitwerken van de matematische vergelijkingen, die de uitwisselings-adsorptie beheersen [44] heeft geleid tot het invoeren van enkele nieuwe parameters [71] [86] .

3.1. Koncentratieverhouding ( $\lambda$ ).

$$\lambda = C_A / C_0,$$

verhouding tussen :

$C_A$  = eindactiviteit, na doorgang der vloeistof door de kolom,

$C_0$  = beginactiviteit der vloeistof.

3.2. Saturatieparameter (T).

$$T = \frac{\sqrt{v} - v f e}{R b \cdot v (Q/C)_A} \quad [XIII]$$

$\sqrt{v}$  stelt hierin het gepercoleerd volume voor en  $v$  het kolomvolume.

De relatieve verzadigingsgraad (T) is recht evenredig met het gepercoleerd volume en omgekeerd evenredig met het kolomvolume en de verhouding  $Q/C$ ; vermenigvuldigd met 100 geeft hij het procentueel gebruik der kolom aan.

De formule [XIII] kan als volgt worden uitgewerkt, door substitutie van  $(Q/C)_A$  uit formule [XI]

$$T = \frac{\sqrt{v} - v f e}{v \cdot R b (K_{AB})^{1/b} (Q/C)_B^{a/b} \cdot \frac{(Y \pm AX)^{a+1}}{(Y \pm BX)^{\frac{a(b+1)}{b}}} \cdot \frac{1}{(Q_B/b)^{a/b-1}}} \quad [XIV]$$

### 3.3. Kolomcapaciteitsparameter (S).

$$S = k_{kin} \cdot Q \cdot R_b \cdot \frac{v}{R} \quad [XV] ,$$

waarin voorstellen :

$k_{kin}$  : de kinetische reaktiekonstante (zie 3.5.),

$Q$  : de sorptiecapaciteit,

$R_b$  : de schijnbare dichtheid,

$v$  : het kolomvolume,

$R$  : het vloeistofdebiet .

De kolomcapaciteitsparameter is rechtevenredig met de sorptiecapaciteit van de kolominhoud en met de kontaktduur tussen de oplossing en het adsorbens .

De praktische betekenis van deze parameter kan als volgt worden uitgedrukt : voor een zelfde procentuele verzadiging der kolom is de procentuele "break-through" des te kleiner naarmate de S-waarde groter is .

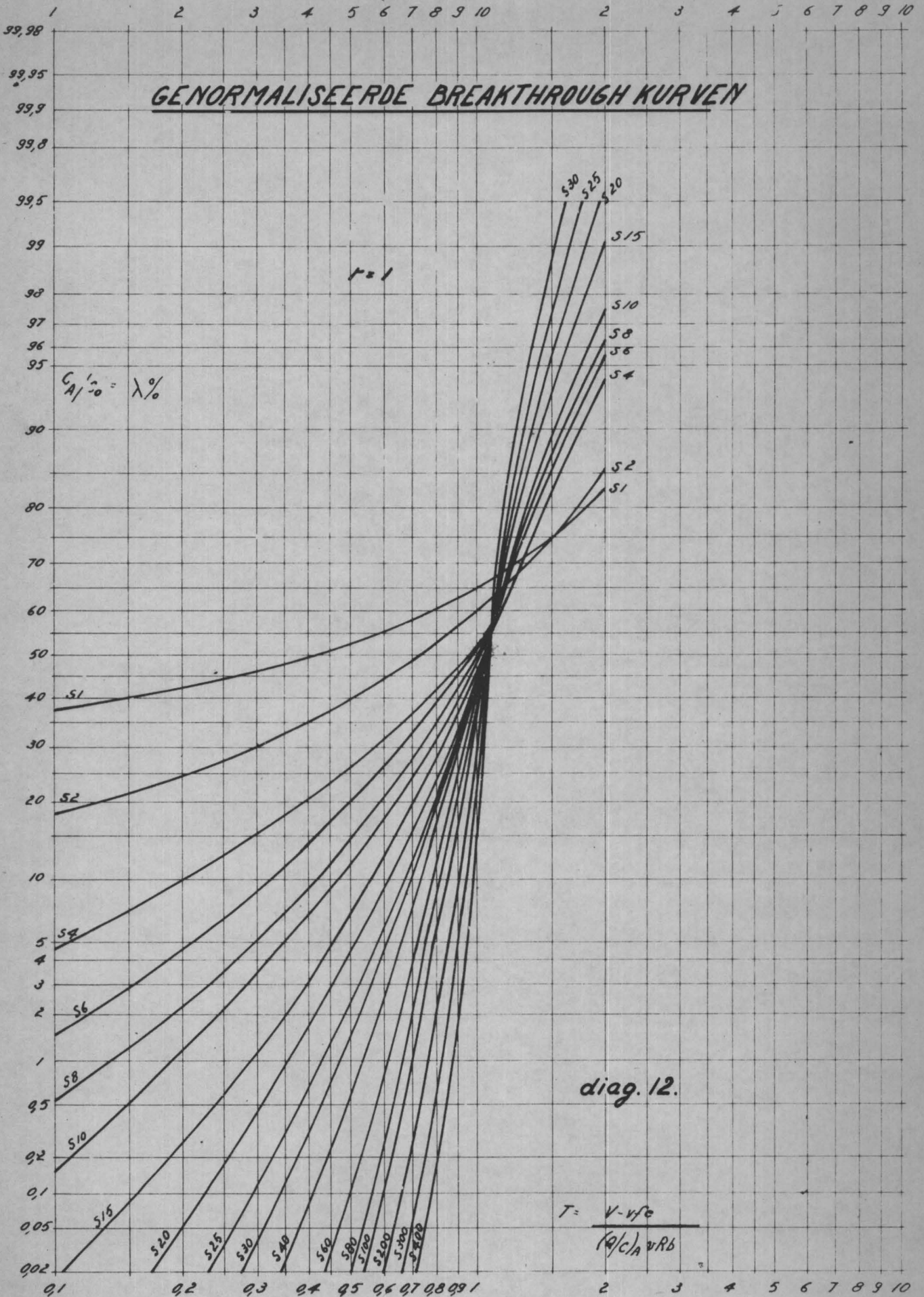
### 3.4. Verband tussen $\lambda$ , T en S.

Door THOMAS [84], VERMEULEN en HIESTER [86], werden de waarden van  $\lambda$  en T uitgezet in een diagramma (diag. 12) . De bekomen kurven geven het verband aan tussen de procentuele "break-through" ( $\lambda$ ) en de verzadigingsgraad der kolom (T) en dit voor verschillende waarden van de kolomcapaciteitsparameter S .

Deze kurven, "genormaliseerde break-through" -kurven genoemd, zijn niet gesteund op laboratoriumproeven, maar zij werden afgeleid uit de mathematische beschrijving van het ionenwisselingsproces [84], waarin de parameters  $\lambda$ , T en S werden ingevoerd .



# GENORMALISEERDE BREAKTHROUGH KURVEN



diag. 12.

$$T = \frac{V - v_f c}{(Q/C) v R_b}$$

Het genormaliseerde "break-through"-diagramma laat toe de S-waarde te bepalen van een kolom in gegeven proefomstandigheden. Het volstaat daartoe op het laboratorium de  $\lambda T$ -kurven proefondervindelijk op te stellen en ze over te brengen op het genormaliseerde "break-through"-diagramma.

De aldus bekomen S-waarde wordt  $S_{exp.}$  genoemd.

De waarde van S kan anderzijds nog berekend worden uit formule [XV]; zij wordt  $S_{th}$  genoemd.

Zodoende beschikt men, b.v. voor ligniet, over een middel om de overeenkomst te bepalen tussen de praktische en de theoretisch berekende resultaten.

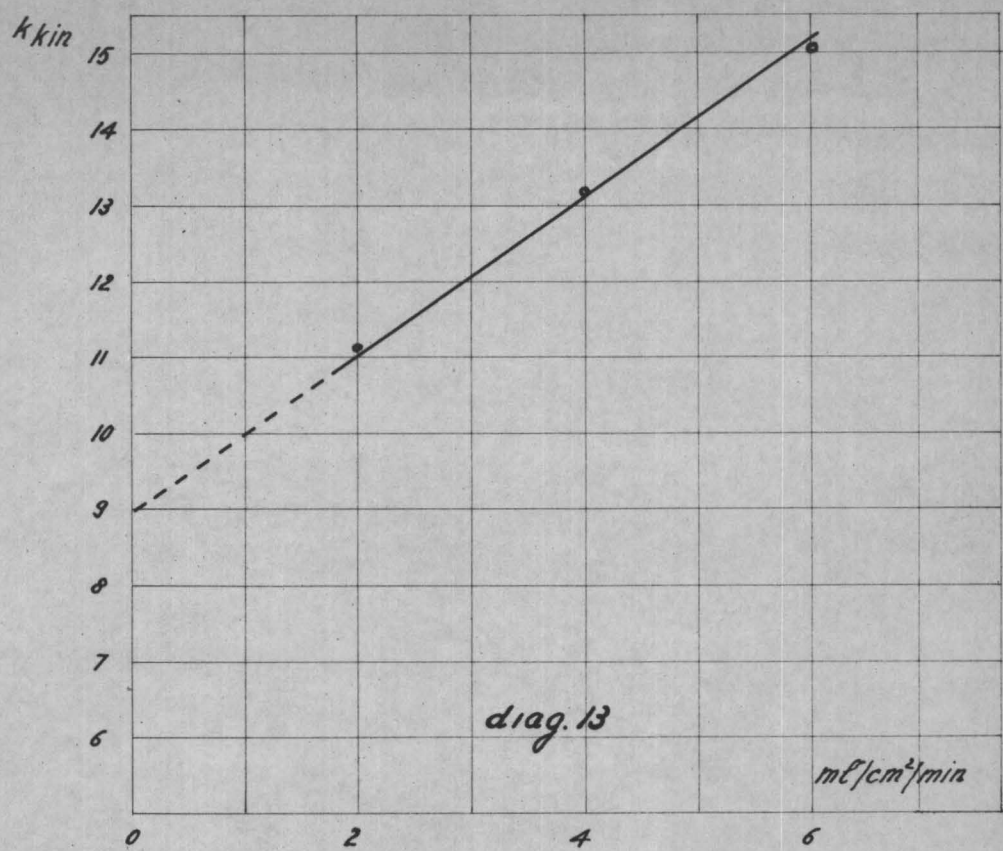
### 3.5. De kinetische reaktieconstante $k_{kin}$ .

De kinetische reaktieconstante ( $k_{kin}$ ) wordt gekenmerkt door de totale uitwisselingsreactie, met inbegrip van de diffusie in de waterlaag en in de ionenwisselaar. Het is dus een algemene waarde, die zelf verschillende variabelen inhoudt. Zij werd bepaald door BAETSLE [3] door de  $\lambda T$ -kurven, opgesteld op grond van laboratoriumproeven, op het genormaliseerd "break-through"-diagramma over te brengen (diag. 12). Op deze manier werd S bepaald. Bij middel van formule [XV] kan vervolgens  $k_{kin}$  berekend worden.

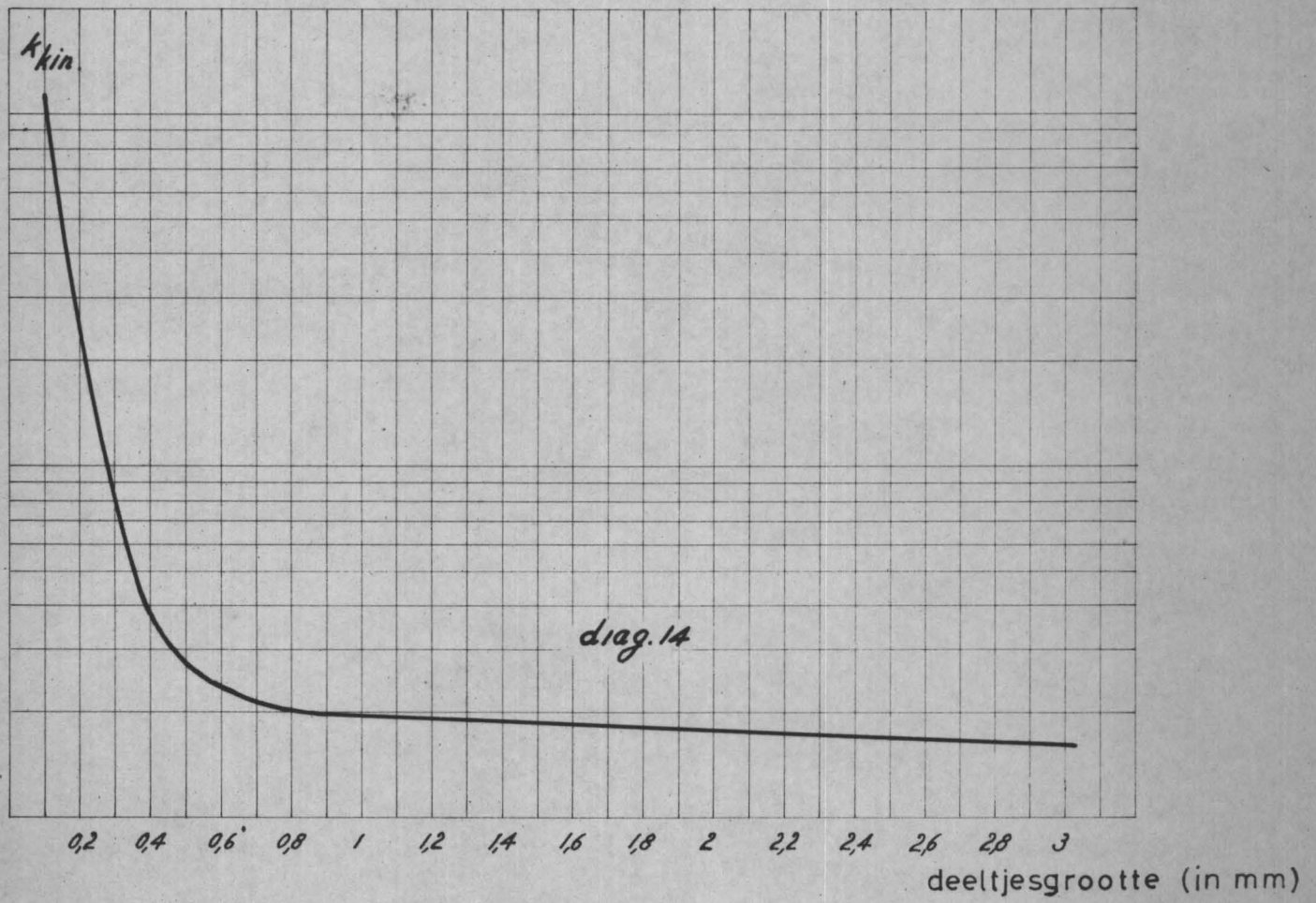
Er werd bij dit onderzoek vastgesteld dat  $k_{kin}$  hoofdzakelijk afhangt van de doorloopsnelheid (diag. 13) en van de korrelgrootte van het materiaal (diag. 14). Daarentegen was  $k_{kin}$ , zoals kon worden verwacht, onafhankelijk van het beschouwde scheikundig systeem.

\* \* \*

### INVLOED VAN HET DEBIET OP $k_{kin}$ .



### INVLOED VAN DE KORRELGROOTTE OP $k_{kin}$ .



Het invoeren van de besproken theorie laat bijgevolg toe, voor een bepaalde korrelgrootte, doorloopsnelheid en kolomhoogte de kolomkapaciteitsparameter (S) af te leiden en daaruit de "break-through"-kurve ( $\lambda T$ ) te voorspellen, en bijgevolg het gedrag der ionenwisselingskolommen ; dit laat verder toe een inrichting op punt te stellen waarvan men een bepaalde dekontaminatiefaktor en gebruiksduur verwacht .

\* \* \*

Er dient opgemerkt te worden dat wij ons, tijdens de theoretische bespreking, beperkt hebben tot de studie van binaire systemen, b.v. Sr-Ca ; Cs-Na .

In de praktijk doen deze gevallen zich zelden voor daar de scheikundige onzuiverheden meestal bestaan uit een mengsel van zouten van Ca, Na, K, Mg...

Om zonder restrikties toepasselijk te zijn, zou de studie dus moeten uitgebreid worden tot de veelvoudige evenwichten . Deze studie is thans aan gang.

Doordat echter het water scheikundig wordt voorbehandeld vooraleer doorheen een lignietlaag te worden gepompt, beperken de kationische onzuiverheden zich voornamelijk tot Na-ionen in aanwezigheid van zeer weinig K-ionen .

## Hoofdstuk V.

### PRAKTISCHE TOEPASSING VAN NATUURLIJKE IONENWISSELAARS IN EEN SCHEIKUNDIG AFVALWATERBEHANDELINGSSYSTEEM.

In hoofdstuk II werd een uitvoerige beschrijving gegeven van de mogelijkheden van de scheikundige methodes voor de zuivering van radioactief afvalwater. Een praktisch behandelingsstelsel werd voorgesteld in hoofdstuk III.

Alhoewel de bekomen resultaten voldoening schenken blijkt dat, in veel gevallen, de dekontaminatiefactor nog dient verbeterd te worden, wil men de opgelegde stortingsvoorwaarden eerbiedigen.

Verdere scheikundige behandeling is omslachtig, het slijkvolume neemt steeds toe en het opdrijven van de dekontaminatiefactor bij een vermenigvuldiging der neerslagreacties is gering. Wij hebben getracht de dekontaminatiegraad aanzienlijk te verbeteren door het inschakelen van ionenwisselaars.

Het aanwenden van ionenwisselaars alléén volstaat meestal niet ; dit zou leiden tot een vroegtijdige verzadiging der kolom indien het effluent sturende bestanddelen bevat. Daarom is het voordelig het water vooraf scheikundig te behandelen, zoals in hoofdstuk IV aangetoond werd. Het hoofdstuk V wordt volledig gewijd aan deze combinatie van methodes, de technologische uitwerking ervan en de bespreking van de bekomen resultaten.

## 1. SCHEIKUNDIGE VOORWAARDEN EN BEHANDELING.

Zoals vroeger reeds aangeduid, bevatten de laboratoriumeffluenten over het algemeen betrekkelijk grote hoeveelheden Ca-verbindingen die storen bij de fixatie van Sr.

Er werd eveneens aangeduid dat, na de verwijdering van het  $\text{Ca}^{++}$ , het water niet rechtstreeks op ligniet kan behandeld worden. Het bevat dan immers een te hoge concentratie aan Na-ionen die een vroegtijdige "break-through" van Cs-ionen zou veroorzaken. Daarom zal het Cs vooraf verwijderd worden door scheikundige precipitatie.

Men stelt dus vast dat de ionenwisseling op ligniet slechts toegepast wordt als slotbehandeling om een bijkomstige dekontaminatiefactor te bekomen.

Volgens deze redenering hebben wij het volgend behandelingschema aangenomen voor de verwijdering van gemengde fissieprodukten :

- behandeling met  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ter verwijdering van  $\text{Cs}^{137}$  ;
- flocculatie met  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  voor de verwijdering van het gevormde  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , alsook van de organische en minerale stoffen in suspensie ;
- flocculatie met  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als algemene dekontaminatie en onthardingsmethode ;
- filtratie door ligniet .

## 2. PRAKTISCHE TOEPASSING VAN HET LIGNIETSYSTEEM.

Ligniet is een goedkope en brandbare ionenwisselaar, waarvan het voornaamste praktisch nadeel gelegen is in zijn zwakke fysische structuur. Bij langdurig gebruik van dit materiaal, bij neutrale of zwak alkalische pH, stelt men een langzame aantasting en peptisatie vast waardoor ten slotte een verstop-

ping der kolommen optreedt. Om deze reden besloten wij uit te zien naar een praktische uitrusting waarbij volume en gebruiksduur van ligniet tot op een minimum worden herleid.

### 2.1. Gebruik van ligniet in gewone ionenwisselaarskolommen.

Bij ligniet met korrelgrootte van  $\pm 0,5$  mm en kolomhoogte van 1 m, (d.w.z. de normale hoogte van ionenwisselaarskolommen) werd in de door ons aangenomen proefomstandigheden een maximaal specifiek debiet vastgesteld van  $4 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ .

Andersom kon een kolom van  $1 \text{ m}^2$  oppervlak een debiet verwerken van  $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$  in de normale proefomstandigheden.

Bij gunstige scheikundige samenstelling (b.v. laag Ca-ionengehalte voor de Sr-fixatie), is de kolom bruikbaar voor minstens 1000 bedvolumen: in het besproken geval betekent dit een behandeling van  $1000 \text{ m}^3$  water; bij een debiet van  $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$  stemt dit overeen met een gebruiksduur der kolom van 416 uur of ongeveer 10 weken.

Volgens onze ondervinding biedt een dergelijk systeem volgende nadelen:

- om reden van het licht oplosbaar karakter van ligniet, wordt de mogelijkheid van gedeeltelijke desintegratie van het materiaal verhoogd hetgeen een bijna zekere verstopping der kolommen zal veroorzaken. Wij zijn er trouwens om deze reden niet in geslaagd grote kolomproeven van lange duur uit te voeren;
- ligniet kan aangewend worden voor de behandeling van effluenten met een concentratie van  $10^{-3}$  curie  $\text{Sr}^{90}$  per  $\text{m}^3$ ; dit betekent voor de uitvoerder en voor de omgeving een werkelijk gevaar: het gaat hier over de behandeling van een "niet-beschermde bron". Het uitwerken van een volledig afge-

scherm systeem met afstandsbehandeling zou nochtans aanzienlijke kosten bijbrengen ;

- een mogelijke fout bij de scheikundige behandeling van het afvalwater zou de Ca-ionenconcentratie van het kolom-effluent plots aanzienlijk opdrijven hetgeen een brutale elutie zou tot stand brengen van het Sr<sup>90</sup>, gedurende meerdere weken opgehoopt .

Om dit risico aanzienlijk te verminderen dient de gebruiksduur van het ligniet verkort te worden door een vermindering van de kolomhoogte en een verhoging van het specifiek debiet .

## 2.2. Gebruik van ligniet in dunne lagen.

Wegens de hierboven beschreven nadelen van het kolomsysteem, hebben wij getracht ligniet toe te passen in dunne lagen van 1 tot 10 cm dikte . Daardoor wordt, bij een hoog specifiek debiet, de gebruiksduur van het ligniet herleid tot 1 of 2 werkdagen van 8 uur .

Daartoe werd het ligniet afgezet binnenin een centrifuge . Het te behandelen effluent werd dan doorheen de afgezette lignietlaag geslingerd .

Dit systeem biedt, volgens onze ondervinding, talrijke voordelen : innig contact tussen water en ligniet, minder gevaar voor verstopping der kolom, hoog specifiek debiet, geringere hoeveelheid opgestapelde radioactieve stoffen en dus minder stralings- en kontaminatiegevaar en ten slotte mogelijkheid om, op een eenvoudige manier, het systeem van op afstand te bedienen en te ledigen .

Een roestvrij-stalen horizontale centrifuge werd op pilot-schaal uitgewerkt (fig. 8) : de trommeldiameter bedraagt 90 cm en de nuttige diepte 45 cm. Dit **stelsel** laat de afzetting toe van lagen maximaal 10 cm dik, en is verder voorzien van een hydraulisch bediend schrepersysteem voor de verwijdering van het



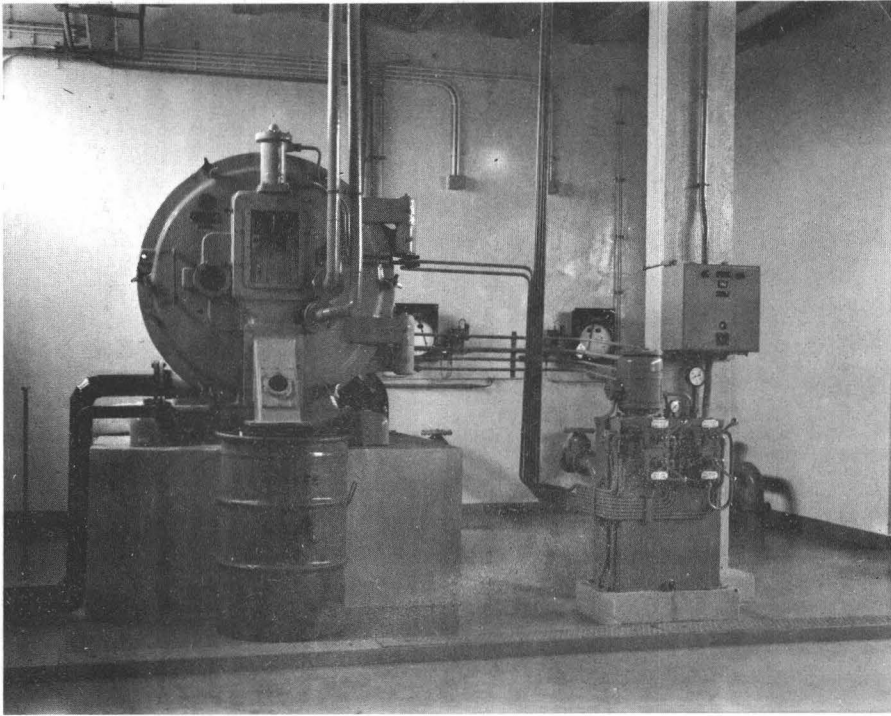


FIG. 8a

-----

CENTRIFUGE VOOR FILTRATIE DOORHEEN LIGNIET (BUITENZICHT)

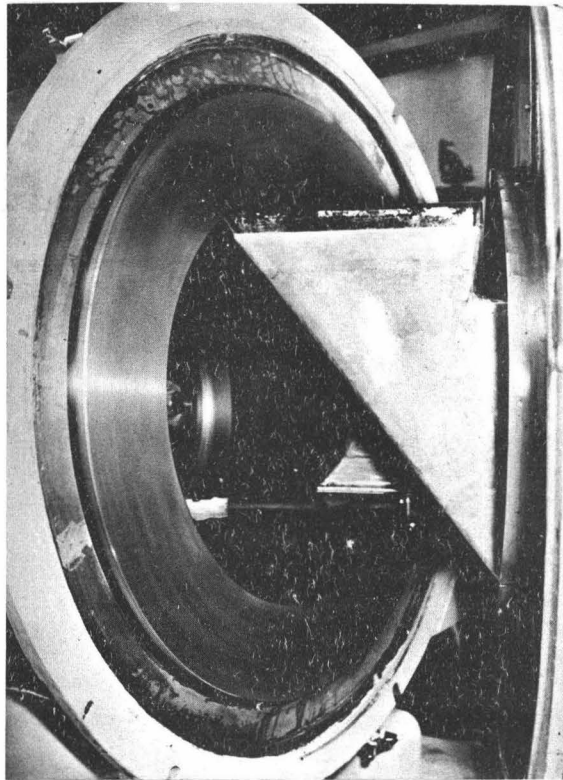


FIG. 8b

-----

CENTRIFUGE VOOR FILTRATIE DOORHEEN LIGNIET (BINNENZICHT).

verzadigde ligniet alsook van een aan- en afvoersysteem van het te behandelen of behandeld water. Als toerental verkozen wij 950 omwentelingen per minuut.

De beschreven centrifuge werd gebruikt voor een debiet van 3 tot 6 m<sup>3</sup>/uur.

### 2.3. Praktische proeven.

Wij hebben een vergelijkende studie uitgevoerd der open-bed- en centrifuge-systemen. Daartoe werd normaal laboratoriumeffluent opzettelijk besmet met een bijkomstige hoeveelheid fissieprodukten. Het effluent werd daarna scheikundig voorbehandeld volgens de vroeger beschreven methodes en ten slotte gepompt op de lignietbedden of in de centrifuge (fig. 9).

#### a. Open-bed-systeem (fig. 10).

Het onbehandeld effluent bevatte een hoeveelheid Sr<sup>90</sup> overeenstemmend met  $8500 \times 10^{-8}$   $\mu\text{c/ml}$ ; na behandeling met  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bedroeg deze waarde nog  $180 \times 10^{-8}$   $\mu\text{c/ml}$ . Het aldus behandeld water hield verder nog 0,5 dpm Ca-ionen en 200 dpm Na-ionen in.

Het ligniet werd aangebracht op een bed van 0,5 m hoogte voor een doorsnede van 0,64 m<sup>2</sup>, bezat een korreldiameter van 0,5 tot 2 mm en werd vooraf met een NaCl-oplossing gespoeld.

Na filtratie doorheen het lignietbed bedroeg het Sr<sup>90</sup>-gehalte in de oplossing :

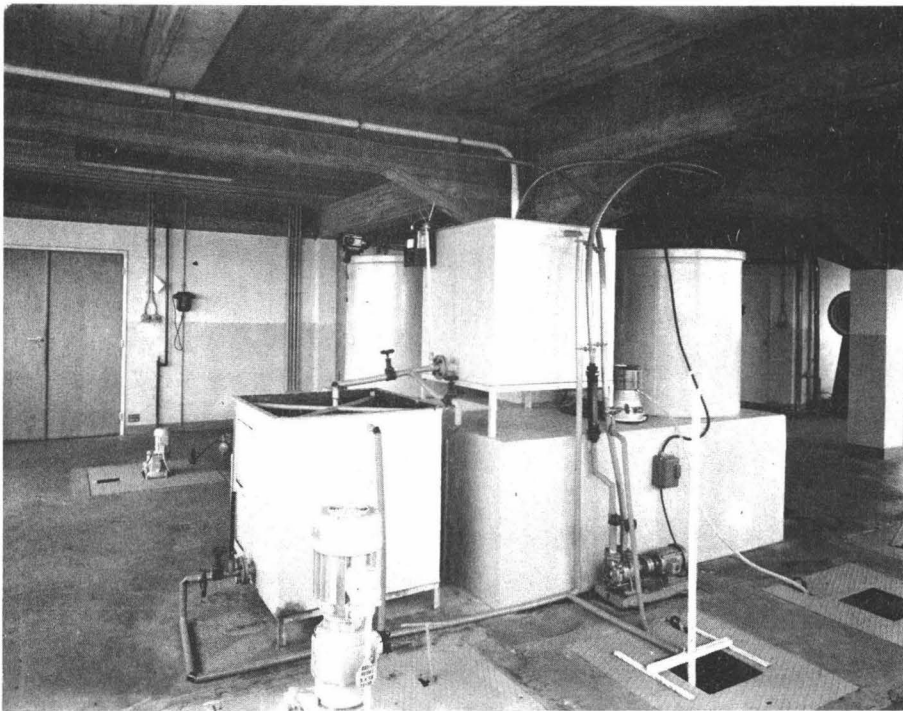
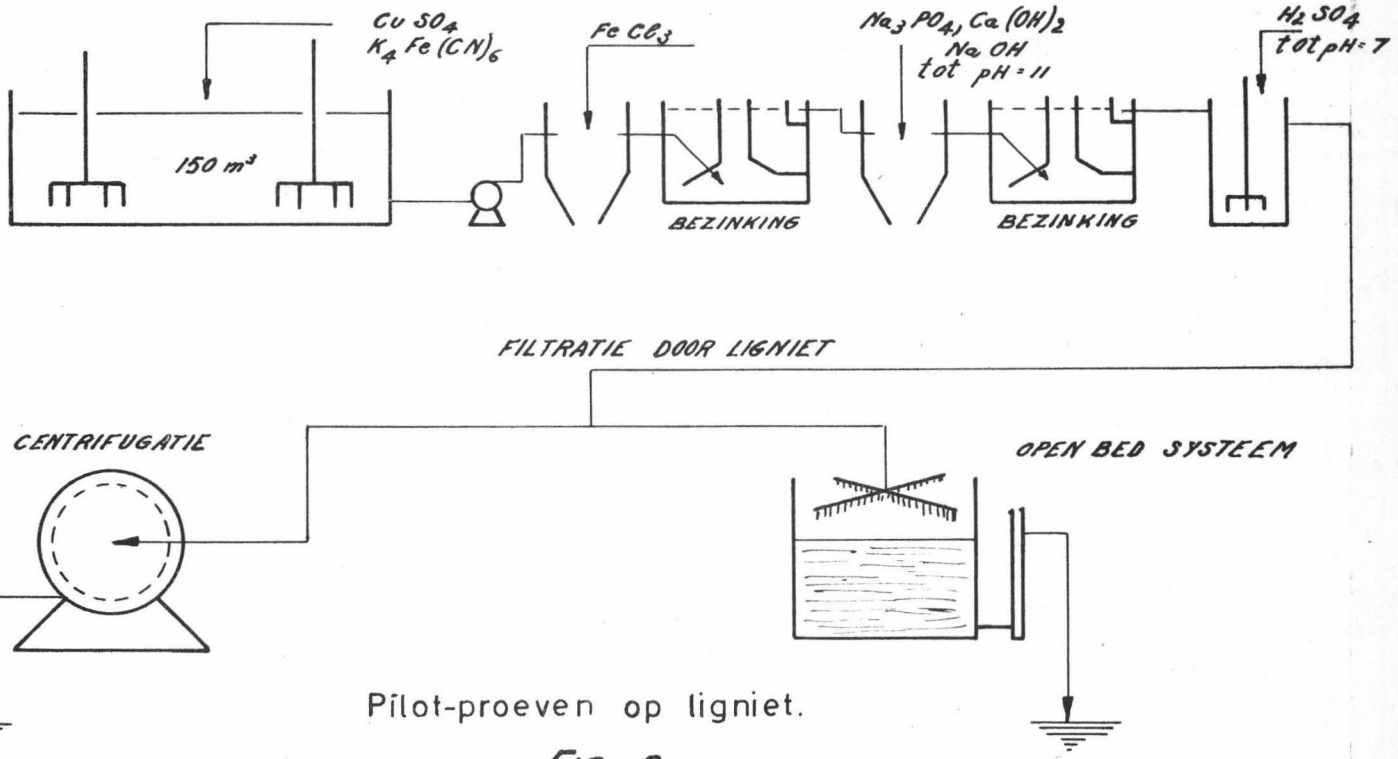


FIG. 10

OPEN-BED SYSTEEM VOOR FILTRATIE DOORHEEN LIGNIET.

Volume geperkoleerde vloeistof (in bed - volumen) .	Sr <sup>90</sup> -gehalte in het kolomeffluent (in 10 <sup>-8</sup> µc/ml)
66	3,6
180	7,2
318	8,2
432	10
600	20,1

b. Centrifuge-systeem.

Het ligniet werd vooraf gemengd met een NaCl-oplossing en gedurende enkele uren omgeroerd, in de centrifuge gespoeld en ten slotte nagespoeld met zuiver en onthard water .

Daarna werd onmiddellijk overgegaan tot de filtratie van de effluënten . Deze laatste waren scheikundig voorbehandeld volgens het hierboven aangegeven schema . Tabel 39 vat de gemiddelde resultaten samen voor elke uitgevoerde proef . Tijdens de proeven 1 tot 4 en 5 tot 6 anderzijds verschilde de grotere zorg, aan de voorbehandeling van het ligniet besteed, aanzienlijk : voor de beide laatste proeven werd het ligniet mechanisch gezift, en in de centrifuge nog nagespoeld met een NaCl - oplossing .

Bij het inganghouden van een centrifuge gedurende een tijdspanne van ongeveer 15 minuten na de filtratie van radioactief effluent, werd een droog aanvoelend poeder bekomen, waarvan het vochtgehalte nog slechts 20 % bedroeg .

Een dergelijk materiaal leent zich uitstekend voor incineratie bij middel van een pulverisatiebrander . Dit is een ander voordeel t.o.v. het open-

TABEL 39.

DEKONTAMINATIE BIJ MIDDEL VAN EEN SCHEIKUNDIG SYSTEEM, GEVOLGD DOOR FIXATIE OP LIGNIET IN EEN CENTRIFUGE. (\*)

Proef nr.	Behandeld volume (bedvolumen)	Koncentratie der radioactieve stoffen.									Totale procentuele dekontaminatie.		
		Vóór scheikundige behandeling			Na scheikundige behandeling			Na ligniet.					
		$\alpha$ -stralers $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$(\beta-\gamma)$ -stralers $10^{-6}$ $\mu\text{c/ml}$	$\text{Sr}^{90}$ $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$\alpha$ -stralers $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$(\beta-\gamma)$ -stralers $10^{-6}$ $\mu\text{c/ml}$	$\text{Sr}^{90}$ $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$\alpha$ -stralers $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$(\beta-\gamma)$ -stralers $10^{-6}$ $\mu\text{c/ml}$	$\text{Sr}^{90}$ $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$	$\alpha$ -stralers	$(\beta-\gamma)$ -stralers	$\text{Sr}^{90}$
1	1246	44	717	8.390	0,12	18	266	0,01	12,8	63	99,9	98,3	99,2
2	732	44	717	8.390	0,12	18	266	0,01	12,-	22	99,9	98,3	99,7
3	718		663	9.400	0,12	12,5	239	0,01	10,8	35,5	99,9	98,2	99,6
4	939		570	7.000	0,13	14	159	0,01	10,2	42,1	99,9	97,8	99,4
5	840	54,3	659	10.569	0,13	6,4	241	0,01	4,7	6,4	99,9	99,3	99,94
6	908	54,3	659	10.569	0,13	6,4	241	0,01	4,1	4,9	99,9	99,4	99,95

(\*) De dikte van het lignietbed bedroeg 6 cm voor de proeven 1 en 2, en 8 cm voor de volgende proeven, de korreldoormeter 0,5 tot 1 mm voor alle proeven.

bed-systeem waar, ten gevolge van de korrelgrootte en het overblijvend vochtgehalte, het materiaal vóór de verbranding nog dient gedroogd en gemalen te worden.

#### 2.4. Praktische betekenis der pilot-proeven.

-----

De storting van radioactieve effluënten is tot op heden aan een wetgeving onderworpen waarbij, zoals vroeger werd aangeduid, de maximumradioactiviteit in de rivieren nooit de concentratie  $10^{-6}$   $\mu\text{c/ml}$  mag overschrijden.

Daarbij dienen nochtans veiligheidsfactoren in aanmerking genomen te worden naar gelang de samenstelling van het radioisotopen-houdend mengsel ; deze faktor bedraagt :

- voor gewone ( $\beta$ - $\gamma$ )-stralende elementen : 1
- voor  $\text{Sr}^{90}$  : 50
- voor gewone  $\alpha$ -stralende elementen : 420
- voor radium : 2500

De radioactiviteit van een rivier krijgt aldus een "gewogen" ("weighted", "pondéré") betekenis, en dient aan de volgende voorwaarden te voldoen :

$$[\beta - \gamma] + [\text{Sr}^{90} \times 50] + [\alpha \times 420] + [\text{Ra} \times 2.500] \leq 10^{-6} \mu\text{c/ml} .$$

Aan het S.C.K. te Mol werd een verdunningsdebiet toegestaan van  $8000 \text{ m}^3$  per dag, zodat de stortingsvoorwaarden beheerst worden door :

$$[\beta - \gamma] + [\text{Sr}^{90} \times 50] + [\alpha \times 420] + [\text{Ra} \times 2.500] \leq 8 \text{ mc/dag} .$$

Het is daarom van belang de resultaten der pilot-proeven niet alleen uit te drukken in totale activiteit maar ook in "gewogen" mc .

In tabel 40 geven wij een bilan aan der radioactieve stoffen, aanwezig na de verschillende behandlingsstadia. De radioactiviteit wordt er uitgedrukt in mc en in "gewogen" mc.

Daar de normale capaciteit der behandelingsinstallatie  $150 \text{ m}^3$  per dag bedraagt, hebben wij de berekeningen herleid tot een volume van  $150 \text{ m}^3$ .

TABEL 40.

BILAN DER AANWEZIGE RADIOAKTIEVE STOFFEN (UITGEDRUKT IN mc) EN HERLEID TOT EEN VOLUME VAN 150 m<sup>3</sup>).

Radioactieve stoffen	Open - bed - methode .	CENTRIFUGE - metode .			
		Proef 1	Proef 2	Proef 5	Proef 6
Vóór scheikundige behandeling					
α-stralers	0,032 mc	0,066 mc	0,066 mc	0,081 mc	0,081 mc
(β-γ) - stralers	122,2 mc	107 mc	107 mc	98,9 mc	98,9 mc
Sr <sup>90</sup>	11,9 mc	12,6 mc	12,6 mc	15,8 mc	15,8 mc
Totale, "gewogen" activiteit	731 mc	765 mc	765 mc	923 mc	923 mc
Na scheikundige behandeling					
α-stralers	0,00037 mc	0,00018 mc	0,00018 mc	0,0002 mc	0,0002 mc
(β-γ) - stralers	1,77 mc	2,7 mc	2,7 mc	0,96 mc	0,96 mc
Sr <sup>90</sup>	0,176 mc	0,40 mc	0,40 mc	0,36 mc	0,36 mc
Totale, "gewogen" activiteit	10,7 mc	22,8 mc	22,8 mc	19 mc	19 mc
Na verdere behandeling op ligniet					
α-stralers (*)	---	---	---	---	---
(β-γ) - stralers	1,4 mc	1,9 mc	1,5 mc	0,7 mc	0,7 mc
Sr <sup>90</sup>	0,015 mc	0,095 mc	0,033 mc	0,009 mc	0,0075 mc
Totale, "gewogen" activiteit	2,15 mc	6,6 mc	3,4 mc	1,15 mc	1,07 mc
Totale "gewogen" dekontaminatie	99,7 %	99,2 %	99,6 %	> 99,9 %	> 99,9 %

(\*) Bij deze geringe concentratie was een nauwkeurige bepaling niet meer mogelijk.



Tabel 40 bewijst voldoende de uitzonderlijk hoge dekontaminatiefactor bekomen door inschakeling van de behandeling met ligniet en wijst tevens op de noodzakelijkheid een dergelijk systeem toe te passen : door scheikundige behandeling alléén worden de radioactieve stoffen immers niet in voldoende mate verwijderd. Alleen door inschakeling van een behandeling met ligniet wordt het niveau aan radioactiviteit van het te storten water dermate verminderd dat een zeer brede stortingsreserve behouden blijft.

## 2.5. Teoretische betekenis der pilot-proeven [47].

---

De voornaamste kationen, in het water overblijvend vóór de lignietfiltratie, zijn : Na-ionen : 200 dpm,  
Ca-ionen : 0,5 dpm.

Elk van deze ionen beïnvloedt de fixatie van  $Sr^{90}$  alhoewel reeds bij deze zeer lage Ca-ionenconcentratie de invloed van de Na-ionen te verwaarlozen wordt [35]. Het is onze bedoeling hier na te gaan, steunend op de proefondervindelijke gegevens, welke overeenstemming er bestaat tussen de S-waarde afgeleid uit de  $\lambda T$ -kurve en deze berekend bij middel van formule [XV].

Voor elk van de pilot-proeven, open-bed- en centrifuge-systemen, werd bepaald :

T = procentueel gebruik der kolom,

$\lambda$  =  $C/Co \times 100$  = procentuele dekontaminatie,

$S_{pr}$  = praktisch bepaalde kolomcapaciteitsparameter, afgeleid uit het  $\lambda T$ -diagramma, (diag. 12),

$S_{th}$  = kolomcapaciteitsparameter, berekend volgens formule [XV], gesteund op de proefomstandigheden en de vooraf bepaalde eigenschappen van het ligniet.

Tabel 41 geeft de resultaten van deze berekeningen.

Hieronder wordt, bij wijze van voorbeeld, de volledige verwerking gegeven voor de open-bed - proef .

Open-bed - proef.

a) Basisgegevens :

Het scheikundig voorbehandeld water bevatte 0,5 dpm Ca-ionen en 200 dpm Na-ionen . De hoogte van de kolom bedroeg 50 cm, de doorsnede 0,64 m<sup>2</sup>, en de korrelgrootte van het ligniet 0,5 tot 2 mm .

Het ligniet werd vooraf met NaCl-oplossing behandeld .

b) Berekening van T na doorgang van 600 bedvolumen water .

Voor het geval van het stelsel Sr-Ca (a=b=2), wordt de formule [XIV] :

$$T = \frac{\sqrt{v f_e}}{v R_b (K_{AB})^{1/2} (Q/C)_B}$$

waarin :

v : kolomvolume = 320 l,

$\sqrt{v}$  : vloeistofvolume = 600 × 320 l,

R<sub>b</sub> : schijnbare dichtheid = 0,5,

f<sub>e</sub> : poriënfractie = 0,5,

Q : fixatiecapaciteit van luchtdroog ligniet = 0,43 me/g,

a : valentie van het Sr-ion = 2,

b : valentie van het Na-ion = 2,

C : concentratie van het inactief Ca-ion = 0,5 dpm  
= 25 × 10<sup>-6</sup> me/l

Y ± AX : aktiviteitskoëfficiënt van het radioactief zout = 1 (oneindige verdunning)

Y ± BX : aktiviteitskoëfficiënt van het inactief zout = 1 (zeer grote verdunning) .

c)  $\lambda = C/Co \times 100$ ,

waarin :  $C/Co$  de concentratieverhouding betekent van  $Sr^{90}$ , vóór en ná doorgang van de kolom.

Na doorgang van 600 bedvolumen wordt :

$$\lambda_{600} = \left( \frac{20}{180} \right) \times 100 = 11.$$

d)  $S_{pr}$ .

Door uitzetten van de bepaalde  $\lambda$ -en  $T$ -waarden in het genormaliseerde  $\lambda T$ -diagramma (diag. 12) vindt men :

$$S_{pr} = 4.$$

e)  $S_{th}$ .

$S_{th}$  wordt bepaald volgens formule [XV] :

$$S_{th} = k_{kin} \times R_b \times Q \times v/R$$

waarin :

$k_{kin}$  : 1,5 in het besproken geval,

$R$  : debiet = 12,8 l/min,

$v$  : volume ligniet = 320 l.

Met deze gegevens bekomt men ten slotte :

$$\begin{aligned} S_{pr} &= 1,5 \times 0,43 \times 0,5 \times \frac{320}{12,8} \\ &= 7 \end{aligned}$$

De andere resultaten van tabel 41 werden op een analoge manier bekomen.

TABEL 41.

TEORETISCHE VERWERKING DER RESULTATEN VAN DE PILOT-PROEVEN.

Proefvoorwaarden	Aantal bedvolumen geperkoleerd	T	S <sub>pr</sub>	S <sub>th</sub>
Open-bed - methode	600	0,26	4	7
Centrifugemethode				
Proef nr. 1	1000	0,43	2	0,5
2	1000	0,43	6	0,7
3	718	0,31	4	0,6
4	939	0,41	11,5	0,9
5	840	0,36	12	0,5
6	908	0,39	12	0,7

Bespreking der resultaten :

Terwijl er een betrekkelijk goede overeenkomst bestaat tussen theorie en praktijk bij de open-bed - proef, valt dit niet uit voor de centrifuge-methode : de S<sub>pr</sub>-waarde is veel hoger dan deze berekend volgens formule [XV] .

Een mogelijke verklaring hiervoor ligt in de veronderstelling dat, in de centrifuge, de diffusie binnen in de lignietdeeltjes zeer sterk versneld wordt doordat de vloeistof dwars doorheen de korrels wordt geslingerd .

Het is eveneens nuttig op te merken dat, wanneer de proef zeer zorg - vuldig wordt voorbereid, (zie proeven 5 - 6) met de centrifuge een hogere S<sub>pr</sub> - waarde wordt bekomen dan met de 50 cm-hoge kolom . Dit komt eveneens tot uiting in de dekontaminatieresultaten .

Als gevolg op deze studie werd besloten het centrifuge-systeem defi- nitief in het behandelingsschema op te nemen .

2.6. Distributie van de radioactieve stoffen op het lignietbed van de cen-  
trifuge.

Bij het verwijderen van het lignietbed uit de centrifuge hebben wij het ligniet op verschillende diepte bemonsterd en de radioactiviteit ervan gemeten bij middel van een G.M.-teller. Derwijze was het ons mogelijk voor de proeven 1, 2, 5 en 6, de verdeling der radioactieve stoffen binnen in het bed te bepalen en een beter inzicht te verkrijgen nopens de verschijnselen van "break-through" (diag. 15).

Het blijkt dat in geen enkel geval het ligniet-bed, als ionenwisselaar beschouwd, volledig verzadigd was.

Tevens werden de beste resultaten waargenomen in de proeven 5 en 6 : de verdeling van het radioactief materiaal trad er optimaal op en een weinig gecontamineerde lignietlaag van minstens 3 cm dikte bleef over. Dit wijst erop dat het lignietbed zich precies gedraagt zoals een gewone ionenwisselaarskolom en dat enkel de dikte en de pakkingsgraad verschillen.

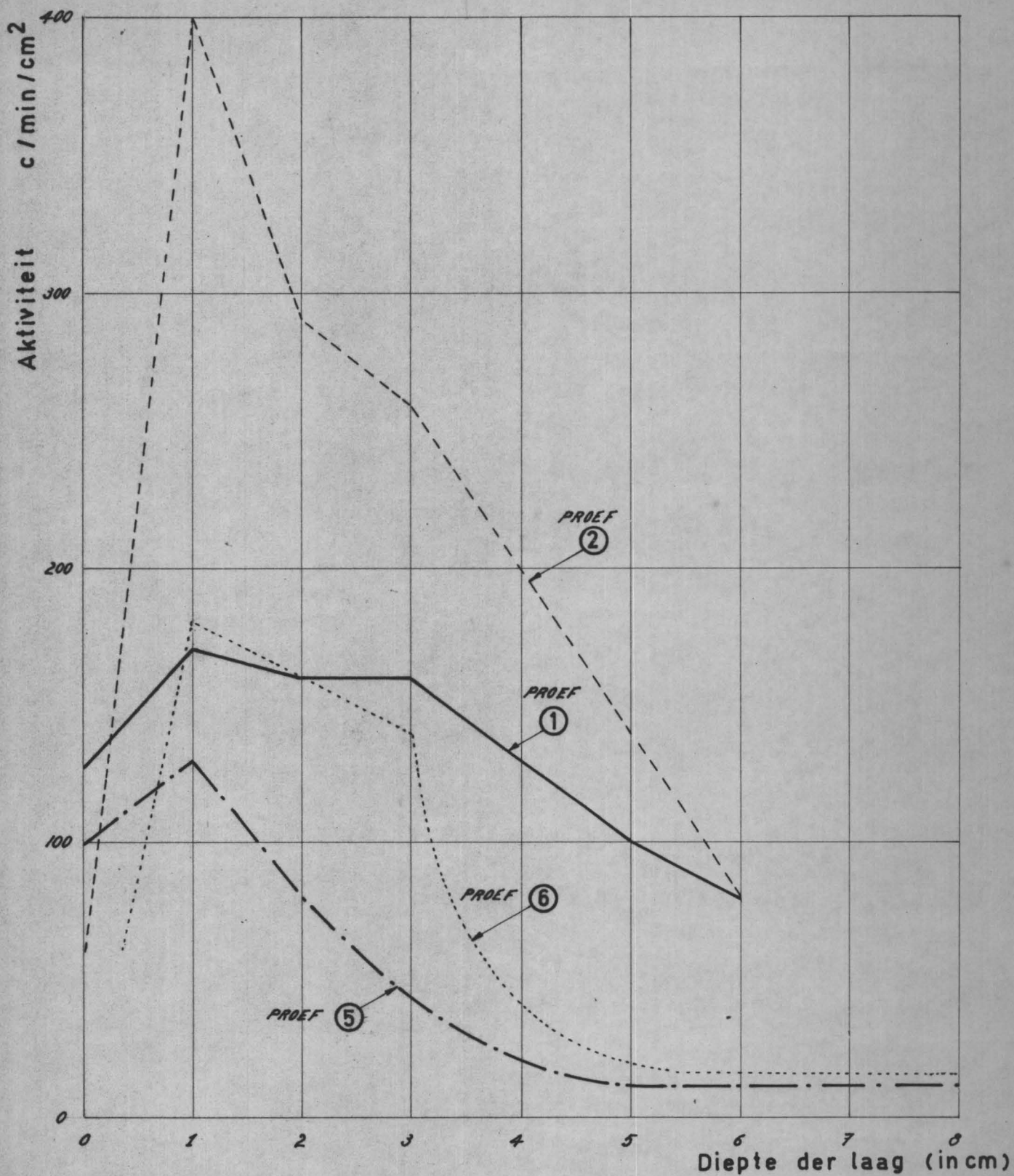
\* \* \*

Wij denken dat dit uitgebreid onderzoek op ligniet in een centrifuge voldoende bewijst dat de voorgestelde inrichting bruikbaar is en dat de dekontaminatieresultaten zeer bevredigend zijn.

Vooraleer het toegepast werd, heeft ons voorstel nochtans aanleiding gegeven tot twijfel in verband met de dekontaminatiemogelijkheden. De opmerkingen werden door de resultaten weerlegd. Alhoewel er nog een diepergaand hydrodynamisch onderzoek gewenst is, kan de volgende voorlopige verklaring worden naar voor gebracht :

- a) bij doorgang door het lignietbed van de centrifuge bevindt het water zich in een toestand van turbulentie,

# DISTRIBUTIE VAN DE RADIOAKTIEVE STOFFEN OP HET LIGNIETBED



Diag. 15

- b) door de grote pakkingsgraad is de dode fraktie in het lignietbed aanzienlijk kleiner hetgeen de kansen tot kontakt tussen de ionen en de ionenwisselaar merkkelijk verbetert ,
- c) terwijl de diffusie binnen in de ionenwisselaar een voornamelijk faktor betekent voor de verklaring der kinetika van de reactie, wordt het water hoogstwaarschijnlijk dwars doorheen het ligniet geslingerd en zou, derhalve, het belang der inwendige diffusie te verwaarlozen zijn .

## Hoofdstuk VI.

### PRAKTISCHE INSTALLATIE EN KOSTPRIJSBEREKENING.

#### I. PRAKTISCHE BEHANDELINGSINSTALLATIE.

Na de inwerkingstelling van het lignietsysteem en van de slijkbevriezing, kan de behandelingsinstallatie voor gemengde fissieprodukten geschetst worden door figuur II. Het te behandelen effluent wordt opgevangen in voorbehandelingstanks, gecontroleerd op radioactiviteit en pH en behandeld met  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . De suspensie wordt dan gepompt in een eerste meng- en bezinkingsinrichting en geklaard bij middel van  $\text{FeCl}_3$ . Aan de heldere vloeistof wordt vervolgens in een tweede mengtank  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bij  $\text{pH} = 11$  toegevoegd en het gevormde neerslag wordt afgescheiden in een tweede bezinkingstank. Het opnieuw geklaarde effluent wordt daarna geneutraliseerd bij middel van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en door ligniet geslingerd.

Het wordt nadien opgevangen in kontroletanks en ten slotte in de rivier geloosd. Het radioactief slijk wordt afzonderlijk opgevangen, ingedikt en bevroren. Na voorzichtig ontdooien wordt het neerslag afgecentrifugeerd.

Alle gekoncentreerde radioactieve stoffen verlaten bijgevolg de inrichting langs de centrifuge, hetzij onder vorm van gedroogd slijk hetzij als verzadigd ligniet.

Bij het dekontamineren van  $1000 \text{ m}^3$  effluent, bekomt men de volgende hoeveelheden gekoncentreerde stof :

- slijk met 50 % vochtgehalte :  $1 \text{ m}^3$ ,



# SCHETS VAN DE INSTALLATIE VOOR BEHANDELING DER RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN DOOR SCHEIKUNDIG NEERSLAAN EN FILTRATIE MET LIGNIET

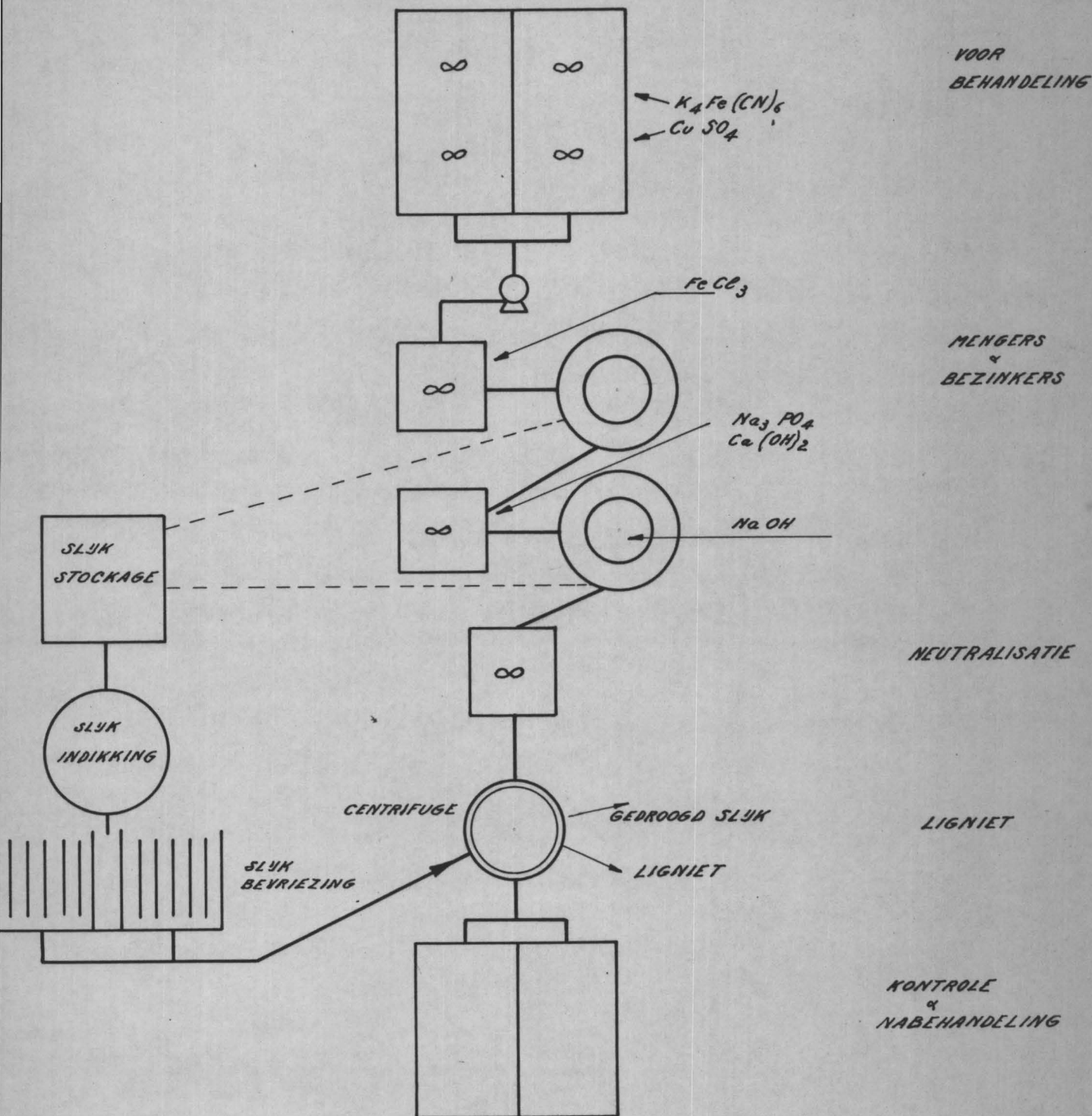


Fig. 11.

- ligniet : 1 m<sup>3</sup>,  
- totaal : 2 m<sup>3</sup>.

De concentratiefactor bedraagt bijgevolg 500 .

Er dient hierbij opgemerkt te worden dat dit volume nog kan herleid worden tot minder dan de helft door volledig drogen van het slijk en verbranden van het ligniet . De maximum mogelijke concentratiefactor beloopt aldus ongeveer 1000 .

## 2. KOSTPRIJSBEREKENING.

-----

Hierna volgt een kostprijsberekening van de behandeling, voor een behandelingscapaciteit van 15 m<sup>3</sup> per uur ; de werkduur wordt op 9 uur per dag geschat gedurende 5 dagen per week en het jaarlijks behandeld volume bijgevolg op 35.100 m<sup>3</sup> .

### 2.1. Immobilien.

Als immobilien worden gerekend : gebouwen, ingebouwde buisleidingen, afvoerleidingen en afsluiters, zuurvrije bedekkingen, af te schrijven na 20 jaar. De totale kostprijs ervan wordt geraamd op 16.750.000 fr., hetzij jaarlijks 837.500 fr.

### 2.2. Materialen.

Het behandelingsmateriaal omvat de pompen, roeders, controleapparatuur, centrifuge, automatische afsluiters, vriesinstallatie, gedeeltelijk af te schrijven in 10 jaren en gedeeltelijk in 5 jaren . De totale kostprijs bedraagt 3.850.000 fr., waarmede een jaarlijkse afschrijving van 509.000 fr. overeenstemt .

### 2.3. Onderhoudskosten.

Voor de onderhoudskosten zouden ongeveer 200.000 fr. per jaar in aanmerking komen.

### 2.4. Verbruik.

- Elektriciteit : 80 PK aan 0,90 fr./kWh;
- Reactieven :
  - $\text{CuSO}_4$  5 aq : 72 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 15 fr./kg,
  - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  6 aq : 60 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 20 fr./kg,
  - $\text{FeCl}_3$  12 aq : 150 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 6 fr./kg,
  - $\text{Na}_3\text{PO}_4$  12 aq : 150 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 6 fr./kg,
  - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 50 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 2 fr./kg,
  - $\text{NaOH}$  : 100 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 6 fr./kg,
  - Ligniet : 1000 kg/1000 m<sup>3</sup>, aan 1,50 fr./kg.
- Stockagevaten : 5 per 1000 m<sup>3</sup> behandeld effluent, aan 250 fr. per vat.

### 2.5. Personeel.

De volledige behandelingsinstallatie vereist volgend personeel :

- 1 universitair (voor 1/4 van de tijd werkzaam),
- 1 technisch ingenieur,
- 2 techniekers,
- 2 werklieden.

### 2.6. Kostprijs per m<sup>3</sup> (arbeidskosten en kapitaalkosten niet medegerekend) :

- immobillien : 23,80 fr./m<sup>3</sup>,
- materialen : 14,50 fr./m<sup>3</sup>,
- onderhoud : 5,70 fr./m<sup>3</sup>,

- verbruik :

- elektriciteit : 5,30 fr./m<sup>3</sup>,

- reaktieven : 7,50 fr./m<sup>3</sup>,

Totaal : 56,80 fr./m<sup>3</sup>.

Aan dit totaal dienen de arbeidskosten, kapitaalskosten en bepaalde administratieve lasten toegevoegd te worden.

2.7. Wij werken intussen aan een verdubbeling der behandelingscapaciteit door het uitvoeren der twee flocculaties in een enkele meng- en bezinkingsinrichting door een beter gebruik van de technische mogelijkheden, die de installatie reeds biedt.

Op deze manier worden de posten 2.1., 2.2 en 2.3 tot de helft herleid terwijl de andere posten onveranderd blijven.

De totale kostprijs wordt aldus : 34,80 fr/m<sup>3</sup>. Zoals in het vorige geval, wordt daarbij geen rekening gehouden met de arbeidskosten en de kosten voor storting of stockage van het radioactief concentraat.

## Hoofdstuk VII.

### JONGSTE MOGELIJKHEDEN DER IONENWISSELING.

Het stelsel van behandeling van radioactief afvalwater door ons op-  
puntgesteld, steunde tot hier toe op het gebruik van ligniet in een centrifuge,  
na voorafgaande scheikundige behandeling van het effluent. De redenen daarvoor  
werden reeds voldoende besproken.

Zonder verder in te gaan op de toepassing van vermikuliet en kleisoor-  
ten, wensen wij hier te wijzen op de mogelijkheden van enkele andere ionenwis-  
selaars.

#### I. PRODUKTIEAFVAL VAN SYNTETISCHE HARSEN.

De bereiding van syntetische harsen, Amberlite, Dowex, ..., levert  
steeds een meer of minder belangrijke fraktie fijn stof, met volwaardige fixa-  
tiekapaciteit. Het hars is nochtans waardeloos voor het aanwenden in klassieke  
ionenwisselaarskolommen wegens het te hoog drukverval.

Wij hebben getracht deze harsen toe te passen in het hogerbeschreven  
centrifugesysteem, eerst op kleine schaal en daarna op pilot-schaal. De bekomen  
resultaten worden hieronder vergeleken met deze geleverd door ligniet.

1.1. Laboratoriumproeven.

Het kationisch hars allasion (\*) werd afgezet in een 1 cm dikke laag, binnen in een laboratoriumcentrifuge. Het werd eerst gespoeld met een NaCl-oplossing ten einde het in de Na-ionenvorm om te zetten, en vervolgens gebruikt voor de zuivering van scheikundig voorbehandeld laboratoriumafvalwater.

Gelijklopend daarmee werden proeven uitgevoerd met ligniet, eveneens in de laboratoriumcentrifuge en na voorbehandeling met een NaCl-oplossing.

Ligniet evenals allasion werd in de laboratoriumcentrifuge aangebracht in een laag van 1 cm.

Het te zuiveren water bevatte de volgende radioactieve stoffen :

$\alpha$ -stralers	:	$44 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ ,
$(\beta - \gamma)$ -stralers	:	$717 \times 10^{-6} \mu\text{c/ml}$ ,
$\text{Sr}^{90}$	:	$8390 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ .

Na de scheikundige behandeling waren de volgende radioactieve stoffen nog aanwezig :

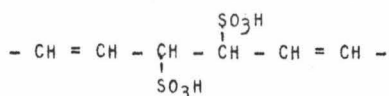
$\alpha$ -stralers	:	$1,57 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ ,
$(\beta - \gamma)$ -stralers	:	$9,3 \times 10^{-6} \mu\text{c/ml}$ ,
$\text{Sr}^{90}$	:	$135 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ .

Dit water werd in de centrifuge geleid. In één geval bevatte deze laatste een laag ligniet. Het waterdebiet bedroeg er 20 l/uur. In het andere geval bevatte ze een laag allasion. Het waterdebiet bedroeg dan 110 l/uur.

De dekontaminatieresultaten worden gegeven in tabel 42.

---

(\*) Allasion = gesulfoneerd polystyreen hars, voorgesteld door de volgende formule :



TABEL 42.

SPECIFIEKE AKTIVITEIT NA DOORGANG DOOR LIGNIET OF ALLASION IN EEN LABORATORIUM-  
CENTRIFUGE.

Behandeld volume (bedvolumen)	Koncentratie der radioactieve stoffen na aanwending van					
	Ligniet			Allasion		
	$\alpha$ -stralers ( $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$ )	$(\beta-\gamma)$ -stralers ( $10^{-6}$ $\mu\text{c/ml}$ )	$\text{Sr}^{90}$ ( $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$ )	$\alpha$ -stralers ( $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$ )	$(\beta-\gamma)$ -stralers ( $10^{-6}$ $\mu\text{c/ml}$ )	$\text{Sr}^{90}$ ( $10^{-8}$ $\mu\text{c/ml}$ )
318	0,032	1,8	17,2	niet bepaald	2,0	
550	0,073	2,0	32,7			
880	0,205	2,0	54,2			
1.030						6,3
1.300	0,305	2,0	92,0			
1.545					1,9	
2.060						6,9
2.575					2,0	28,7
3.090						35,-
3.605						50,8

Deze eenvoudige proef wijst op de superioriteit van het syntetisch hars, dat een betere dekontaminatiefactor voor  $\text{Sr}^{90}$  bewerkt bij een veel hoger debiet. Wij merken op dat het hier gaat over het gebruik van 1 cm dikke lagen.

1.2. Pilot-proeven.

Wij hebben proeven uitgevoerd in de grote centrifuge ( $\emptyset$  900 mm), met hetzelfde gesulfoneerd polystyreenhars (allasion).

Een laag van 5 cm polystyreenhars werd daartoe afgezet in de centrifuge en er voorbehandeld met 220 liter van een normale NaCl-oplossing.

Het te behandelen water vertoonde vóór de scheikundige behandeling, volgende kenmerken :

$\alpha$ -stralers :  $117,9 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ ,  
 $(\beta - \gamma)$ -stralers :  $612 \times 10^{-6} \mu\text{c/ml}$ ,  
 $\text{Sr}^{90}$  :  $10.591 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ ,

en na de scheikundige behandeling :

$\alpha$ -stralers :  $0,54 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ ,  
 $(\beta - \gamma)$ -stralers :  $15,9 \times 10^{-6} \mu\text{c/ml}$ ,  
 $\text{Sr}^{90}$  :  $302,9 \times 10^{-8} \mu\text{c/ml}$ .

Na leiden van dit water door het hars bekwamen we de resultaten van tabel 43.

TABEL 43.

SPECIFIEKE AKTIVITEIT NA DOORGANG DOOR ALLASION IN EEN PILOT-CENTRIFUGE.

Behandeld volume (bedvolumen)	$(\beta - \gamma)$ -stralers (in $10^{-6} \mu\text{c/ml}$ )	$\text{Sr}^{90}$ (in $10^{-8} \mu\text{c/ml}$ )
83	1,24	
300	1,82	11,02
483	1,49	
683	1,82	14,71
883	2,73	
1.083	1,71	17,42
1.250	2,40	
1.433	2,03	22,31
1.617	2,24	
1.800	1,92	20,03
1.967	1,55	
2.133	1,70	22,12
2.283	1,96	23,02



Deze pilot-proeven brengen ons tot de volgende bemerkingen :

- a) het syntetisch hars laat, in de centrifuge, een merkelijk hoger debiet toe dan het ligniet,
- b) de gebruiksduur van het syntetisch hars is langer dan voor ligniet ; de bevoorrading van allasion is daarentegen onzeker aangezien zij afhangt van de gebrekkige bereidingsmethodes van het hars .

## 2. ANDERE STOFFEN VOOR DE VERWIJDERING VAN RADIOISOTOPEN.

2.1. Zirkoniumphosphaat [56] is een in zuur midden onoplosbare stof doch bezit in dit midden een hoge specificiteit voor cesium .

Wegens zijn mogelijk belang voor de zuivering van sterk-actieve "reprocessing"-effluenten wordt dit zout thans in de laboratoria te Mol aan een uitgebreide studie onderworpen .

### 2.2. Calciet-aragoniet.

Bij contact van calciet of aragoniet met een Sr-houdende oplossing, wordt dit laatste element vrijwel totaal opgenomen in het kristalrooster, [72] [1] ; de bibliographie vermeldt een dekontaminatiefactor van  $10^3$  of  $10^4$  in alkalisch midden . Wij zijn niet in staat geweest deze resultaten voldoende te bevestigen : Ca-ionen blijken sterk te storen .

2.3. Phosphoriet, bariet en bariumselenaat zouden ook  $Sr^{90}$  in het kristalrooster opnemen . De reeks dezer verbindingen is uitgebreid, het gaat telkens over minerale stoffen, die volgens onze ondervindingen, minder geschikt zijn voor de behandeling van grote volumina zwak- en middelmatig-actieve effluenten .

## Hoofdstuk VIII.

### DE BIOLOGISCHE METODEN.

In deel I werd gewezen op de zelfzuivering die optreedt in rivieren en in zee, gedeeltelijk ten gevolge van de biologische absorptie en oxydatie. Deze laatste eigenschap wordt reeds lang toegepast voor de zuivering van biologisch bevuild water, nl. in bakteriënfilters, geactiveerde slijktanks en trage zandfilters.

Verschillende auteurs hebben de mogelijkheid en het nut onderzocht deze methodes ook toe te passen voor de zuivering van radioactieve effluenten [39] [32].

Hieronder volgt vooreerst een korte samenvatting van literatuurgegevens op dat gebied, en worden eigen bevindingen besproken.

#### I. BUITENLANDSE GEGEVENS.

Door KAUFMAN en zijn groep [54] werden talrijke laboratoriumproeven uitgevoerd over de fixatie van gemengde fissieprodukten, en, in 't bijzonder, van  $P^{32}$  en  $I^{131}$ . Daarbij werd o.a. gebruik gemaakt van bakteriënfilters. De resultaten, bekomen met bakteriënfilters [53] kunnen als volgt samengevat worden :

- a) uit een fissieproduktenhoudende oplossing kan tot 80 % der radioactiviteit verwijderd worden,
- b) deze verwijdering is weinig afhankelijk van de BOD (\*) van het effluent,

---

(\*) BOD = Biochemical Oxygen Demand.

- c) Ca-ionen storen,
- d) komplexerende stoffen herleiden de fixatie van radioactieve stoffen tot minder dan 10 %,
- e) de verwijdering van  $P^{32}$  bedraagt ongeveer 80 %.

Er dient hier opgemerkt te worden dat de proeven van KAUFMAN uitgevoerd werden met syntetisch afvalwater, waarbij de organische stoffen hoofdzakelijk bestonden uit zetmeel, zeep en ureum. Daarbij werden nog mineralen toegevoegd ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $PO_4^{=}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  ...) ten einde een ideale voedingsbodem te bekomen.

De proeven werden uitgevoerd in gecontroleerde omstandigheden van temperatuur, ventilatie, organische-stofgehalte en ook slechts gedurende een periode van 30 dagen.

Wij leiden daaruit af dat de uitgevoerde proeven wel een bepaalde betekenis kunnen hebben maar niet zonder meer op de praktijk mogen overgedragen worden.

## 2. EIGEN ONDERVINDING.

Ten einde de voorschriften in verband met BOD in het effluent te eerbiedigen hebben wij een bakteriënfilter in het waterbehandelingssysteem ingeschakeld hoofdzakelijk met het doel aan de vereisten van de behandeling van sanitaire effluënten te voldoen.

Van bij het begin werd op de bakteriënfilter een aanzienlijke fixatie der radioactieve stoffen vastgesteld zodat ten slotte besloten werd alle effluënten, ook de biologisch zuivere, over het bakteriënbéd te pompen.

### 2.1. Karakteristieken van de filter (fig. 12).

-----

De filter heeft een diameter van 11 meter en is gevuld met lava als filtermateriaal tot op een nuttige hoogte van 2 m. De aanvoer van het te behandelen water gebeurt langs een draaiend sproeisysteem, de afvoer langs onderen bij middel van radiaire kanalen. De verluchting wordt verzekerd door convectie langs het evacuatiesysteem.

### 2.2. Scheikundige en biologische karakteristieken van het te behandelen water.

-----

De karakteristieken van het influent variëren in hoge mate van biologisch bevuild en hard water tot zuiver, volledig onthard en fosphaatrijk water. De bakteriënfilter werd (in deze omstandigheden) uitgebaat gedurende 3 jaar. Het debiet bedroeg  $40 \text{ m}^3/\text{h}$ , enige faktor die konstant kon gehouden worden.

### 2.3. Resultaten.

-----

Het water werd gedurende 7 maand dagelijks bemonsterd en de maandelijkse mengmonsters werden ontleed op  $(\beta - \gamma)$ -stralers en strontium.

Tabel 44 wijst op een gemiddelde verwijdering der radioactiviteit van ongeveer 25 %. In sommige individuele gevallen was het effluent nagenoeg even radioactief als het influent. Een paar typische gevallen van elutie werden waargenomen.

Dit zette ons aan het gedrag van het bakteriënbed nauwkeuriger te onderzoeken.

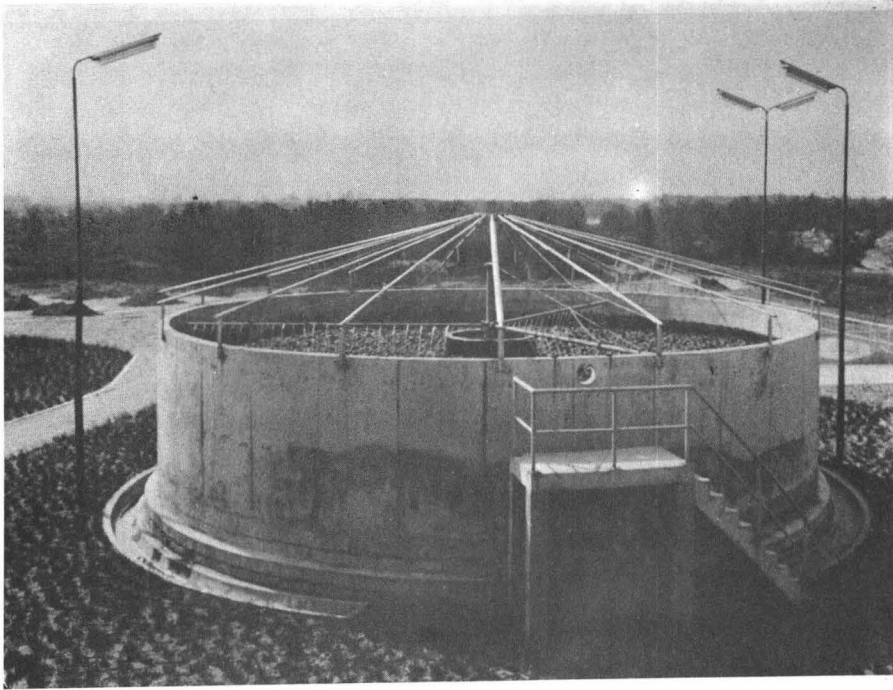


FIG. 12

BAKTERIENFILTER.

TABEL 44.

DEKONTAMINATIE BIJ MIDDEL VAN EEN BAKTERIËNFILTER.

Tijdstip	Volume behandeld water (in m <sup>3</sup> )	Radioactiviteit in het influent (in µc)			Radioactiviteit in het effluent (in µc)		
		α-stralers	(β-γ)-stralers	Sr <sup>90</sup>	α-stralers	(β-γ)-stralers	Sr <sup>90</sup>
augustus '58	3.463	8,2	2.518	118	2,97	3.107	50
september '58	4.374	5,5	1.430	124	11,17	1.330	67
oktober '58	6.681	8,5	2.410	175	7,22	1.623	145
november '58	4.615	17,8	2.144	196	7,84	590	180
december '58	6.409	9,2	6.375	170	7,43	3.205	154
Totaal :	25.542	49,2	13.877	783	36,63	9.855	596

Twee verschijnselen hielden in het bijzonder onze aandacht :

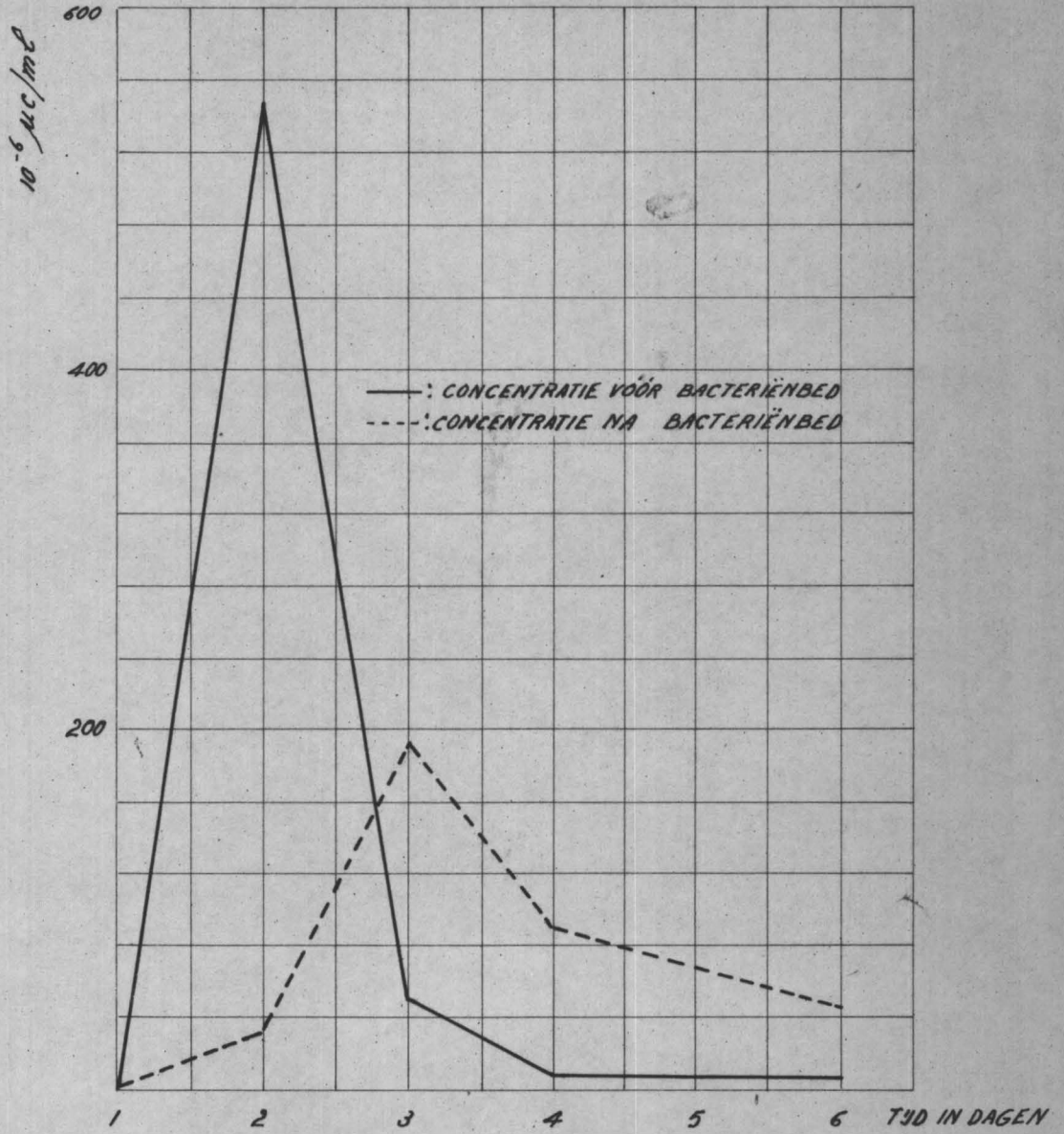
- Sorptie en desorptie :

In het begin van februari 1958 werd een aanzienlijke hoeveelheid S<sup>35</sup> gemengd met 400 m<sup>3</sup> van het te filteren water. De aanvankelijke specifieke radioactiviteit bedroeg  $597 \times 10^{-6}$  µc/ml en viel na doorgang door de filter op  $27 \times 10^{-6}$  µc/ml.

De volgende dag, wanneer het influent veel minder actief was, steeg het activiteitsniveau van het effluent van de filter tot bijna  $200 \times 10^{-6}$  µc/ml. Daarna nam de activiteit van het effluent langzaam af.

Op diag. 16 valt op te merken dat de bacteriënfILTER abnormaal hoge activiteiten opslorpt maar ze achteraf geleidelijk weer afgeeft : een momenteel

# SORPTIE EN DESORPTIE VAN $S^{35}$ OP EEN BACTERIËNBED



Diag. 16

hoge concentratie van radioactieve stoffen werd bijgevolg uitgestrekt over een langere periode .

- Invloed van de weersomstandigheden :

Gedurende de eerste winter na het in bedrijf nemen werd de bakteriënfilter niet tegen de vorst beschermd . Op dit ogenblik was de filter reeds goed ontwikkeld en in werking sedert ongeveer 6 maand . Het invloeiende water had een temperatuur van 0°C en bevroor gedeeltelijk bij het sproeien .

De bovenste lagen van de filter werden eveneens herhaaldelijk dichtgevroren .

Diag. 17 geeft de evolutie van de radioactiviteit van het in- en effluent ; men stelt herhaaldelijk een elutie der radioactieve stoffen vast .

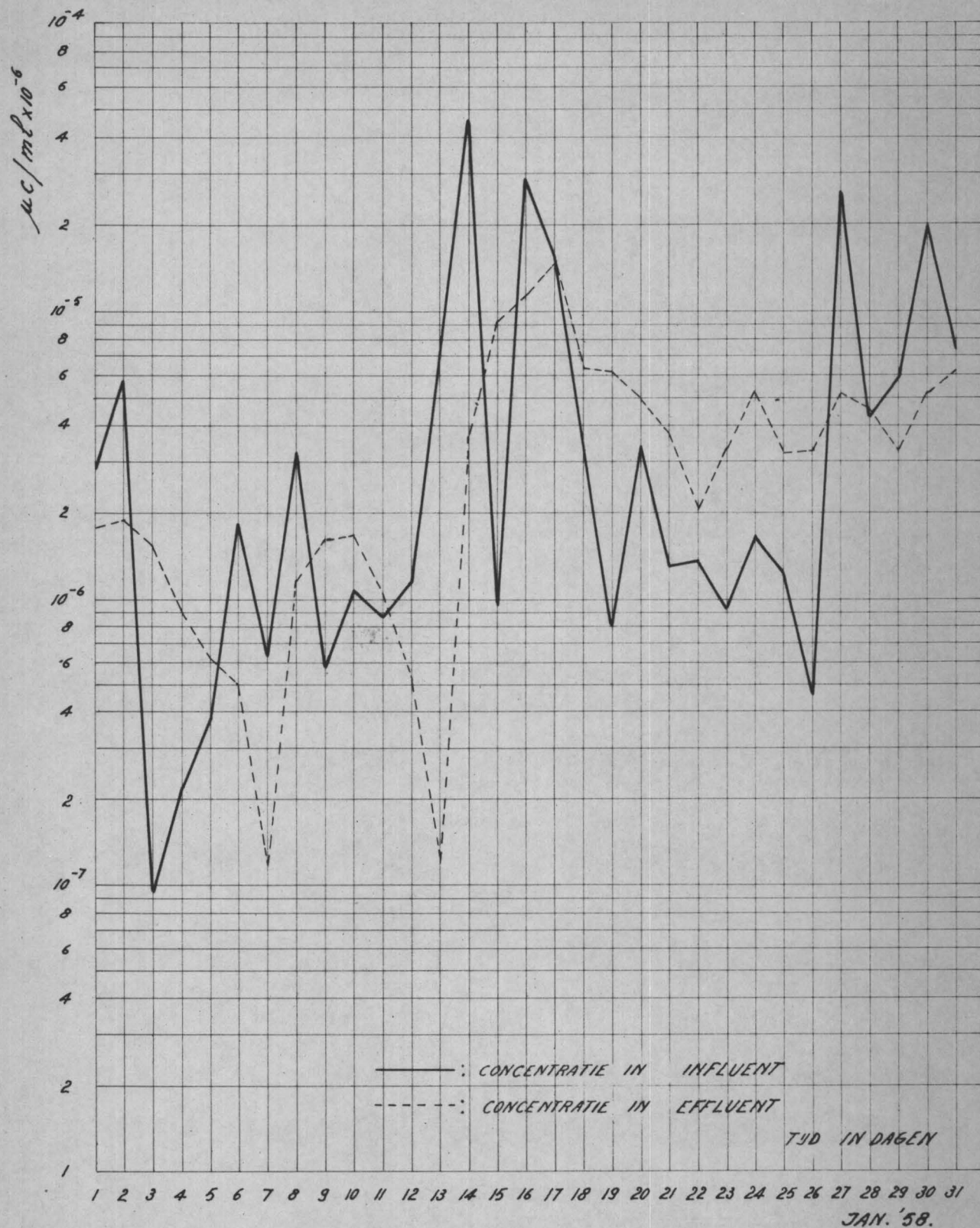
\* \* \*

Onze eigen bevindingen leiden tot volgende opmerkingen nopens het gebruik van een bakteriënfilter op praktische schaal :

1. Een fixatie der radioactieve stoffen grijpt plaats, schommelend tussen 20 en 70 % .
2. De bekomen dekontaminatiegraad is onregelmatig.
3. Bij sterke vorst wordt de bovenlaag eventueel doodgevroren met als gevolg een plotse elutie der radioactieve stoffen.
4. Abnormaal hoge concentraties worden tijdelijk vastgelegd, maar, achteraf, langzaam geëluëerd ; de bakteriënfilter dient dus te worden aanzien als een soort buffer voor het radioactiviteitsniveau van het effluent .



# EVOLUTIE DER RADIOAKTIVITEIT VAN IN- EN EFFLUENT VAN EEN BACTERIËNBED.



Diag. 17

Wegens de onzekerheid der uitslagen beschouwen wij de bakteriënfilter niet als een praktische methode voor de zuivering van radioactief afvalwater.

De bakteriënfilter biedt ons inziens nochtans een morele zekerheid ; men kan immers vermoeden dat, op deze manier, het materiaal dat zich zou lenen tot biologische concentratieverschijnselen in de rivier, waarin het effluent wordt gestort, op de bakteriënfilter zal vastgelegd worden.

Deze mening zou nochtans wetenschappelijk dienen bewezen te worden. Een aanduiding ertoe is wel dat, sedert 1957 (het begin van de door ons uitgevoerde storting), geen enkele abnormale concentratie vastgesteld werd in de ontvangende rivier.

## Hoofdstuk IX.

### PRAKTISCHE BEHANDELINGSVOORSTELLEN VOOR KLEINERE LABORATORIA.

Onze studie van de behandelingsmethodes was voornamelijk gericht op het probleem, gesteld door grote laboratoriumcomplexen en industriële installaties.

Wij wensen nochtans in het kort enkele mogelijkheden te beschrijven in verband met de behandeling van effluënten, afkomstig van kleinere laboratoria.

Wij menen dat wij veiligheidshalve mogen vooropstellen dat het doel der kleinere behandelingsinstallaties er moet op gericht zijn de effluënten om te zetten in een vervoerbare vorm : een volledige behandelingsinstallatie zou immers hoge kosten bijbrengen en te zeer de aandacht van het wetenschappelijk personeel opeisen.

Steunend op praktische en economische overwegingen denken wij dat de volgende soorten afvalstoffen veilig en gemakkelijk kunnen vervoerd worden :

- 1) vaste afvalstoffen, indien zij goed verpakt worden en eventueel voorzien zijn van een loodbescherming,
- 2) sterk-actieve vloeistoffen, indien zij vervoerd worden in roestvrij-stalen- of polyethyleenflessen, eventueel voorzien van een loodbescherming,
- 3) zwak-actieve vloeistoffen, indien zij vervoerd worden in een dichte tank, die zelf omgeven is door een dicht omhulsel, dat moet toelaten eventuele lekken op te vangen. Het spreekt vanzelf dat het volume een beperkende faktor uitmaakt.

Ten einde de kosten en het risico te beperken, blijkt het ook aange-  
duid het vervoer te laten uitvoeren door een gespecialiseerde inrichting.

De aard der behandeling zal o.a. afhangen van het volume, de scheikun-  
dige kwaliteit van het water, het beschikbaar personeel, de plaatsruimte.

Het is daarom onmogelijk een algemene oplossing van het probleem voor  
te stellen. Wij zullen ons derhalve beperken tot de bespreking van enkele tech-  
nische factoren.

## 1. AARD DER BETROKKEN RADIOISOTOPEN.

1.1. Het is ongetwijfeld wenselijk de kort-levende radioisotopen ter plaatse  
op te slaan en ze te storten zodra hun activiteit voldoende gedaald is.  
Voor laboratoria waar zowel kortlevende als langlevende isotopen worden  
gebruikt, sluit dit de noodzakelijkheid in, de effluenten op voorhand  
te scheiden.

1.2. Voor de langlevende radioisotopen dient men rekening te houden met de  
aard en de natuur van de radioisotoop of het isotopenmengsel (kationisch,  
anionisch of niet-geïoniseerd) indien, wel te verstaan, de scheikundige  
eigenschappen ervan voldoende gekend zijn.

## 2. SCHEIKUNDIGE KWALITEIT VAN HET AFVALWATER.

De zoutconcentratie, de aanwezigheid van complexerende stoffen of or-  
ganische oplosmiddelen zullen ongetwijfeld de keuze van een behandelingsmethode  
mede beïnvloeden.

Bij afwezigheid van complexerende stoffen of te hoge zoutconcentraties  
kan een scheikundige behandeling eventueel in aanmerking genomen worden. In an-  
dere gevallen zal men de ionenwisseling of de evaporatie verkiezen.

### 3. MOGELIJKE BEHANDELINGSTECHNIEKEN.

#### 3.1. Evaporatie.

Een kleine evaporator kan in elk laboratorium opgesteld worden, zelfs achter een loodscherp. Evaporatie levert meestal een zeer hoge dekontaminatiefactor. De concentratiefactor hangt nochtans af van de zoutconcentratie.

Het indampen is dus een zeer geschikte methode in de meeste gevallen maar zij dient verworpen te worden bij aanwezigheid van vluchtige radioactieve of schuimwekkende stoffen; deze laatste kunnen echter wel in zekere mate vooraf ontbonden worden. Wij wensen verder nog te wijzen op de noodzakelijkheid de niet-kondenseerbare gassen naar buiten te leiden, daar zij eventueel een contaminatie van het lokaal zouden kunnen veroorzaken.

#### 3.2. Scheikundige behandeling.

Het neerslaan der radioactieve stoffen kan, op grote schaal, uitgevoerd worden in een continu systeem. Op kleine schaal gebeurt dit best diskontinu in een konische reaktieketel:

- a) voor de verwijdering van twee- en driewaardige kationische radioisotopen, b.v.  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Sr}^{89}$ ,  $\text{Ca}^{45}$ ,  $\text{Ce}^{144}$ , U, Ra; deze kationen worden neergeslagen in alkalisch midden door behandeling met  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- b) voor de verwijdering van  $\text{S}^{*}\text{O}_4^-$  of  $\text{Te}^{*}\text{O}_4^-$ : toevoeging van  $\text{BaCl}_2$  zal meestal een voldoende dekontaminatiegraad verzekeren;
- c) voor de verwijdering van  $\text{I}^{131}$ , kan het neerslaan bij middel van  $\text{AgNO}_3$  ingeroepen worden of ook de behandeling met  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
- d) voor de verwijdering van  $\text{Ru}^{106}$  en  $\text{Cs}^{137}$  kunnen de vroeger beschreven methodes ( $\text{FeSO}_4$  en  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) toegepast worden.

In al deze gevallen worden de radioactieve stoffen opgevangen met het slijk dat gemakkelijk naar een centrale installatie kan vervoerd worden .

### 3.3. Ionenwisseling .

Ionenwisseling is slechts toe te passen in afwezigheid van storende scheikundige onzuiverheden . Indien aan deze voorwaarden voldaan wordt is het een uitstekende methode daar de radioactieve stoffen rechtstreeks in een vaste vorm worden omgezet . Dit wijst tevens op het belang in de laboratoria, waar radioactieve stoffen worden aangewend, in de mate van het mogelijke gedemineraliseerd of gedestilleerd water te gebruiken .

\* \* \*

Deze korte uiteenzetting over enkele mogelijke behandelingstechnieken toont nogmaals aan dat elk vraagstuk afzonderlijk dient ingestudeerd te worden . In eerste plaats dient men na te gaan of vervoer van het effluent soms niet de meest logische werkwijze zal zijn aangezien zij toelaat alle behandelingen in een enkele installatie te centraliseren .

\* \* \*

Bij wijze van proef hebben wij een kleine inrichting gebouwd (fig. 13) bestaande uit een evaporator met een capaciteit van 6 l/h en een reaktieketel voor scheikundige behandeling, met een nuttige inhoud van 50 l .

Deze installatie kan volledig achter een loodscherp worden aangebracht en van op afstand bediend worden .

De evaporator bestaat uit een glazen kolf, omgeven door verwarmingselementen . Het concentraat wordt onderaan afgevoerd in een beschermde fles ; de

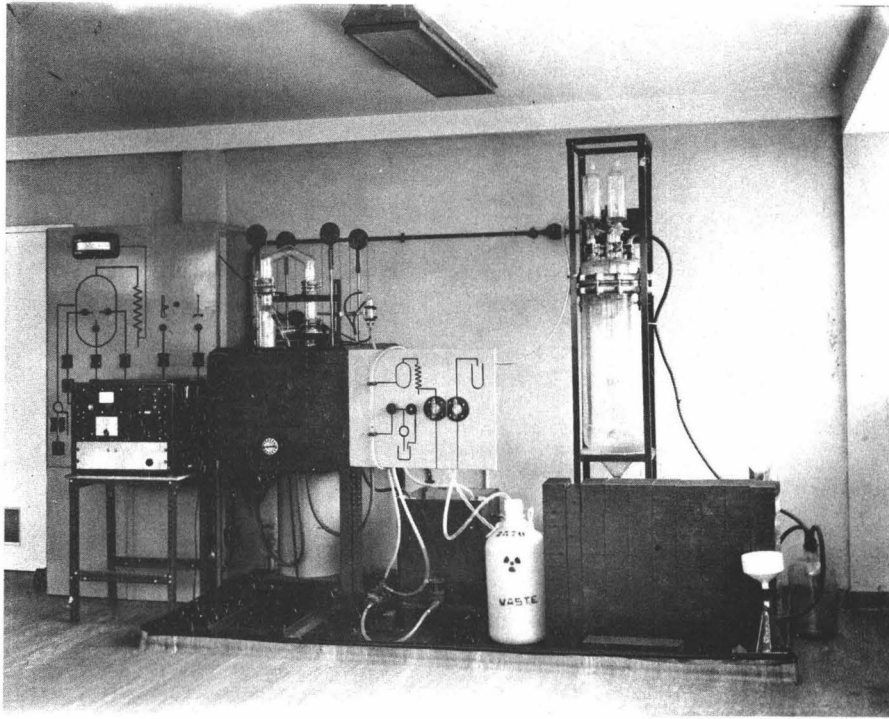


FIG. 13

LABORATORIUMINSTALLATIE VOOR DE BEHANDELING VAN RADIOAKTIEVE EFFLUENTEN.

scheikundige behandeling gebeurt in een konische, glazen reaktieketel van 50 l inhoud waarin de vloeistof met een vacuümsysteem opgezogen wordt. De menging met reagentia gebeurt door het inblazen van lucht. Het gekoncentreerde slijk wordt langs onderen afgelaten.

Deze kleine installatie werd door ons gedurende meerdere maanden gebruikt en heeft ons tot heden toegelaten de meest diverse oplossingen te behandelen, zelfs deze afkomstig van biologische en warme laboratoria.



## Besluit van DEEL II :

De scheikundige neerslagmetodes laten toe een groot aantal radioisotopen uit het afvalwater neer te slaan. Voor de verwijdering van  $\text{Sr}^{90}$  en  $\alpha$ -stralende stoffen werden de beste resultaten bekomen bij middel van de calciumphosphaatmethode. Wij hebben de neerslagreactie met kopersulfaat en kaliumferrocyanide oppuntgesteld voor de verwijdering van  $\text{Cs}^{137}$ . Wij hebben eveneens opgemerkt dat  $\text{Ru}^{106}$  best verwijderd wordt uit licht alkalisch water, door toevoeging van ferrosulfaat in aanwezigheid van een sterk-reducerende stof.

Wij hebben deze en nog andere scheikundige behandelingsmetodes samengebracht in een kontinu systeem, waarbij het water achtereenvolgens behandeld wordt met  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en de radioactieve stoffen afgevoerd worden met het slijk.

Dit slijk behandelen wij verder door bevriezing, gevolgd door ontdooring. Daardoor wordt een gemakkelijk te filtreren concentraat bekomen en, na filtratie, een poeder met een droge-stofgehalte van ongeveer 50 %.

De dekontaminatiefactor, bekomen tijdens de scheikundige behandeling, kan nog aanzienlijk verbeterd worden door, achteraf, het water te filtreren doorheen een lignietbed, aangebracht in een centrifuge. Zodoende werd, in totaal, meer dan 99,9 % van de  $\alpha$ -stralende stoffen en van het  $\text{Sr}^{90}$  verwijderd en minstens 99 % van de andere fissieprodukten.

Het gebruikte lignietbed liet toe 1.000 bedvolumen afvalwater te behandelen vooraleer een meetbare "break-through" van het  $\text{Sr}^{90}$  optrad.

Het is later gebleken dat het ligniet in de centrifuge met voordeel kan vervangen worden door een laag produktieafval van syntetische ionenwisselaars.

Wij menen dat de beschreven methodes slechts economisch bruikbaar zijn voor de behandeling van grote volumina afvalwater. Wij stellen daarentegen voor, de effluenten, afkomstig van kleinere instellingen, naar een centrale behandelingsinstallatie te vervoeren. Niettegenstaande dit, hebben wij ook een zuiveringsapparatuur met geringe capaciteit ontworpen.

## DEEL III.

### UITEINDELIJKE STOCKAGE OF STORTING DER

### RADIOAKTIEVE KONCENTRATEN.

#### INLEIDING.

In deel II werden de technieken voor de behandeling van de radioactieve effluënten besproken. Deze studie heeft ons gebracht tot een mogelijke oplossing voor de zuivering en de daarop volgende storting van grotere volumina zwak- of middelmatig-actieve effluënten.

De vraag blijft nochtans open wat er in de praktijk dient aangevallen te worden met de actieve concentraten, die bij de behandeling der effluënten worden voortgebracht, en hoe, gedurende een relatief lange verouderingsperiode, hun verspreiding in de natuur kan belet worden.

De waterbehandeling, zoals ze tot hier toe werd voorgesteld, beoogt aldus slechts het verplaatsen van het probleem: merken wij echter op dat het vraagstuk van het gekoncentreerde slijk enigszins vergemakkelijkt wordt wegens het relatief klein volume, de vaste toestand en de meer homogene scheikundige natuur van het materiaal.

De uiteindelijke stockage wordt in de meeste nucleaire centra op een eigen manier aangevat, al naar gelang plaatselijke omstandigheden, b.v. nabijheid van de zee, doordringbaarheid en sorptiecapaciteit van de grond, enz... Een definitieve oplossing van het probleem werd nog niet voorgesteld, d.w.z. het op een economische manier volledig onder controle houden van alle radioactieve concentraten.

Wij hebben dan ook getracht, door een literatuurstudie en een kort laboratorium-  
onderzoek, een eigen filosofie op te bouwen in verband met de stockage- of  
stortingsmogelijkheden van een bepaalde omgeving : deze zullen bepaald worden  
zowel door economische als technisch wetenschappelijke overwegingen .

## Hoofdstuk I

### BESTAANDE METODES VOOR STORTING EN STOCKAGE VAN RADIOAKTIEVE KONCENTRATEN.

De methodes, die tot hier toe toegepast worden voor de stockage of de storting van de vaste radioactieve concentraten, hangen af van de plaatselijke omstandigheden. Zo zullen de centra, die dicht bij de kust gelegen zijn, een storting in zee overwegen alhoewel de mogelijkheden van deze praktijk kunnen beperkt worden als gevolg van plaatselijke zeestromingen, visserij, enz...

In andere plaatsen zal men de stockage te lande overwegen, maar de mogelijkheden ervan worden beïnvloed door de graad van oplosbaarheid van het materiaal, de sorptiecapaciteit van de grond, de grondwaterbewegingen, de regenval en de nabijheid van bevolkingscentra.

Wij bespreken hierna deze gevallen afzonderlijk.

#### I. STORTING IN ZEE.

De storting in zee wordt toegepast door de meeste Britse en Amerikaanse onderzoekslaboratoria, indien zij niet te ver van de kust gelegen zijn.

De Engelsen vangen het actieve slijk op in dunwandige stalen vaten en storten ze o.a. in de "Hurt Deeps" van het Kanaal [15]. De vaten worden soms belast of omgeven met beton ten einde het soortelijk gewicht te vergroten of ook om het personeel tijdens het vervoer tegen een te hoge stralingsdosis te beschermen. Men neemt aan dat de vaten na een zeer korte tijd uit mekaar vallen en dat, vanaf dat ogenblik, verspreiding en elutie der radioactieve stoffen niet meer worden belet.

De USA hebben een dergelijke techniek aangenomen langs de oost- en westkust alsook in de Golf van Mexico. Het verzamelen en verwerken van de afvalstoffen, afkomstig van kleinere laboratoria, is er reeds op commerciële basis uitgewerkt, en wekelijks worden nieuwe of te hernieuwen stortingsaanvragen door een centrale commissie behandeld [92].

Ten einde te vermijden dat de visserij rechtstreekse last zou onder- vinden, b.v. door het opvissen van gestorte vaten, verbiedt de AEC (\*) elke storting op plaatsen waar de zee minder dan 2000 m diep is [92].

De techniek voor het mengen der afvalstoffen met cement werd beschre- ven door het "Radiation Laboratory" van de Universiteit van Californië [49] alsook door het "Brookhaven National Laboratory" [62<sup>1</sup>].

In het "Radiation Laboratory" te Berkeley [50], alsook te Harwell [15] heeft men eveneens getracht bij middel van cement en, eventueel, vermikuliet sterk-aktieve vloeistoffen vast te leggen en aldus om te zetten tot een veilig vervoerbare en afgeschermdde vorm. De methode blijkt vooral gunstige resultaten op te leveren voor sterk-zure oplossingen (zie tabel 45). Gegevens over de elueerbaarheid van de bekomen massa worden echter niet medegedeeld.

---

(\*) AEC : Atomic Energy Commission, Washington D.C., USA.

TABEL 45

HOEEVEELHEID CEMENT NODIG VOOR HET VASTMAKEN VAN ZURE OPLOSSINGEN. [50]

Koncentratie van het zuur (normaliteit)	Gewicht Portland cement per 100 ml zure oplossing		
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
12	14	16	
8			29
6	25	55	
4		96	117
1	172	103	198
0,1	220	228	231
0,01	245	236	252
0,001	260	252	242
0,0001	269	242	248
0,00001	246	253	
H <sub>2</sub> O	220		

In de literatuur zijn slechts weinig gegevens bekend nopens de elueerbaarheid van het mengsel van radioactief slijk en cement. Wij hebben daarom enkele elutieproeven uitgevoerd ten einde een beter inzicht in de stortingsproblemen te verkrijgen.

Daartoe werd een hoeveelheid slijk, afkomstig van een behandeling van radioactief effluent bij middel van de fosfaat- en de ferrocyanidemethodes, vooraf gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 50 % en vermengd met een gelijk gewicht Portland cement en een kleine hoeveelheid water.

De radioactieve cementmassa werd gegoten in blokjes van ongeveer 17 g.

In een eerste reeks proeven bevatte elk blokje een hoeveelheid radioactieve

stoffen, overeenstemmend met 1.900.000 slagen per minuut ; tijdens een tweede reeks proeven bedroeg de aktiviteit 3.000.000 slagen per minuut .

Het vast geworden materiaal werd daarna geëluëerd met leidingwater, zeewater,  $\text{HNO}_3$  N/l en HCL N/l . Elke dag werd het eluaat (1 liter) ververst en gecontroleerd op radioaktiviteit .

De procentuele hoeveelheid radioactieve stoffen, dagelijks geëluëerd, wordt weergegeven in tabel 46 .



TABEL 46

ELUEERBAARHEID VAN EEN MENGSEL VAN CEMENT EN RADIOAKTIEF SLIJK.

Tijd	Procent der radioactieve stoffen geëlueerd door			
	leidingwater	zeewater	HNO <sub>3</sub> N/l	HCl N/l
<u>Proef I</u>				
Eerste dag	1,08	4,75	> 99	> 99
Tweede dag	2,12	5,25		
Derde dag	1,58	2,49		
Vierde dag	0,91	1,57		
Vijfde dag	0,48	0,97		
Zesde dag	0,44	0,52		
Zevende dag	0,57	0,17		
Achtste dag	0,64	0,24		
Negende dag	0,24	0,25		
Tiende dag	0,15	0,18		
Totale hoeveelheid geëlueerd	8,21	16,39	> 99	> 99
<u>Proef II</u>				
Eerste dag	1,46	2,59	> 99	> 99
Tweede dag	0,49	0,57		
Derde dag	0,84	1,32		
Vierde dag	0,22	0,41		
Vijfde dag	0,18	0,19		
Zesde dag	0,10	0,13		
Zevende dag	0,04	0,08		
Achtste dag	0,06	0,09		
Negende dag	0,09	0,16		
Tiende dag	0,23	0,22		
Totale hoeveelheid geëlueerd	3,71	5,76	> 99	> 99

Tabel 46 toont aan dat het mengsel van cement en radioactief slijk, althans in het begin, betrekkelijk snel uitgeloogd wordt door leiding- en zee-water. Na enkele dagen wordt de elutie nochtans vertraagd en bedraagt dan nog slechts ongeveer 0,1 % per dag.

Onze resultaten werden tevens bevestigd door proeven, die onlangs werden uitgevoerd te Saclay (Frankrijk) [9<sup>2</sup>].

Dit literatuuroverzicht en onze eigen bevindingen bewijzen dat storting in zee, zelfs indien het actieve concentraat ingesloten is in beton of vermengd met cement, niet onbeperkt mag toegepast worden. Na elutie kunnen de langlevende radioisotopen immers opgenomen worden in een biologische cyclus.

Bij het vaststellen van de maximum toelaatbare storting zou men zich kunnen steunen op de proeven van DUNSTER [33] die getracht heeft na te gaan welke weg doorlopen wordt door de radioisotopen in de zee. Voorlopig dient men zich nochtans te houden aan enkele elementaire principen, nl. de storting slechts uit te voeren op betrekkelijk grote diepte en de omgeving aan een voortdurende controle te onderwerpen.

## 2. STORTING OP HET VASTE LAND.

-----

Te Oak Ridge [11] en te Idaho [13] worden de vaste afvalstoffen en de concentraten der waterbehandeling zonder bescherming in de bovengrond bedolven; dezelfde techniek wordt ook toegepast te Chalk River (Canada) [64].

Bij deze stockage wordt het materiaal langzaam door het grond- en regenwater geëluëerd. De opgeloste radioactieve stoffen worden daarna gefixeerd op de bodematerialen en ondergaan in dit midden een langzame verplaatsing onder invloed van de beweging en de scheikundige samenstelling van het grondwater alsook van de fysische en physicochemische eigenschappen van de bodem.

In sommige gevallen, zoals te Marcoule (Frankrijk) [21] en te Chalk River [64], wordt de stockage verzekerd in zware betonnen constructies;

deze werkwijze, uitvoerbaar voor kleine volumina sterk-actief materiaal, is ondenkbaar voor grotere hoeveelheden zwak-actieve stoffen.

Zoals voor de storting in zee, ontbreekt het hier nog aan wetenschappelijke gegevens nopens het gedrag der radioactieve stoffen in de grond.

Wij hebben een grondige studie op dit gebied aangevat, in samenwerking met Euratom en de USAEC en het is onze bedoeling, door het bestuderen van de belangrijkste factoren, de stockagecapaciteit van een bepaalde streek op te zoeken. Deze studie wordt uitgevoerd in samenwerking met het laboratorium van professor Van den Hende en een bodemkundige groep.

Het meest concreet aspect van deze studie ligt nochtans in het onderzoek van de elueerbaarheid van het te stockeren materiaal of, andersom, in de insolubilisatie van het concentraat. Wij bespreken hierna enkele literatuurgegevens alsook onze eigen bevindingen op dat gebied.

## Hoofdstuk II

### INSOLUBILISATIE VAN HET RADIOAKTIEF KONCENTRAAT

#### DOOR VERMENGING MET TEER.

Het spreekt vanzelf dat een vermindering van de oplosbaarheid van het te storten materiaal de meest voor de hand liggende wijze is om het probleem der radioactieve concentraten op te lossen ; zodoende is het immers mogelijk de dispersie van de radioactieve stoffen in de grond en in de zee tot op een minimum te herleiden .

De methodes voor insolubilisatie door verhitting in aanwezigheid van klei en ceramiekgrondstoffen, werden reeds terloops aangegeven in Deel I tijdens de bespreking van het stockageprobleem der sterk-actieve effluenten . In principe kunnen zij eveneens aangewend worden voor de behandeling van het actieve slijk, alhoewel deze een zeer hoge besmetting der uitlaatgassen veroorzaken ten gevolge van het vervluchtigen van bepaalde metaaloxiden ( $\text{Cs}_2^{137}\text{O}$  en  $\text{Ru}^{106}\text{O}_4$ ) ; de aërosolvorming is hierbij eveneens zeer belangrijk . De onkosten verbonden aan gaszuivering maken ten slotte een beperkende faktor uit .

Voor het geval, waar het slijk niet verwarmd wordt, maar enkel gemengd met cement, worden de moeilijkheden veroorzaakt door het zuiveren der gassen vermeden, maar het mengsel is betrekkelijk sterk elueerbaar, zoals wij aangetoond hebben in deel III, hoofdstuk I .

De hierboven aangegeven beschouwingen brengen ons tot de mening dat, voor de middelmatig-actieve concentraten, een oplossing dient gezocht in het vermengen met inerte, laagsmeltende stoffen, b.v. teer, paraffine ... Indien

men er immers in slaagt een volmaakte vermenging te verwezenlijken van de radio-aktieve stoffen en de inerte phase mag men een bijna volledige onoplosbaarheid van het mengsel verwachten .

Wij hebben daarom een systematisch onderzoek aangevat voor verschillende a priori bruikbare inerte stoffen voor de insluiting van radioactief slijk. Dit onderzoek is aan gang ; definitieve besluiten zullen langdurige elutieproeven vereisen .

Het vooronderzoek toont nochtans reeds de mogelijkheden aan en levert wenken nopens de factoren, waaraan aandacht dient geschonken te worden .

Het hierna beschreven laboratoriumwerk handelt over een commerciële teersoort, gebruikt voor het insluiten van één deel gedroogd slijk per deel teer.

#### I. POROSITEIT EN STRUKTUUR VAN HET TEEROPPERVLAK.

-----

Het ligt niet in onze bedoeling met grote nauwkeurigheid de permeabiliteit van het teeroppervlak te bepalen, maar wel op een eenvoudige manier gegevens te verzamelen nopens de aard en de kwaliteit van de buitenste laag .

De permeabiliteit zelf is immers van minder belang, maar zij verhoogt het kontaktoppervlak bij een eventuele elutie, en bijgevolg de kansen op een gedeeltelijke wederoplossing van de ingesloten radioactieve stoffen .

De gevolgde werkwijze passen wij ruime tijd toe bij de studie van de dekontamineerbaarheid van de oppervlakken beschermd met verfsoorten, "plastics", staalsoorten, enz...; zij bestaat erin het oppervlak te besmetten met een fissieproductenhoudende oplossing, deze volledig te laten drogen en daarna af te spoelen met water . Bij een goede dekontamineerbaarheid van het oppervlak besluiten wij tot een geringe porositeit .

Volgens de beschreven werkwijze werd de invloed bepaald van de temperatuur van de smelt op de aard en de kwaliteit van het oppervlak, ontstaan na stolling .

Wij hebben geen merkbare invloed kunnen vaststellen van de temperatuur tussen 140 en 260°C. Het bekomen oppervlak was in elk geval volkomen glad en volledig dekontamineerbaar.

In tweede plaats werd de invloed van het vochtgehalte bepaald : daartoe werd teer gemengd met  $Al_2O_3$  (van vochtgehalte 12 %) en verwarmd tot bij 250°C ; tijdens één proef werd de smelt onmiddellijk afgekoeld, in de andere werd de temperatuur gedurende 30 min bij 250°C gehouden. Het gestolde oppervlak was in het tweede geval volledig dekontamineerbaar, in het eerste was het materiaal sponsachtig, vermoedelijk ten gevolge van de verdamping van het water tijdens de stolling.

## 2. ELUEERBAARHEID VAN HET MENGSEL VAN TEER EN RADIOAKTIEF SLIJK.

-----

Wij hebben de elueerbaarheid van het mengsel bepaald na verschillende verwarmingsduur. Daartoe werd radioactief slijk,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Cu_2Fe(CN)_6$  inhoudend en van 12 % vochtgehalte, gemengd met een gelijk gewicht teer. Zodra de temperatuur 250°C bedroeg, werd het mengsel onmiddellijk uitgegoten. De bekomen teerblokjes hadden een gewicht van ongeveer 10 g en een specifieke radioactiviteit van 150.000 slagen per minuut. Zij werden geëluëerd in een continue opstelling, onder een vloeistofdebiet van 1 liter per dag. De resultaten worden weergegeven in tabel 47.

TABEL 47

ELUTIEPROEVEN VAN EEN MENGSEL VAN RADIOAKTIEF SLIJK EN TEER NA VERWARMING

TOT EEN TEMPERATUUR VAN 250°C.

Tijd	Procent der radioactieve stoffen geëluëerd door			
	leidingwater	zeewater	HNO <sub>3</sub> N/I	HCl N/I
Eerste dag	0,33	0,93	1,52	0,96
Tweede dag	0,33	0,70	1,24	1,11
Derde dag	< 0,05	0,38	0,38	1,14
Vierde dag	< 0,05	0,67	0,26	0,28
Vijfde dag	< 0,05	< 0,05	0,32	0,48
Zesde dag	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Zevende dag	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Achtste dag	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Negende dag	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Tiende dag	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Het mengsel van teer en slijk, gebruikt tijdens de beschreven proeven, vertoonde nochtans geen homogeen uitzicht.

Ten einde de structuur van het mengsel te verbeteren werd, in een volgende reeks proeven, de temperatuur eveneens tot 250°C opgevoerd, maar er daarenboven gehouden gedurende 30 minuten.

De bekomen teerblokjes wogen ongeveer 7 g, hun specifieke radioactiviteit bedroeg 150.000 slagen per minuut.

De helft van de blokjes (proef I) werd als dusdanig in de extractiekolom gebracht terwijl de andere helft (proef II) vooraf nog gedompeld werd in een bad inactieve teer ten einde er een bijkomstige beschermende laag af te zetten.

TABEL 48

ELUTIE MET LEIDINGWATER VAN EEN MENGSEL VAN RADIOAKTIEF SLIJK EN TEER

EN VERWARMING OP 250°C GEDURENDE 30 MIN.

		Proef 1		Proef 2	
		Radioaktiviteit van het extrakt		Radioaktiviteit van het extrakt	
		cpm/ml	standaardfout (cpm/ml)	cpm/ml	standaardfout (cpm/ml)
Eerste dag		0,01	± 0,03	0,01	± 0,04
		0,04	± 0,03	0,04	± 0,04
Tweede dag		0,01	± 0,04	< 0,01	± 0,04
		< 0,01	± 0,03	0,04	± 0,04
		0,12	± 0,04	< 0,01	± 0,04
		< 0,01	± 0,03	0,03	± 0,04
Derde dag		< 0,01	± 0,04	< 0,01	± 0,03
		0,01	± 0,04	< 0,01	± 0,04
		0,05	± 0,03	< 0,01	± 0,04
		0,03	± 0,03	< 0,01	± 0,03
Vierde dag		< 0,01	± 0,08	< 0,01	± 0,04
		0,06	± 0,03	0,04	± 0,08
		< 0,01	± 0,03	0,01	± 0,02
		0,01	± 0,03	0,01	± 0,02
Vijfde dag		< 0,01	± 0,02	0,06	± 0,03
		< 0,01	± 0,02	0,02	± 0,02
		0,04	± 0,02	0,05	± 0,03
		0,02	± 0,03	0,01	± 0,03
Zesde dag		< 0,01	± 0,02	0,07	± 0,03
		< 0,01	± 0,02	0,02	± 0,03
		0,02	± 0,03	< 0,01	± 0,03
		0,01	± 0,03	0,03	± 0,02
	0,04	± 0,03	0,07	± 0,03	
	0,02	± 0,03	0,04	± 0,03	



TABEL 48

(vervolg)

Zevende dag	0,01	$\pm 0,02$	0,02	$\pm 0,04$
	0,03	$\pm 0,02$	0,02	$\pm 0,03$
Achtste dag	0,02	$\pm 0,03$	0,06	$\pm 0,03$
	< 0,01	$\pm 0,02$	0,04	$\pm 0,03$
Negende dag	0,03	$\pm 0,02$	< 0,01	$\pm 0,03$
	0,01	$\pm 0,02$	0,03	$\pm 0,02$
Tiende dag	< 0,01	$\pm 0,03$	0,03	$\pm 0,03$
	< 0,01	$\pm 0,03$	0,06	$\pm 0,02$
Zevende dag	0,03	$\pm 0,03$	0,02	$\pm 0,04$
	0,03	$\pm 0,03$	0,02	$\pm 0,04$
Achtste dag	0,05	$\pm 0,04$	0,07	$\pm 0,04$
	0,01	$\pm 0,03$	0,03	$\pm 0,04$
Negende dag	0,07	$\pm 0,04$	< 0,01	$\pm 0,04$
	< 0,01	$\pm 0,03$	0,04	$\pm 0,04$
Tiende dag	0,04	$\pm 0,03$	< 0,01	$\pm 0,04$
	0,03	$\pm 0,04$	< 0,01	$\pm 0,04$

Bij het beschouwen van de resultaten der elutieproeven uitgevoerd met leidingwater (tabel 48) bemerken wij dat de telfout van de grootte-orde is van de telling en dat de radioactiviteit dus zeer gering moet zijn : de uitgevoerde proeven wijzen derhalve enkel op een zeer geringe oplosbaarheid van het teermengsel .

Door optelling van de hoeveelheden geëluëerde stof in beide gevallen, tijdens een periode van 10 dagen, ondervinden wij dat minder dan 0,1 % der radioactieve stoffen werd geëluëerd .

Om de proeffouten op een minimum te herleiden zal, bij de verdere uitwerking van de methode, gebruik gemaakt worden van een continue extractieapparaat met gesloten kringloop der elutievloeistof en ervoor gezorgd worden dat het activiteitsniveau der teerblokjes minstens honderdmaal groter is .

Wij hopen aldus op een nauwkeuriger manier de graad van oplosbaarheid van het materiaal te bepalen .

De vergelijking van de resultaten van tabel 48 met deze van tabel 46 toont ten slotte dat de elueerbaarheid van het teermengsel veel lager ligt dan na behandeling met cement. Deze bevinding alléén verrechtvaardigt een verder en nauwkeuriger onderzoek .

### 3. INVLOED VAN DE BESTRALING.

-----

Bij het uitwerken van een methode voor de insolubilisatie van radio-actieve concentraten is de invloed van de bestraling op het draagmiddel van het grootste belang : de ingesloten radioactieve stoffen zouden cumulatief een zoodanige stralingsintensiteit in het milieu kunnen veroorzaken dat de structuur ervan volledig gewijzigd wordt, met een kans voor verhoogde elueerbaarheid .

Teer en gelijkaardige produkten worden nochtans sedert geruime tijd bestudeerd als beschermend materiaal voor het vervaardigen van goedkope stockagetanks voor radioactieve effluenten . Proeven in dit verband te Oak Ridge uitgevoerd [45] hebben gewezen op een volmaakte weerstand tegen een stralingsdosis van  $10^9$  r . Bij sterkere bestralingen treedt een zekere desintegratie van het materiaal op, met vrijstelling van een olieachtige stof .

Het ligt in onze bedoeling tijdens een verder onderzoek de invloed van de bestraling op de elueerbaarheid van het mengsel slijk-teer na te gaan .

### 4. PRAKTISCHE VERWEZENLIJKING.

-----

In afwachting over nauwkeuriger resultaten te beschikken nopens de elueerbaarheid van het teermengsel, hebben wij een droog- en menginstallatie (fig. 14) ontworpen . Het slijk, voorgedroogd in de vriesinstallatie, wordt kontinuu in een droogruimte A ingespoten bij middel van een schroefspoeier B ;

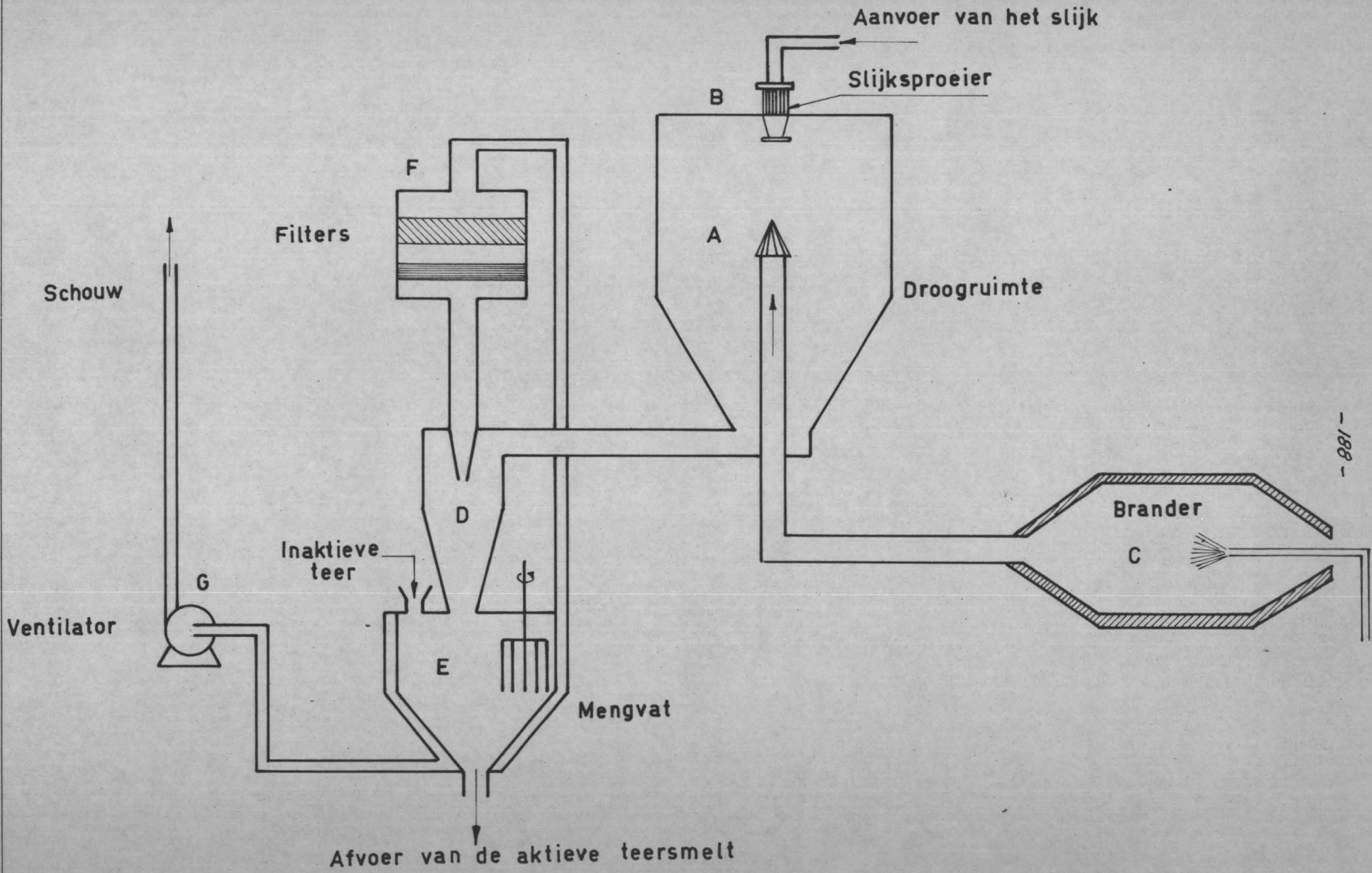


Fig. 14

het verpulverd slijk wordt gemengd met warme lucht, afkomstig van een brander C. Het mengsel van lucht en slijk wordt afgevoerd naar een cycloon D, waaruit het verwijderd wordt naar een mengvat waarin zich de teersmelt bevindt. De gassen worden afgezogen doorheen een filterbatterij F, en een ventilator G; de afgezogen lucht dient tevens voor de verwarming van het mengvat E.

### Besluit van DEEL III :

De vermenging van het radioactieve concentraat met teer biedt talrijke voordelen tegenover de reeds toegepaste insolubilisatietechnieken. De elueerbaarheid van het bekomen mengsel is zeer gering en de mengtemperatuur betrekkelijk laag, zodat de moeilijkheden verbonden aan het zuiveren der gassen gemakkelijk op te lossen vallen.

Alvorens nochtans tot de praktische bruikbaarheid van de methode te besluiten, zal het nodig zijn de elutieproeven op een langere termijn uit te voeren ten einde ook de invloed van de diffusie te bepalen.

Nieuwe proeven zullen uitgevoerd worden ten einde de invloed der bestraling op de elueerbaarheid van het mengsel na te gaan alhoewel de literatuurgegevens hieromtrent betrekkelijk gunstig zijn.

Vermoedelijk zal vermenging met teer de stockage op het vaste land mogelijk maken tenminste voor de afvalstoffen van laag of intermediair radioactiviteitsniveau.

## ALGEMEEN BESLUIT.

Het probleem gesteld door de noodzakelijkheid radioactief afvalwater te dekontamineren neemt snel in belang toe ten gevolge van het steeds meer en meer aanwenden van radioisotopen in nijverheid, landbouw en onderzoek, en van de algemene ontwikkeling der bedrijven, waarin de kernenergie wordt toegepast.

Ten gevolge van de ongunstige ligging van België hebben wij een systeem voor de behandeling van radioactief afvalwater uitgewerkt, waarbij rekening wordt gehouden met de stortingsmogelijkheden in de rivieren. Dit systeem is gesteund op scheikundige neerslagmethodes en op ionenwisseling.

De mogelijkheden, geboden door de scheikundige behandeling en de ionenwisseling, elk afzonderlijk genomen, zijn zeer talrijk. Wij hebben ernaar gestreefd een combinatie van methodes, bruikbaar voor de zuivering van fissieproduktenhoudend water, voor te stellen.

Dit systeem kan als volgt worden geschetst :

- verwijdering van  $\text{Cs}^{137}$  met  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{FeCl}_3$ ,
- verwijdering van de andere fissieprodukten met  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,
- verwijdering der laatste sporen radioactieve stoffen bij middel van ligniet.

Het ligniet werd aangewend op een originele manier, namelijk na afzetting binnen in een centrifugaal-droger.

De resultaten van de dekontaminatie, op deze manier behaald, zijn uitstekend en merkkelijk beter dan hetgeen de gangbare theorieën lieten voorspellen.

De totale bereikte dekontaminatiefactor is van de orde van  $10^3$ , d.w.z. slechts een weinig lager dan bij de bezwaarlijk bruikbare evaporatie. De concentratiefactor bedraagt eveneens ongeveer  $10^3$ .

Het water, op deze manier behandeld, kan meestal veilig geloosd worden ; het daarbij verkregen radioactief vast concentraat kan ofwel in zee gestort worden, ofwel te lande gestockeerd .

Wij verkiezen nochtans het vast radioactief concentraat onoplosbaar te maken door drogen en vermengen met teer . Derwijze ontstaat een nagenoeg niet-elueerbaar mengsel dat bij een langdurige stockage slechts weinig controle zal vereisen .

\* \* \*

BIBLIOGRAFIE.

- [1] L.L. AMES Jr, J.R. MCHENRY and J.F. HONSTEAD -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/395 .
- [2] L.J. ANGHILERI -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/2345 .
- [3] L. BAETSLE, P. DEJONGHE -  
C.E.N. report, R.1563 .
- [4] L. BAETSLE -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/22 .
- [5] C. BERNAUD -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/1178 .
- [6] C.L. BERGLIN, L.H. KEHER, G.L. MILES et A.R. WILSON -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/5 .
- [7] A.L. BETHEL, J.R. LA POINTE and W.J. HAHN -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal I, pp. 620-64 .  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959 .
- [8] R.L. BLANCHARD, B. KAHN and G.G. ROBECK -  
USAEC report, ORNL-2475 (1958) .



- [9<sup>1</sup>] K.A. BOLSHAKOV, A.T. AVDONIN and V.T. BORCHEV, F.V. RAUZEN -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/2025 .
- [9<sup>2</sup>] R. BONNIAUD, P. COHEN -  
Energie Nucléaire 2, n° 1, 22-6 (1960) .
- [10] G.E. BOYD, J. SCHUBERT and A.W. ADAMSON -  
J. Am. Chem. Soc. 69, 2818 (1947) .
- [11] F.N. BROWDER -  
USAEC report, ORNL - 2601 (1959) .
- [12] R.E. BROWN, D.W. PEARCE, J.H. HORTON and C.M. PATTERSON -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/1767 .
- [13] R.E. BROWN, M.W. McCONIGA and P.P. ROWE -  
USAEC report, TID - 7517 (1956), pp. 413 - 25 .
- [14] R.E. BURNS, M.J. STEDWELL -  
*"2<sup>nd</sup> Nuclear Engineering and Science Conference"*  
March 1957, Philadelphia.  
57 - NESC - 58 .
- [15] R.H. BURNS -  
AERE - Harwell ; private mededeling .
- [16] R.H. BURNS -  
*"Operational experience with a handling and treatment system for  
liquid radioactive wastes"*  
The Institution of Civil Engineers - London 1955 .

- [17] R.H. BURNS, E. GLUECKAUF -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/308 .
- [18] A.B. CARLSON, W.F. NEUMAN -  
USAEC report, UR - 108 .
- [19] C.W. CHRISTENSON -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco 16 - 21 nov. 1959, P/41 .
- [20] C.W. CHRISTENSON -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco 16 - 21 nov. 1959, P/42 .
- [21] P. COHEN, G. GAILLEDREAU -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco 16 - 21 nov. 1959, P/9 .
- [22] R. CONSTANT -  
Industries Atomiques 3, n° 5/6, 63-5 (1959) .
- [23] K.E. COWSER, R.J. MORTON -  
J. Sanitary Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Engrs, May 1959 .
- [24] K.E. COWSER, R.J. MORTON and E.J. WITKOWSKI -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/2354 .
- [25] M.C. CULBREATH -  
J. Sanitary Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Engrs, May 1959, pp.41-53.

- [26] P. DEJONGHE, L. BAETSLE -  
*"Symposium on Ground Disposal of Radioactive Wastes"*  
Aug. 25-27 (1959), University of California, Berkeley .
- [27] P. DEJONGHE, L. BAETSLE -  
VI Rassegna Internazionale Elettronica e Nucleare - June 1959, 2,  
n° 2, pp. 324-342 .
- [28] P. DEJONGHE, M. D'HONT -  
*"XXIX Congrès de Chimie Industrielle"*  
Paris, 24 nov. 1956 .
- [29] P. DEJONGHE, L. BAETSLE and N. VAN DE VOORDE -  
*"Dechema Monographieën"*  
Frankfurt 1958 .
- [30] P. DEJONGHE, N. VAN DE VOORDE and M. D'HONT -  
C.E.N. report, Blg 13 / R.1406 .
- [31] E. DETILLEUX -  
*"Symposium sur le traitement des résidus radioactifs"*  
Bruxelles-Mol, 26-7 juin 1956 .
- [32] W.E. DOBBINS, G.P. EDWARDS, R. EHRENREICH and F.A. FRIEDMAN -  
USAEC report, NYO-4567 (1953) .
- [33] H.J. DUNSTER -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/297 .
- [34] R.W. DURHAM -  
*"2<sup>nd</sup> Nuclear Engineering and Science Conference"*  
March 1957, Philadelphia .  
57 - NESC - 54 .

- [35] J.M. FLETCHER, I.L. JENKINS et al. -  
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 378-402 (1955).
- [36] R.F. FOSTER -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal 2, pp. 1018-9.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [37] R. GALLEY, J. CANTEL -  
VI Rassegna Internazionale Eletttronica e Nucleare, June 1959, 2,  
n°2, pp. 343-84.
- [38] A. GILLET -  
Chimie & Industrie 76, n°4, 727-45 (1956).
- [39] E.F. GLOYNA, J.C. GEYER -  
USAEC report, NYO-4514 (1952).
- [40] J.R. GROVER -  
Chem. Process Eng. 40, n°8, 263-7 (1959).
- [41] J.R. GROVER, P.R. FURBEY -  
U.K.A.E.A. report, AERE - C.E. / R.2303, part 2 (1957).
- [42] L.P. HATCH, W.H. REGAN -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1955, P/12.
- [43] L.P. HATCH -  
VI Rassegna Internazionale Eletttronica e Nucleare, June 1959,  
pp. 303-23.
- [44] N.K. HIESTER, T. VERMEULEN -  
Chem. Eng. Progr. 48, n°10, 505-16 (1952).
- [45] A.J. HOIBERG, C.D. WATSON and G.A. WEST -  
USAEC report, ORNL-2508.

- [46] MINORU HONMA, A.E. GREENDALE -  
Ind. Eng. Chem. 51, n° 5, 697-8 (1959).
- [47] G. IOANID, G. MASTACAN, F. BUNUS, M. POPESCO, S. STANCIRE and A. CIOCANEL -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/1315.
- [48] N.C. JESSEN -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal 1, pp. 116-9.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [49] J.A. KAUFMAN, N.B. GARDEN -  
USAEC report, UCRL - 8380 (June 1958).
- [50] J.A. KAUFMAN, N.B. GARDEN -  
USAEC report, UCRL - 8684 (March 1959).
- [51] W.J. KAUFMAN -  
University of California ; mondelinge mededeling .
- [52] W.J. KAUFMAN, R.G. ORCUTT and G. KLEIN -  
Sanitary Eng. Research Laboratory, University of California, progress  
report n° 2 .
- [53] A.W. KENNY -  
*"Conference Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/67 .
- [54] G. KLEIN, A.E. GREENBERG and W.J. KAUFMAN -  
*"Biological treatment of radioactive wastes"*  
University of California, June 30 (1954).
- [55] K.A. KRAUSS -  
J. Chem. Soc. 73, n° 1, 249 (1956).

- [56] K.A. KRAUSS -  
J. Am. Chem. Soc. 78, n°3, 694 (1956).
- [57] H.L. KRIEGER, B. KAHN and C.P. STRAUB -  
USAEC report, ORNL - 1966 (1955).
- [58] W.J. LACY -  
USAEC report, WASH - 129 (1952), pp. 96-100.
- [59] W.J. LACY, D.C. LINDSTEIN -  
USAEC report, CF - 56-5-41.
- [60] J.R. LA POINTE, W.J. HAHN -  
Nucl. Eng. & Science Conf., April 6-9, Cleveland, Ohio.  
USAEC report, WAPD - BT - 12 (1959), pp. 84-92.
- [61] R.A. LAUDERDALE -  
Ind. Eng. Chem. 43, n°7, 1538-40 (1951).
- [62<sup>1</sup>] G. LEE -  
AIMA Meeting, Philadelphia, April 27 (1956).
- [62<sup>2</sup>] G.N. LEWIS, M. RANDALL -  
*"Thermodynamics and the free energy of chemical substances"*  
McGraw Hill, N-Y (1923).
- [63] D.K. MacQUEEN, J.I. STEVENS -  
USAEC report, IDO - 14462 (1959).
- [64] C.A. MAWSON, A.E. RUSSEL -  
*"Conférence Scientifique sur l'Elimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16 - 21 nov. 1959, P/52.
- [65] R.F. McCAULEY, R. ELIASSEN -  
J. Am. Water Works Assoc. 47, 494-502 (1955).

- [66] R.F. McCAULEY, R.A. LAUDERDALE and R. ELIASSEN -  
USAEC report, NYO-4439 (1953).
- [67] T.N. McVAY, R.L. HAMMER and M.P. HAYDON -  
Sanitary Eng. Conf., Cincinnati, Ohio.  
USAEC report, TID-7517 (1955), pp. 335-9.
- [68] A.F. MESSING, I.R. HIGGINS -  
USAEC report, ORNL-2532 (1958).
- [69] M. MILONE, G. CETINI and F. RICCA -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/1515.
- [70] R.J. MORTON -  
USAEC report, ORNL-1488 (1953).
- [71] A. OPLER, N.K. HIESTER -  
*"Tables for predicting the performance of fixed bed ion-exchange and  
similar mass transfer processes"*  
Stanford Research Institute, California (1954).
- [72] D.W. PEARCE -  
*"Symposium on Ground Disposal of Radioactive Wastes"*  
Aug. 25-27 (1959), University of California, Berkeley.
- [73] D.W. PEARCE -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal I, pp. 308-318.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [74] D.W. PEARCE, C.E. LINDEROTH, J.L. NELSON et L.L. AMES -  
*"Conférence Scientifique sur l'Élimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/29.

- [75] D.W. PRITCHARD -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal 2, pp. 1278-97.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [76] W.A. RODGER, P. FINEMAN -  
*"Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels"*  
Brussels, May 20-25 (1957).  
USAEC report, TID-7534, 1, pp. 407-454.
- [77] L.R. ROGERS -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal 1, pp. 140-57.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [78] K.G. SEEDHOUSE, J. MONAHAN, K.W. PEARCE and G. WALLIS -  
U.K.A.E.A. report, AERE-ES/R.2089 (1957).
- [79] K.G. SEEDHOUSE, J. MONAHAN and G. WALLIS -  
U.K.A.E.A., AERE-ES/R.2220 (1958).
- [80] G.P. SIMON -  
USAEC report, BNL-2388.
- [81] MILENKO, V. SUSIC, TATJANA S. SELENIC -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/488.
- [82] H.G. SWOPE -  
Ind. Eng. Chem. 47, 78-83 (1955).
- [83] A.P. TALBOYS, E.C. SPRATT -  
USAEC report, NYO-4990 (1954).
- [84] H.C. THOMAS -  
Ann. N. Y. Acad. Sci. 49, 161 (1948).
- [85] A.P. VANSELOW -  
Soil Sci. 33, 95-113 (1932).



- [86] T. VERMEULEN, N.K. HIESTER -  
J. Chem. Phys. 22, 96-101 (1954).
- [87] A.I. VOGEL -  
*"A textbook of macro- and semi-micro qualitative inorganic analysis"*  
Longmans Ed. 1953.
- [88] S.A. VOZNESENSKY, G.A. SEREDA, P.F. DOLGIKH and L.I. BASKOV -  
*"Proceedings of the Second United Nations International Conference on  
the Peaceful Uses of Atomic Energy"*  
Geneva 1958, P/2024.
- [89] L.C. WATSON, A.M. AIKIN et A.R. BANCROFT -  
*"Conférence Scientifique sur l'Élimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/15.
- [90] G. WORMSER -  
*"Conférence Scientifique sur l'Élimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/8.
- [91] Y. YAMAMOTO, M.F. ITO et al. -  
*"Conférence Scientifique sur l'Élimination des Déchets Radioactifs"*  
Monaco, 16-21 nov. 1959, P/4.
- [92] AEC news.
- [93] Argonne National Lab. -  
Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal I, pp. 122-134.  
USAEC, Washington, Jan.-Feb. 1959.
- [94] Belgisch Staatsblad, 12 maart 1956.
- [95<sup>1</sup>] Bureau d'Études Nucléaires, Brussel.  
Rapport BR3 - 209, n° C9.
- [95<sup>2</sup>] Kernreaktor Karlsruhe, 1960.  
Private mededeling.

- [96] Memento technique de l'eau .  
Degrémont B.P. - 46 - Suresnes (Seine) pp. 98-109 .
- [97] National Academy of Sciences - National Research Council (USA)  
*"Radioactive Waste Disposal into Atlantic and Gulf coastal Waters"*  
Publication 655 (1959) .
- [98] Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen 2, n° 11, 20 feb. 1959 .

\* \* \*

RIKSLANDBOUWHOGESCHOOL  
BIBLIOTHEEK  
233, Coupure, 233  
- GENT -



