

Radiochimica della decontaminazione WOW



Seminario INAIL - 18.12.2018

Sergio Manera - Esperto Qualificato - manera@unipv.it
Massimo Oddone - Professore associato - oddone@unipv.it



LENA - LABORATORIO ENERGIA NUCLEARE APPLICATA UNIVERSITÀ DI PAVIA



LENA - REATTORE NUCLEARE DI RICERCA TRIGA Mk.II (GA) POTENZA: 250 kWT



Panoramica di studi ed esperienze pavesi su una nuova tecnologia per depurare l'acqua.

1. Incontro con WOW nel 2012.
2. Soluzioni di prova, fattibilità e uso di radio-traccianti.
3. Scatola nera WOW e ruolo di Pavia.
4. Concentrati, depurati, decontaminazioni.
5. Metodologie analitiche per WOW e interconfronti con NPL.
6. La chiusura del cerchio - equilibrio isotopico e bilancio.
7. Conclusioni.

Incontro con WOW nel 2012

1. L'Ing. Adriano Marin si presenta a Pavia con la volontà di testare (in Italia), un **sistema evaporativo performante e di nuova concezione** con soluzioni radioattive contenenti radio-cesio.
2. Questa attività nell'ambito degli interessi mondiali sulla decontaminazione di acque, amplificati dalla crisi nucleare di Fukushima Dai-ichi (marzo 2011).
3. Perché Pavia? Perché ci sono strutture e competenze per poter svolgere attività di ricerca (ricerca di base) sulle tecnologie connesse al nucleare e c'è la volontà di farlo.
4. Per Pavia l'apparato WOW è una **scatola nera** in cui acqua contaminata entra e acqua depurata esce. Per l'installazione dei primi prototipi sono stati esaminati solo gli aspetti di sicurezza della macchina senza indagare sui “*segreti*” di funzionamento.

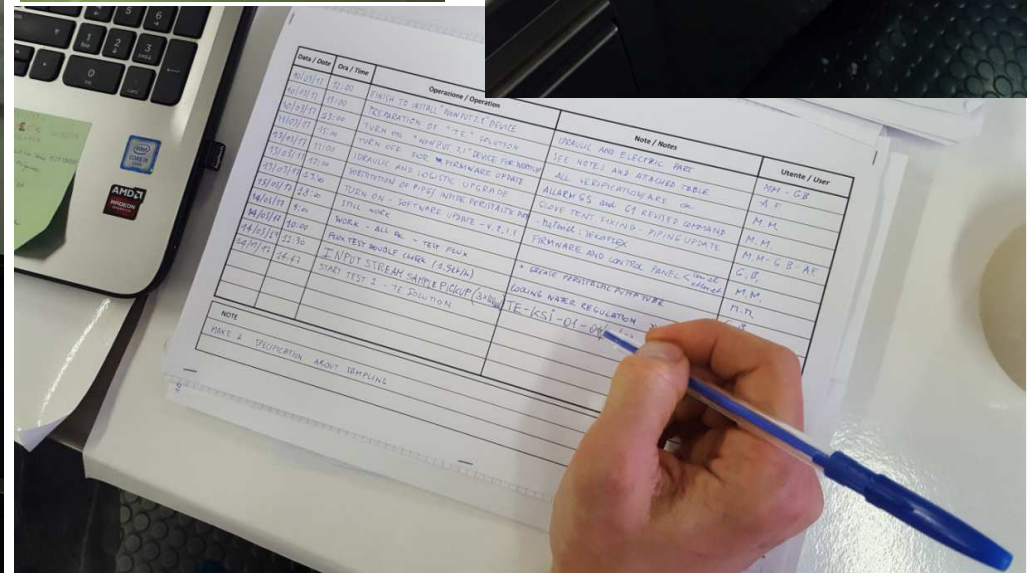
WOW al LENA: le prime macchine ...

1. In dettaglio si tratta trattò di lavorare in laboratorio con un evaporatore di piccole dimensioni. Le parti costituenti furono:
 - Scambiatori di calore
 - pompe peristaltiche
 - un Boiler in pressione,
 - Tubi
 - Guarnizioni
 - Valvole
 - connessioni in teflon
 - Connessioni in polietilene.
 - Acqua e vapore.



Le dimensioni sono quelle di un comune forno o microonde da laboratorio, per cui si va ... sotto cappa!

WOW al LENA: 2017



Soluzioni di test e metodologia dei radio-traccianti

1. La soluzione di test era pensata per simulare il caso peggiore delle acque accumulate in Giappone nel 2012: 4.8 TBq/litro corrispondenti a circa **1.5 g/litro** di Cs-tot. Si tratta di HLW.
2. Per Pavia (laboratorio classe 2) c'è la possibilità di testare solo **soluzioni che simulano 4.8 TBq/litro**, grazie al metodo dei radio-traccianti. Metodo che sarà utilizzato e perfezionato per tutti i test con WOW (ultimo nel 2017 per DOE).
3. Per la primissima prova con WOW la soluzione utilizzata era: $^{133}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$ (10 MBq), circa 20 litri totali. In seguito si è ricorrerà anche a ^{134}Cs (doppio tracciante) con 4 MBq circa ciascuno.
4. Inizialmente questa soluzione circolava nella macchina su un circuito chiuso. In seguito (dal 2013 in avanti) si useranno solo circuiti aperti, volumi più corposi di soluzione e singolo trattamento.

Cos'è un tracciante ??

1. Sono state processate soluzioni contenenti isotopi stabili in “*grande quantità*” con “*piccolissime*” aggiunte delle stesse specie chimiche nella loro versione radioattiva.
2. Esempio semplice: $^{133}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$. La primissima prova con WOW: 1.5g di ^{133}Cs + 3.125 μg di ^{137}Cs (10 MBq), circa 20 litri totali.
3. La bontà dell'approccio richiede una verifica del medesimo comportamento chimico della specie.
4. Nei test più recenti oltre ai **traccianti radioattivi** sono stati utilizzati anche **omologhi, sia stabili sia radioattivi**: ad esempio il luogo di attinidi come il Plutonio si è utilizzato il Cerio (^{140}Ce stabile + ^{141}Ce radioattivo, prodotto al LENA per attivazione).

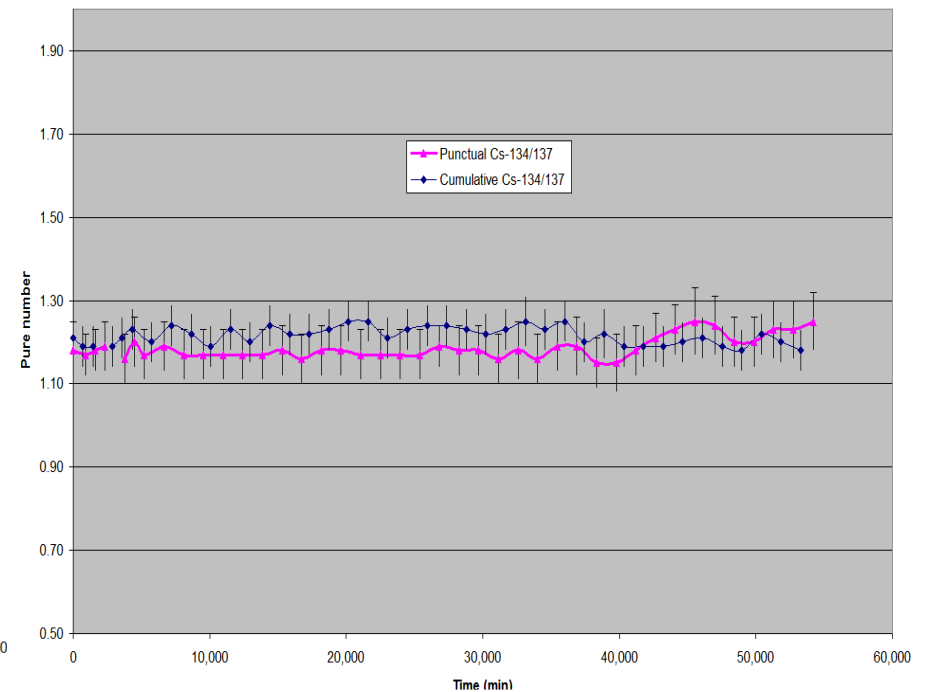
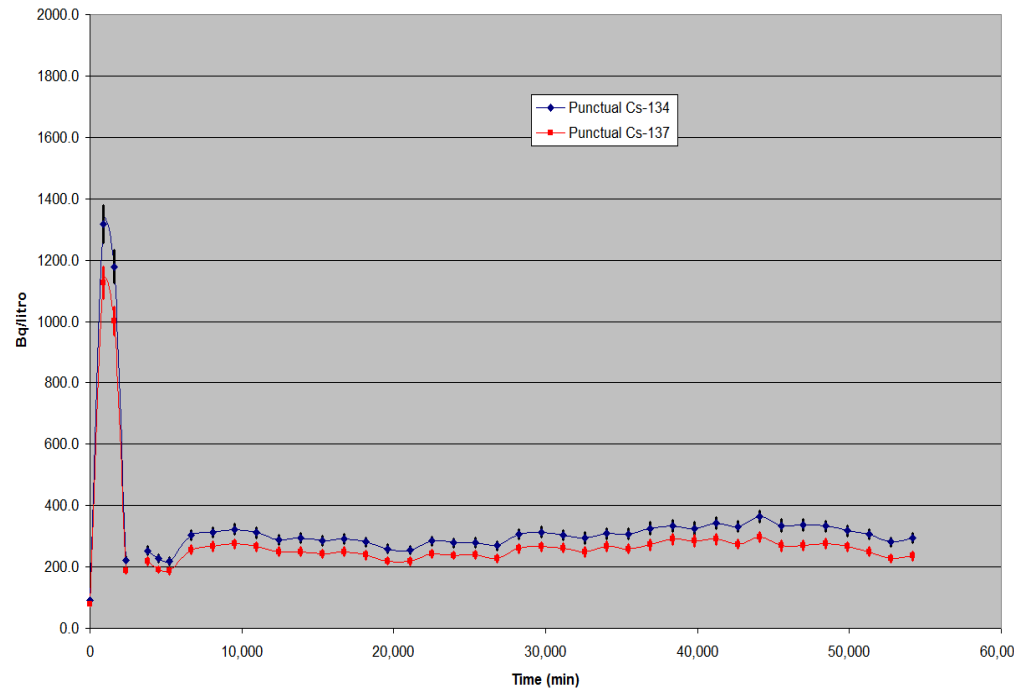


Validazione metodo radio-traccianti

Comportamento dei traccianti nel processo: la chimica!

Sample	^{134}Cs (Bq/kg)	^{137}Cs (Bq/kg)	Cs-tot (ppb)	Ratio $^{134}\text{Cs}/\text{Cs-tot}$	Ratio $^{137}\text{Cs}/\text{Cs-tot}$
Punctual Spiked Sample 04	222.9 ± 11.6	188.1 ± 10.2	104 ± 2	2.14 ± 0.08	1.81 ± 0.07
Punctual Spiked Sample 22	279.7 ± 14.5	239.4 ± 12.4	127 ± 2	2.20 ± 0.07	1.89 ± 0.06
Punctual Spiked Sample 42	294.6 ± 15.3	235.4 ± 12.7	130 ± 2	2.27 ± 0.08	1.81 ± 0.06

Table-I: follow up during the Test of the stability of the ratio between Cesium's Isotopes.



Bilanci e chiusure contabili della radioattività aggiunta

^{134}Cs e ^{137}Cs : bilancio attività

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Final solutions WOW (accounting and characterization)											
2	LENA Code	Description of WOW solution	Net (g)	Sampled mass (g)	Cs-134 (Bq)	Cs-134 Total (Bq)	Cs-134 Total (Bq)	Uncertainty (Bq)	Cs-137 (Bq)	Cs-137 Total (Bq)	Cs-137 Total (Bq)	Uncertainty (Bq)
3	1	Boiler sub-sample 1A		0,9079	1.590,00	3.682.621			1.360,00	3.149.915		
4	1	Boiler sub-sample 1B	2102,8	1,4135	2.480,00	3.689.384	3.721.017	157.894	2.120,00	3.153.828	3.180.301	157.894
5	1	Boiler sub-sample 1C		1,7084	3.080,00	3.791.047			2.630,00	3.237.160		
6	2	Boiler 1° wipe	2167,6	8,0851	299,00	-	80.161	3.539	250,00	-	67.025	2.689
7	3	Boiler 2° wipe	2165,4	98,6000	221,00	-	4.853	224	189,00	-	4.151	166
8	4	Mixed solutions drained from other inner tank	707,8	104,0000	358,00	-	2.436	158	306,00	-	2.083	118
9	5	Rest of solutions	7347,2	98,6000	309,00	-	23.025	1.013	256,00	-	19.076	764
10		All of solutions Test 3.1	14490,8	Total Solution	-	-	3.831.494	162.828	-	-	3.272.635	161.630
11		Various rests (roughly)			-	-	30.000	3.000	-	-	25.000	2.500
12		Total (Punctual+Cumulative+Boiler) Spillages (Bq)			-	-	18.356	918	-	-	15.536	777
13		Radioactive Wastes (Bq)					117.000	11.700			100.000	10.000
14		3.0 test waste lost fraction					11.700	585			10.000	500
15		Total Accounting (96.8%)			-	-	4.008.550	179.031	-	-	3.423.171	175.407
16		Original solution before partition			Not Certified		4.206.150	210.308	CERTIFIED (3%)		3.595.000	107.850
17							95,30%	OK			95,22%	OK
18												

Radiochimica e misure strumentali per WOW a Pavia

1. La determinazione dei radionuclidi gamma emittenti è stata fatta con tecnica di **spettrometria gamma** ad alta risoluzione. Si è lavorato con e senza le condizioni di bassofondo. Sono stati utilizzati 4 rivelatori al Germanio (HPGe) appositamente tarati per queste misure e specializzati per campioni diversi. Centinaia di misure per ogni prova.
2. La geometria di misura maggiormente utilizzata è stata: flacone 100ml (per noi la più affidabile). Si è cercato di portare ogni misura a questa geometria (inclusi gli spillamenti in corsa dal sistema).
3. Per oggetti di dimensioni più grandi (tubi, valvole, scambiatori, etc....) sono state utilizzate geometrie esotiche, trasferimento di efficienza, altri accorgimenti.
4. Per le decontaminazioni si è trattato di misurare dalla singola vite sino a interi scambiatori, parti meccaniche complesse e voluminose. Sono state caratterizzate tutte le soluzioni di lavaggio e/o processo.

Misure radiometriche per WOW a Pavia

5. Tutte le operazioni di campionamento, misura e analisi sono tracciabili secondo le procedure interne di **QA del LENA** (ISO 9001:2015) e secondo i protocolli di prova WOW.
6. Su alcune prove le procedure hanno avuto la presenza costante di Auditor indipendente per la ISO 17025 (Forster-Wheeler per DOE).
7. NPL (National Physical Laboratory - UK) è stato partner di interconfronti di misura sugli aspetti critici delle misure gamma e ^{99}Tc .

1. Per **concentrati** si intendono
 - le soluzioni di partenza (soluzioni stabili).
 - il contenuto del Boiler in corsa (soluzioni disomogenee).
 - il waste finale (fanghi molto umidi).
2. Attività specifica ~ **MBq/litro**.
3. Per le misure il metodo scelto è quello di tanti piccoli prelievi (1-2 g) e successiva diluizione in 100 ml portando a volume con aggiunta di nitrico 0.1M, per stabilizzare la soluzione. Determinazione dell'**indice di disomogeneità**.
4. NPL in alcuni casi ha preferito la dissoluzione totale di aliquote.



Soluzioni concentrate (accorgimenti)



1. Essenziale per le misure sono i **pretrattamenti** delle superfici interne dei contenitori di conteggio (evitare effetti parete e sedimentazioni).
2. L'uso quasi esclusivo di **consumabili** in polietilene in luogo della normale vetreria.
3. Riduzioni di volume con **lampade IR** (non piastre riscaldanti) per sfavorire dispersioni di contaminanti.
4. Procedure di lavoro in coppia per ottimizzare i tempi di lavoro e minimizzare la produzione di rifiuti (DPI, consumabili).
5. Segregazione delle attività in laboratori senza interferenze.

1. Per **depurati** si intendono
 - le soluzioni puntuali in uscita dal WOW.
 - e soluzioni cumulative in uscita dal WOW.
2. Attività specifica ~ **10^{-02} Bq/litro.**
3. Per le misure il metodo scelto è la preconcentrazione di 20 litri in 100 ml. Sempre con lampade IR. Recupero con nitrico 0.1M per stabilizzare la soluzione. **Soluzioni omogenee.**
4. Per NPL ha preconcentrato Pavia per ragioni logistiche, quindi l'interconfronto con loro è stato solo strumentale.

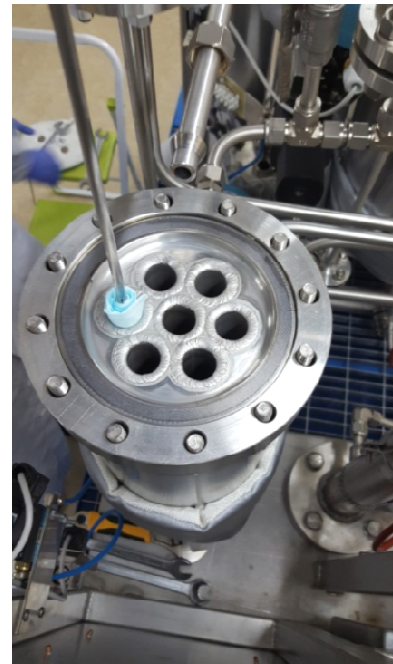


Soluzioni depurate (accorgimenti)



1. Segregazione delle attività senza interferenze con attività che riguardino i concentrati per evitare **CROSS-contaminazioni**. Altro laboratorio!
2. Misure in bassofondo da 240000 s (protocollo DTI acque potabili).
3. L'uso quasi esclusivo di **consumabili nuovi** in polietilene in luogo della normale vetreria.
4. Riduzioni di volume con **lampade IR** e recupero paziente. Non si è fatto uso di traccianti di controllo per questo tipo di misure. La resa radiochimica è $> 99\%$.
5. .
6. Procedure di misura **non ripetibili** perché consumano la matrice.

1. Per decontaminazioni si intende
 - Cicli di lavaggio interno a macchina funzionante in loop.
 - Smembramento del WOW e pulizia delle singole parti.
 - Valutazioni sui singoli componenti del WOW da rilasciare.
 - Gestione dei rifiuti radioattivi (parti consumabili).
2. Attività specifica (frazioni di inventario di processo): ~ **kBq**.
3. Per le misure si hanno parti in geometria non standard e soluzioni di lavaggio.



Decontaminazioni (accorgimenti)



1. Tra tutti i nuclidi utilizzati nel WOW solo il ^{106}Ru ha causato criticità con le decontaminazioni di uno scambiatore di calore.
2. Si è fatto uso di soluzioni con acido citrico al 20%, con WOW funzionante per un mese extra, per ottenere una decontaminazione soddisfacente. La soluzione di lavaggio però ha posto limiti sulla riduzione di volume finale.
3. La produzione di rifiuti radioattivi, dai DPI ai consumabili è ancora ottimizzabile.

Metodi radiochimici a Pavia: misura del ⁹⁹Tc



Dipartimento di Chimica
Sede Amministrativa: via Taramelli 12
27100 Pavia, Italy
Cod. Fisc. 80007270186
Partita IVA 00462870189

DETERMINATION OF ⁹⁹Tc ON TE SURROGATE WITH TEST PROTOCOL OF WOW PUT 2.1 DEVICE

Sample Preparation

Measure the sample volume and transfer the volume to an appropriate size beaker.
Adjust the pH of the sample to pH 2, if required.
Use ^{99m}Tc as a tracer, measuring the gamma activity.
Add 10 mL of 30wt% H₂O₂ (per liter of sample) to the beaker, stir and cover with a watch glass. Remove cover once the sample begins to boil.
Heat the sample to about 90°C for 1 hour to oxidize Tc(IV) to Tc(VII), forming TcO₄⁻; oxidize some of the organics present, and destroy excess H₂O₂.
If bubbling due to decomposition of the hydrogen peroxide has not stopped as the sample cools, continue heating until bubbling has stopped. Stir occasionally with glass stirring rod.
Allow the beaker to cool to room temperature.

TEVA Disc separation

Using forceps, carefully place a TEVA Disc on the filtering apparatus.
Place the funnel over the disc and transfer the water sample into the filtering funnel.
Allow the sample solution to filter through the disc by gravity or vacuum. Depending on which filtering apparatus is used, it is possible to achieve a flow rate as high as 33 mL/min with gravity.
An average of 97-98%
After filtering the sample, rinse the original beaker or container with the minimal volume of water required transfer this rinse into the filtering funnel.
Allow the rinse solution to drain through the disc completely.
Rinse disc with 25 mL 0.5M HCl.
Rinse disc with 100 mL of water.
Rinse the sides of the funnel with 5 mL of water. This will remove any residual material of the disc which

DETERMINATION ⁹⁹Tc IN WOW PUT 2.1 PROTOCOL: LAST RESULTS

		V(mL)	weight (g)	Bq/L	tSIE
TE-PSO-06-01**	02/04/17	100	103,62	124,98	520,25
TE-PSO-07-01**	03/04/17	100	102,84	43,76	506,87
TE-KSI-02-02**	31/03/17	0,100	0,0995	1887772	486,99
TE-KSI-02-03**	31/03/17	0,100	0,0984	1900745	507,16

**S2: 2nd session with TE surrogate (final test).

Reference

DOE Methods Compendium, RP550. "Technetium-99 Analysis Using Extraction Chromatography,"
ASTM Method D7168-11, "Standard Test Method for ⁹⁹Tc in Water by Solid Phase Extraction Disk."
WOW_PUT 2.1_Protocol and TS of Prj SOW-A-01841_eng REV 4.doc



Interconfronti con NPL (UK)



NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

Test Report

RA17057, RA17058 and RA17060
DETERMINATION OF CAESIUM-137 AND TECHNETIUM-99 CONTENT

This test report may only be published in full, unless permission for the publication of an approved extract has been obtained in writing from the Managing Director. It does not of itself impute to the subject of test any attributes beyond those shown by the data contained herein.

FOR: WoW Nuclear SRL
Vigonza (PD)
35010
Italy

FOR THE ATTENTION OF: Adriano Marin

DATE OF RECEIPT: 15 June 2017

DATE(S) OF TEST: 15 June 2017 to 10 October 2017

DESCRIPTION OF TEST

Each sample was assayed as received by high resolution gamma spectrometry in order to determine approximate activity content. Aliquots were subsequently taken from each sample for liquid scintillation counting and the balance of the solution transferred to polypropylene pots. In the case of samples RA17057 and RA17058, the aliquots taken for liquid scintillation counting were 3×0.1 g. In the case of RA17060, one aliquot of 8.0 g was taken. The solutions in the polypropylene pots were assayed by high resolution gamma spectrometry.

The activity of caesium-137 was determined by direct comparison with a series of measurements of standard solutions in the same counting geometry. The activity of these standard solutions was traceable to the SI system of units. The activity of technetium-99 was determined by liquid scintillation counting, making a correction for the caesium-137 content. The detection efficiency of technetium-99 in the liquid scintillation samples was determined using a validated free parameter model and an equivalent tritium detection efficiency based on historical data.



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA
LENA
LABORATORIO ENERGIA NUCLEARE APPLICATA
CENTRO SERVIZI INTERDIPARTIMENTALE

Table-1a: intercomparison Pavia-NPL on TE solution measurements ¹³⁷Cs (Bq/kg).

Sample Code	Pavia	NPL	Notes
TE-KSI-02-01 LENA 2558a RA17057	7 330 ± 440	6 790 ± 150	No decay correction for 60d
TE-PSC-01-04 LENA 2560 RA17058	84 200 ± 5000	88 700 ± 1 800	No decay correction for 60d
TE-PSO-09-03 LENA 2623 RA17060	0.345 ± 0.051	0.331 ± 0.04	No decay correction for 60d

Table-1b: intercomparison Pavia-NPL on TE solution measurements ⁹⁹Tc (Bq/kg).

Sample Code	Pavia	NPL	Notes
TE-KSI-02-01 LENA 2558a RA17057	1 887 772 ± 10%	1 918 000 ± 58 000	No decay correction for 60d
TE-PSC-01-04 LENA 2560 RA17058	24 169 990 ± 10%	24 900 000 ± 750 000	No decay correction for 60d
TE-PSO-09-03 LENA 2623 RA17060	104 ± 10%	76 ± 30	No decay correction for 60d

Reference: 2017010347-1

Page 1 of 2

Date of Issue: 16 October 2017

Signed:

(Authorised Signatory)

Checked by:

Name: Dr P Ivanov

on behalf of NPLML

Esempi di soluzioni trattate - 2017...

Table 1A (SURROGATE of TE solution : 213.5 litres)

Technetium Eluate (TE) Evaporator Feed Solution				
Salt	FW (g/mole)	Concentration (M)	Concentration (mg/L)	≈ Total weight (g)
KCl	74.55	2.05E-03	1.53E+02	32.66
Al(NO ₃) ₃	212.96	1.62E-03	3.44E+02	73.44
H ₃ BO ₃	61.80	6.95E-04	4.29E+01	9.15
Ca(NO ₃) ₂	164.09	3.02E-05	4.95E+00	1.05
CsNO ₃	194.92	2.14E-06	4.18E-01	0.089
Na ₂ SiO ₃	122.06	2.56E-04	3.12E+01	6.66
NaOH	40.01	4.06E-02	1.62E+03	345.87
NaCl	58.44	7.65E-03	4.47E+02	95.43
NaNO ₂	69.00	1.26E-02	8.70E+02	185.74
NaNO ₃	84.99	6.31E-03	5.37E+02	114.65
Na ₂ SO ₄	142.04	6.21E-03	8.83E+02	188.52
Na ₃ PO ₄	163.94	1.59E-04	2.61E+01	5.57
Na ₂ C ₂ O ₄	134.00	2.43E-03	3.26E+02	69.60
pH			≈ 12.6	
Radionuclides		Activity (Bq/L)		
Cs-137 [substituted by stable Cs-133 equivalent in mass + Cs-137 as radioactive tracer having a total radioactivity of ~1.6MBq]		7.49E+03		7,01E-04 (Negligible)
Tc-99		2.34E+06	4.68E+00	1

Soluzione TE

¹³⁷Cs per Cesio

⁹⁹Tc

Esempi di soluzioni trattate - 2017...

Table 2A (SURROGATE of ETF : 262.5 litres)

Effluent Treatment Facility (ETF) Evaporator Feed Solution				
Salt	FW (g/mole)	Concentration (M)	Concentration (mg/L)	≈ Total weight (g)
KCl	74.55	1.71E-04	1.28E+01	3.36
Al(NO ₃) ₃	212.96	1.00E-05	2.14E+00	0.56
Ca(NO ₃) ₂	164.09	9.98E-04	1.64E+02	43.05
Mg(NO ₃) ₂	148.30	1.89E-04	2.81E+01	7.37
Na ₂ SiO ₃	122.06	7.82E-04	9.55E+01	25.07
Zn(NO ₃) ₂	189.38	1.84E-04	3.48E+01	9.13
NaCl	58.44	1.32E-03	7.74E+01	20.32
NaNO ₂	69.00	3.04E-04	2.10E+01	5.51
NaNO ₃	84.99	1.39E-01	1.18E+04	3097.5
Na ₂ SO ₄	142.04	4.37E-04	6.21E+01	16.30
Na ₃ PO ₄	163.94	8.42E-04	1.38E+02	36.22
NH ₄ NO ₃	80.04	8.31E-03	6.65E+02	174.56
UO ₂ (NO ₃) ₂	394.03	6.58E-05	2.59E+01	6.80
NaF	41.99	4.69E-04	1.97E+01	5.17
HNO ₃	63.00		Use to adjust pH to 5-6	To be defined
NaOH	40.01		Use to adjust pH to 5-6	To be defined
pH			5 ÷ 6	
Radionuclides		Activity (Bq/L)		
Cs-137 [substituted by stable Cs-133 equivalent in mass + Cs-137 as radioactive tracer having a total radioactivity of ~1.60MBq]		6.09E+03		1,68E-06 (Negligible)
Sr-90 [substituted by stable Strontium equivalent in mass + Sr-85 as radioactive tracer having a total radioactivity of ~307KBq]		1.17E+03		5,89E-08 (Negligible)
Pu-239/240 [substituted by stable Ce equivalent in mass + Ce-144 as radioactive tracer]		3.81E+01		4,35E-06 If PU-239 ----- 1,19E-06 If PU-240 (Negligible)
Ru-106		2.25E+04		4,84E-08 (Negligible)

Soluzione ETF

¹³⁷Cs per Cesio

⁸⁵Sr per ⁹⁰Sr

¹⁴¹Ce per ²³⁹⁻²⁴⁰Pu

¹⁰⁶Ru



Grazie per l'attenzione !



Dr. Sergio Manera - TD & RPA - manera@unipv.it