



EAN-NORM workshop

Dresden, 06.12.2012

Uranium in water treatment

Dr. Klaus Hagen (VWS Deutschland GmbH / Krüger Wabag / Berkefeld, Bayreuth, Germany)
Steven Kahnwald (WISUTEC Umwelttechnik GmbH, Chemnitz, Germany)



Solutions & Technologies



Drinking water treatment processes for uranium removal

Demonstration of drinking water treatment processes for uranium removal

- Adsorption at activated carbon
- Coagulation and precipitation
- Softening via precipitation
- Membrane process (NF und UO)
- Adsorption at GEH (granulated iron hydroxide)
- Ion exchange processes

Summary of the results

Demonstration of the suitable processes



Adsorption at activated carbon

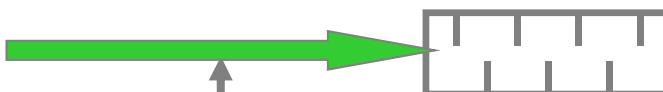
Elimination of micro contamination, smell, taste, organic particles etc. via adsorption at activated carbon (PAK, granular activated carbon).

- $\eta > 90 \%$
- low uranium concentration and up to a capacity of $5 \text{ m}^3/\text{kg}$
- non selective

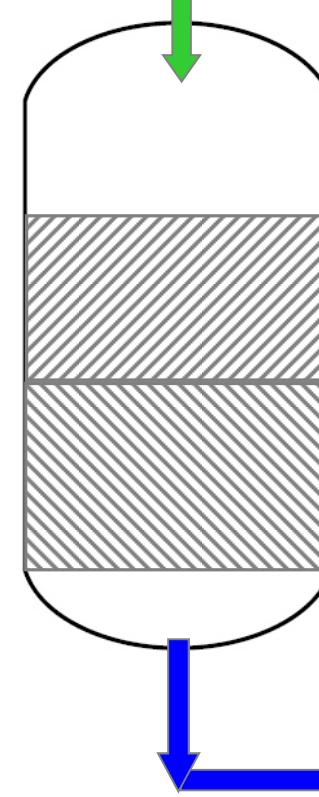


Coagulation / Precipitation

Raw water



FeCl_3





Coagulation / Precipitation – reaction equation

Collective precipitation of the uranium with different precipitants, that means a pollution of the sludge with uranium

- **Iron(III)chloride:**



- **Aluminium sulphate:**





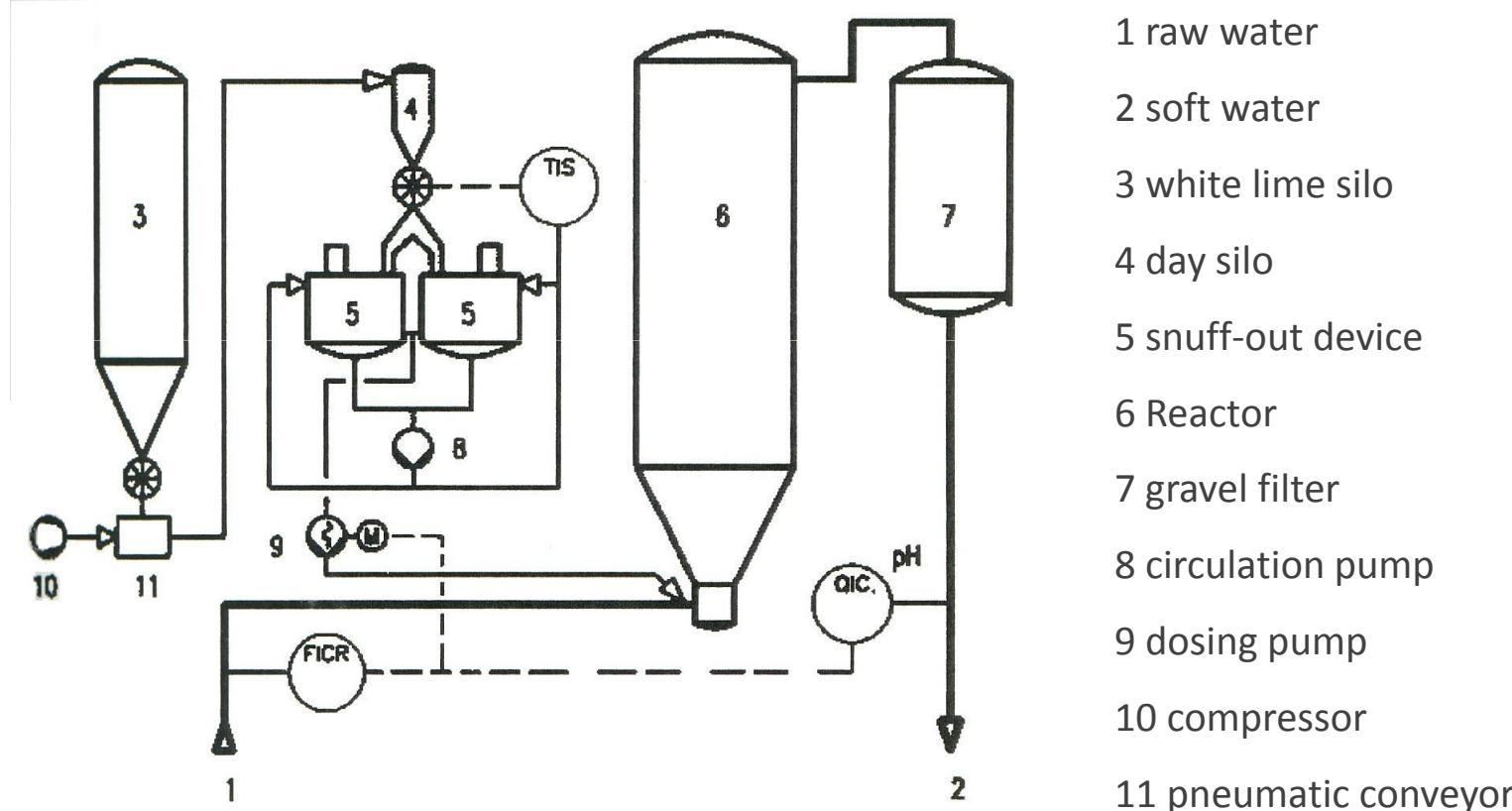
Softening via precipitation – reaction equation

Collective precipitation of the uranium with calcium hydrogen carbonate, that means a concentration of the lime sludge with uranium





Softening via precipitation



Fast decarbonisation in cylindric fast-reactor



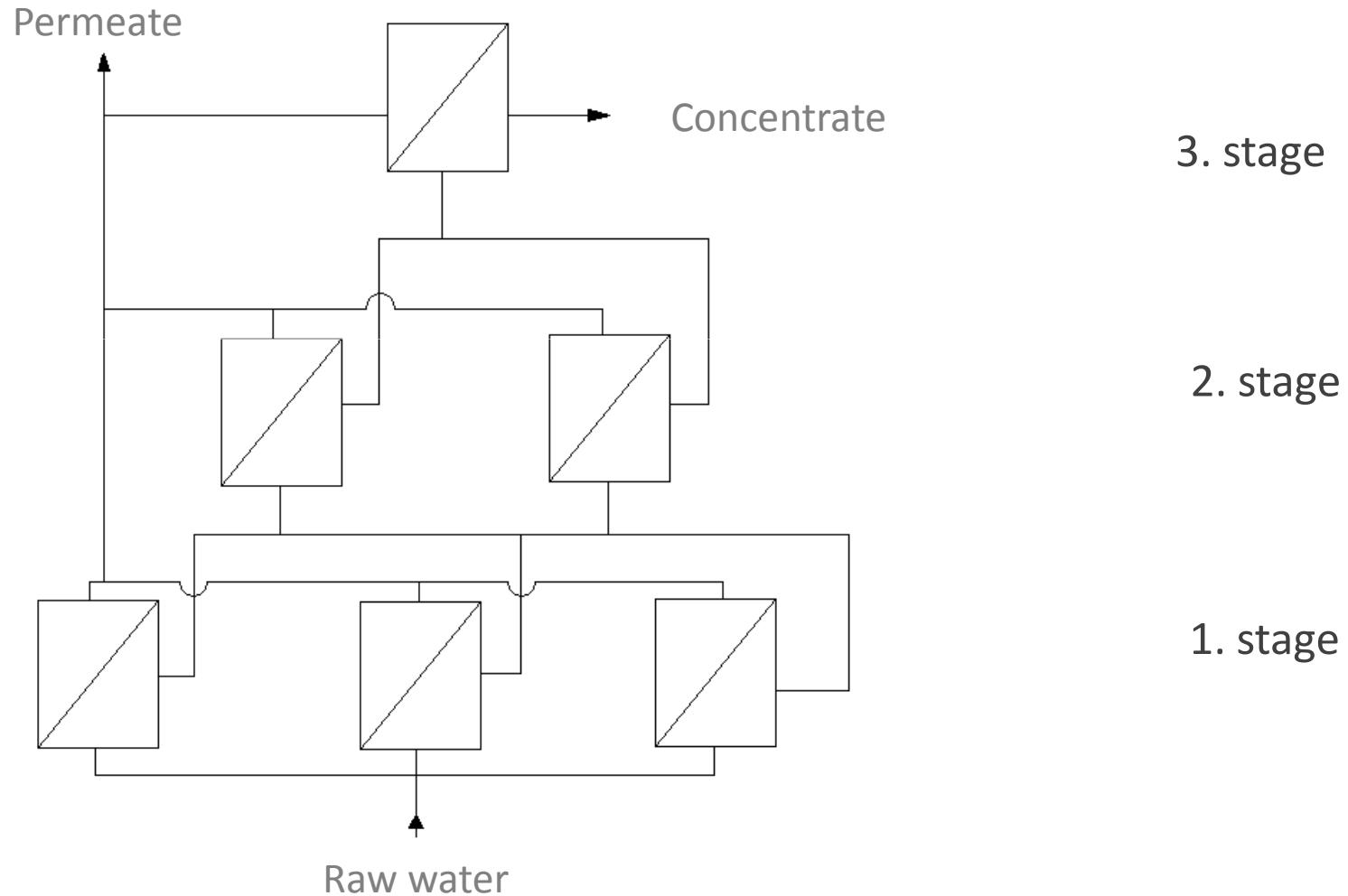
Operation of Nano filtration/ reverse osmosis plants

- Recovery: 75 to 80 % (normally)
- Salt retention with reverse osmosis: > 98 %

- 1, 2 or 3-staged possible (fir tree controlling)

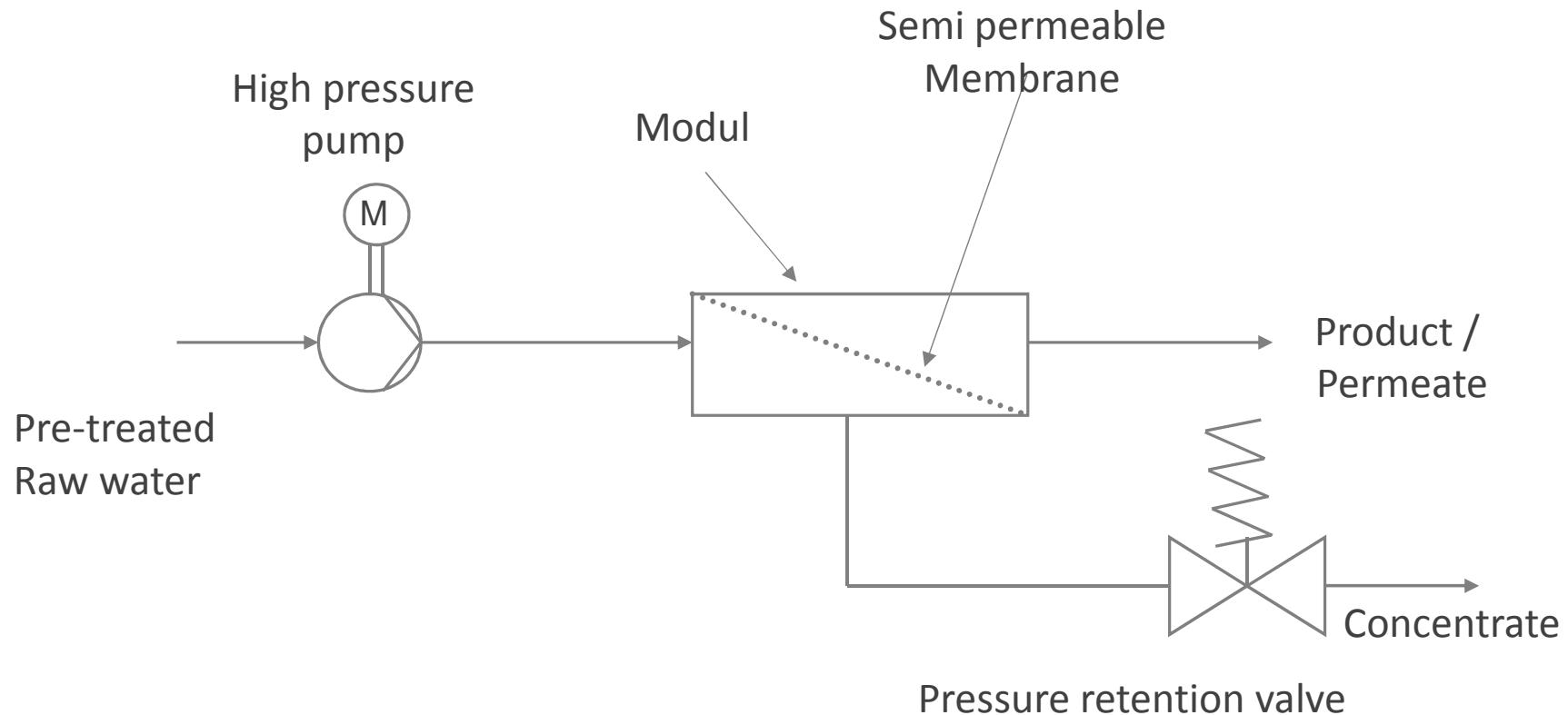


Conception NF/RO plants





Reverse osmosis plant



basic principle of a reverse osmosis plant



Necessary treatment of reverse osmosis plants

Iron	Removal
Manganese	Removal
Aluminium	Removal
Filtratable Stoffe	Removal
Turbidity	Removal
Microbes/Germs	Reduction via desinfection or ultra filtration
Organic ingredients	E. g. adsorption at A-carbon
Barium	Anti scalant-dosage
Strontium	Anti scalant-dosage
Silicic acid	Anti scalant-dosage
Carbonate hardness	Anti scalant-dosage
Calcium sulphate	Anti scalant-dosage



Problems for reverse osmosis plants

- Fouling (precipitation of particles)
- Scaling (crystallization of compounds)
- Biofouling (biological slime production)



Drinking water treatment with reverse osmosis plant



- well pump station
- pre-filter(automatic flushing)
- Membrane plant – reverse osmosis for partial softening
- CO₂-Stripper
- UV desinfection
- fully automatic controlling with process control system

WW Osnabrück-Düstrop, 450 m³/h, 2005



Drinking water treatment with nano filtration

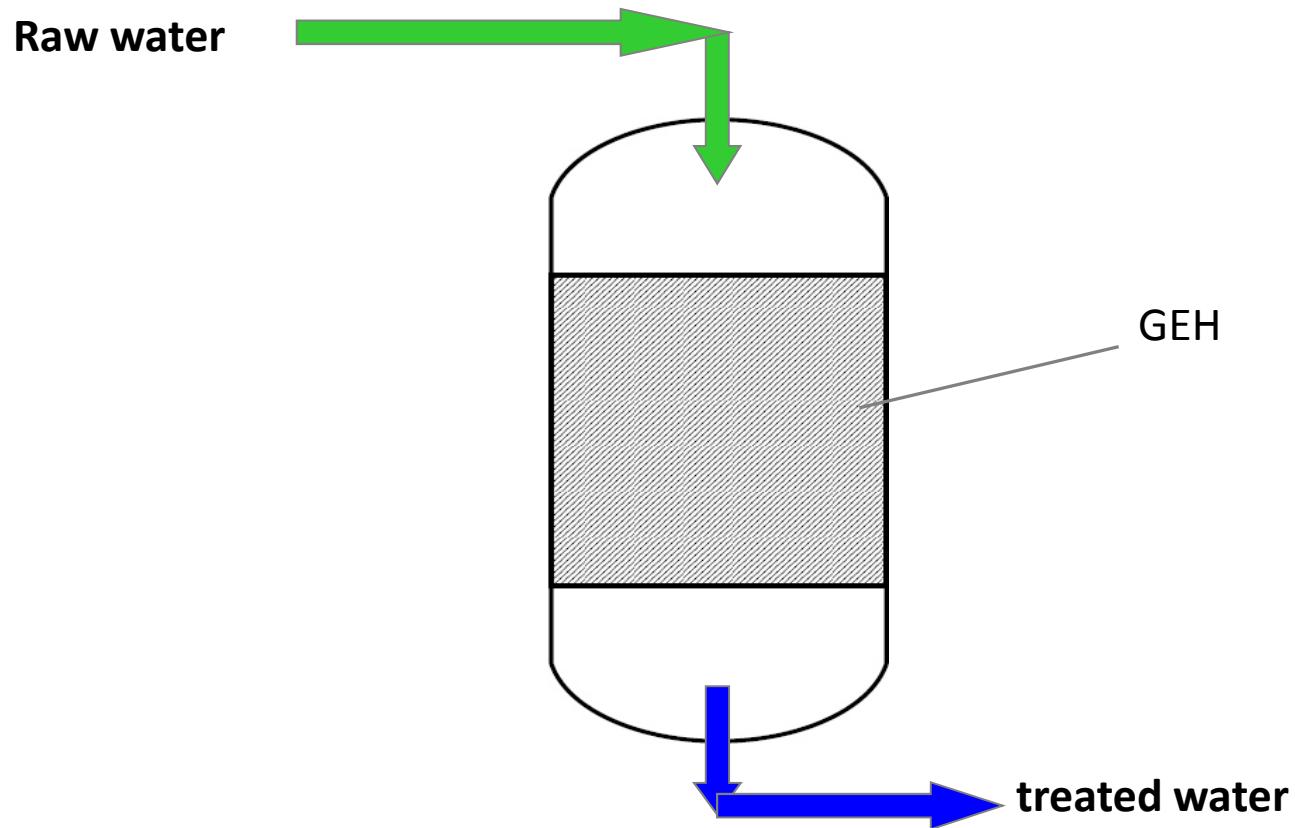


- well pump station
- pre-filter (automatic flushing)
- protective filter (filter cartridge)
- Membrane plant– Nano-filtration for partial softening
- CO₂-Stripper
- UV desinfection
- fully automatic controlling with process control system

WW Neckarbischofsheim, 100 m³/h, 2006

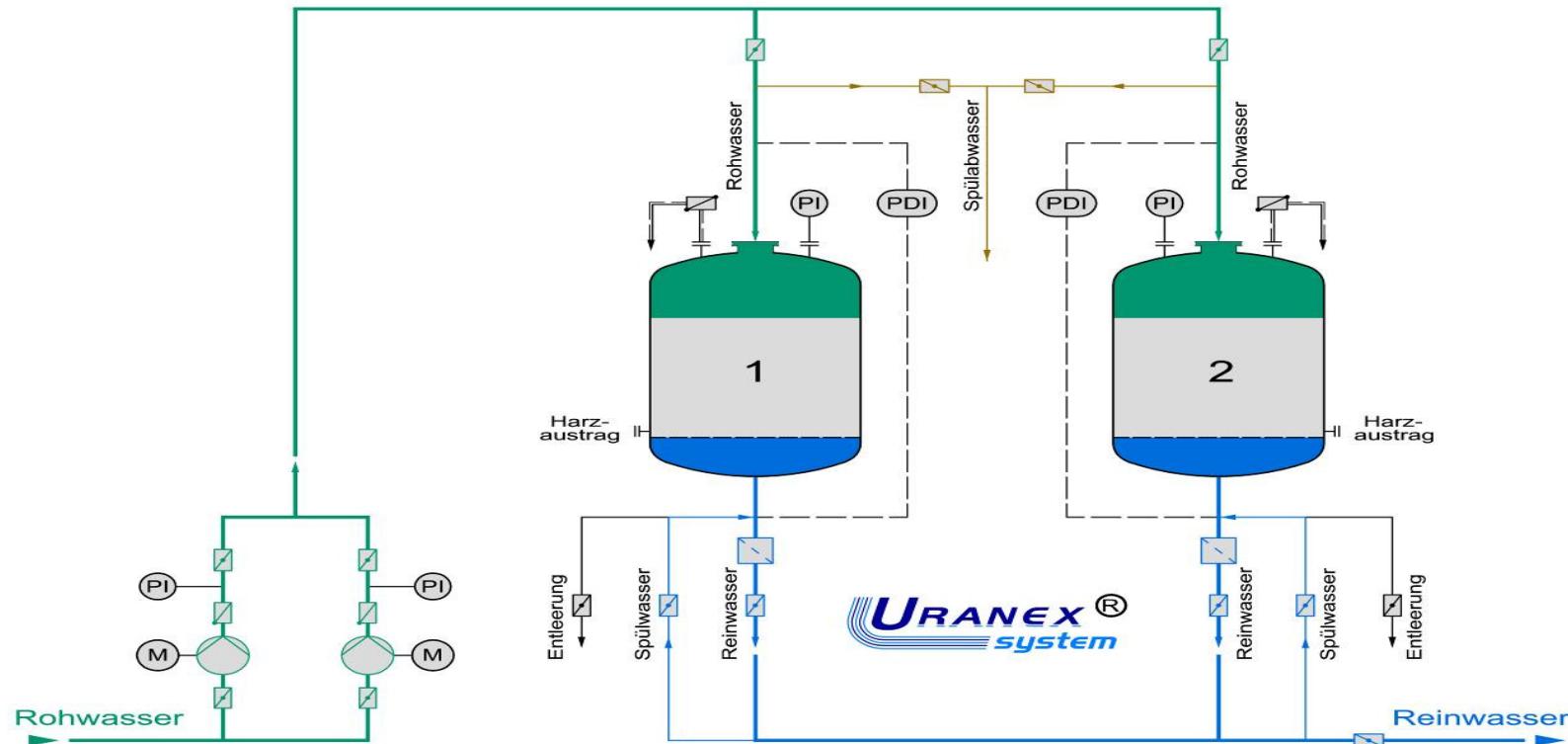


Adsorption at granulated iron hydroxide (GEH)





Ion exchange - process





Ion exchange - process

Advantages

- No changes in the water composition
- Very low uranium concentration in the treated water
- Highly selective process
- easy, automated technology
- Regeneration possible



Ion exchange - process

analytical values in Eckental:

Parameter	Unit	Raw water	treated water
• Date		10.02.2005	10.02.2005
• Bed volume			40080
• conductivity/ C	µS/cm	789/9,5 C	792/9,5 C
• pH		7,19/9,5 C	7,13/9,5 C
• Uranium	µg/l	12	0,07
• Nitrate	mg/l	16	16
• Nitrite	mg/l	<0,01	0,01
• Chloride	mg/l	84	83
• Sulphate	mg/l	65	66
• Phosphate	mg/l	0,05	0,05
• Ammonia	mg/l	<0,4	<0,4

Ion exchange - process

References

- **2002-03** 3 pilot plants in the research centre Karlsruhe to test different resin types with different water matrix
- **2003-04** Pilot plant in the water work Eckental
- **2004-06** technical double plant in the water work Eckental due to the approval test for drinking water (EWP) for 2 resins.
- **2004** Beverage company in Bavaria ($30 \mu\text{g U/l}$)
- **2006** Italy, Hotel ($50 \mu\text{g U/l}$)
- **2006** Sweden, water work ($145 \mu\text{g/l}$)
- **2007** **URANEX®** -plant in Hirschaid, 1. water work in Germany ($30 - 40 \mu\text{g U/l}$)





Ion exchanger - process Uranex®

Client/Location	Kind of plant	Flow capacity in m³/h	Year of construction
Beverage company in Bavaria Germany	Uranex- plant raw water 55 µg U/l	4	2004
Hotel in South Tyrol Italy	Uranex-plant raw water 50µg U/	3	2005
Water work near Oestersund Sweden	Uranex-plant Raw water 140µg U/l	6	2007
Hirschaid Community Germany	1. Uranex-plant Raw water 30µg U/l	50	2007
Maroldsweisach Community Germany	Uranex-plant Raw water 40µg U/l	35	2008
Water work Austria	Uranex-plant Raw water 120µg U/l	80	2009
Water work Austria	Uranex-plant Raw water 90 µg U/l	40	2009
Baunach City Germany	Uranex-plant Raw water 18 µg U/l	40	2010
ZV Water supply Trollmühle Windesheim, Germany	Uranex-plant Raw water 13 µg U/l	400	2011

Ion exchanger - process Uranex®

KRÜGER WABAG

in Zusammenarbeit mit

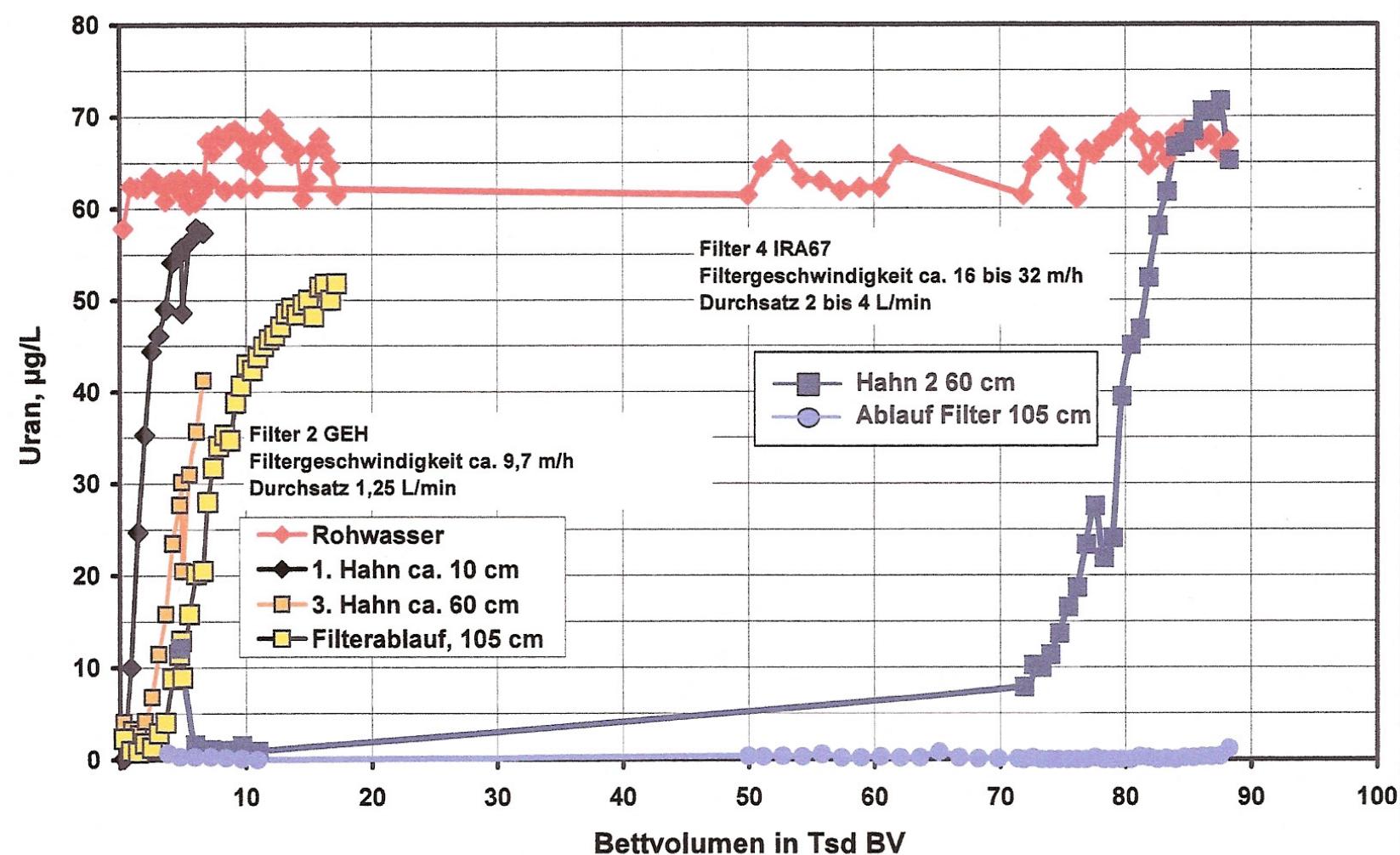
 **WISUTEC**



Client/Location	Kind of plant	Flow capacity in m³/h	Year of construction
Hirschaid Community Germany	2. Uranex-plant Raw water 28 µg U/l	28	2010
Schlüsselfeld Germany	Uranex-plant Raw water 21 µg/l	18	2011
Burgkunstadt Germany	Uranex-plant Raw water 28 µg/l	22	2011
Seßlach Community Germany	Uranex-plant Raw water ≤ 21 µg/l	45	2011
Bad Münster am Stein	3 Uranex-plant Raw water ≤ 19 µg/l	107	2012



Adsorption of uranium on a weak basic ion exchanger in comparison with GEH-Material





Exchange of loaded ion exchanger via regeneration of the resins via VWS / Krüger WABAG / Wisutec according to the recycling management and waste law





Summary of the results of uranium removal

- Activated carbon filter not suitable due to short running time
- Oxidic sorbents are not suitable for uranium removal
- Ion exchanger are suitable for the selective uranium removal for the drinking water treatment
- Nanofiltration is also suitable for uranium removal (not selective)





Thank You for your attention!

VWS Deutschland GmbH
- Standort Bayreuth -
Dr. Klaus Hagen
Tel.: 0921/150879-326
Fax: 0921/150879-444
E-Mail: klaus.hagen@veoliawater.com



Solutions & Technologies



Ion Exchange History

- ▶ Ion exchange processes have been proved at first in cropping soil for the element potassium.
- ▶ In 1906 the first artificial inorganic ion exchange product for water softening was launched under the product label „Permutit“.
- ▶ Organic ion exchange materials were based on natural humic acids and later on carbonic sulfonated raw material like wood, peat, lignite and anthracite coal.
- ▶ The english scientists *Adams* and *Holmes* developed in the 1930s ion exchange materials based on modified synthetic resin ion exchanger. From 1936 on these resin types were developed further by the former IG Farbenindustrie AG in Wolfen, which launched in 1938 the first synthetic ion exchange resins named „Wofatite“ (scope of application: water softening).
- ▶ In 1949 personnel of the company Rohm & Haas found out, that Uranium could be very effectively absorbed by the anion exchanger Amberlite IRA 400.
- ▶ After 1955 industrial scale ion exchanger was used for hydrometallurgical production of Uranium in the USA, Canada and Australia.
- ▶ From 1965 ion exchanger are used as main technology for Uranium production in the SDAG Wismut (today WISMUT GmbH).
- ▶ Since ca. 2003 first tests were successfully done to use ion exchange resins for Uranium removal from drinking water (for references see KRÜGER WABAG).



- Natural Radioactivity (NORM)
NORM...Naturally Occurring Radioactive Materials
- Removal because of toxic effects(kidney damage),
low radioactivity
- WHO guideline value 30 µg/L,
german limit value 10 µg/L (TrinkwV from 01.11.2011)
„suitable for the preparation of baby food“ 2 µg/L
(Min/TafelWV)
- Annex 8, draft of new BSS → List of the industry sectors with
NORM: „Groundwater Filtration“



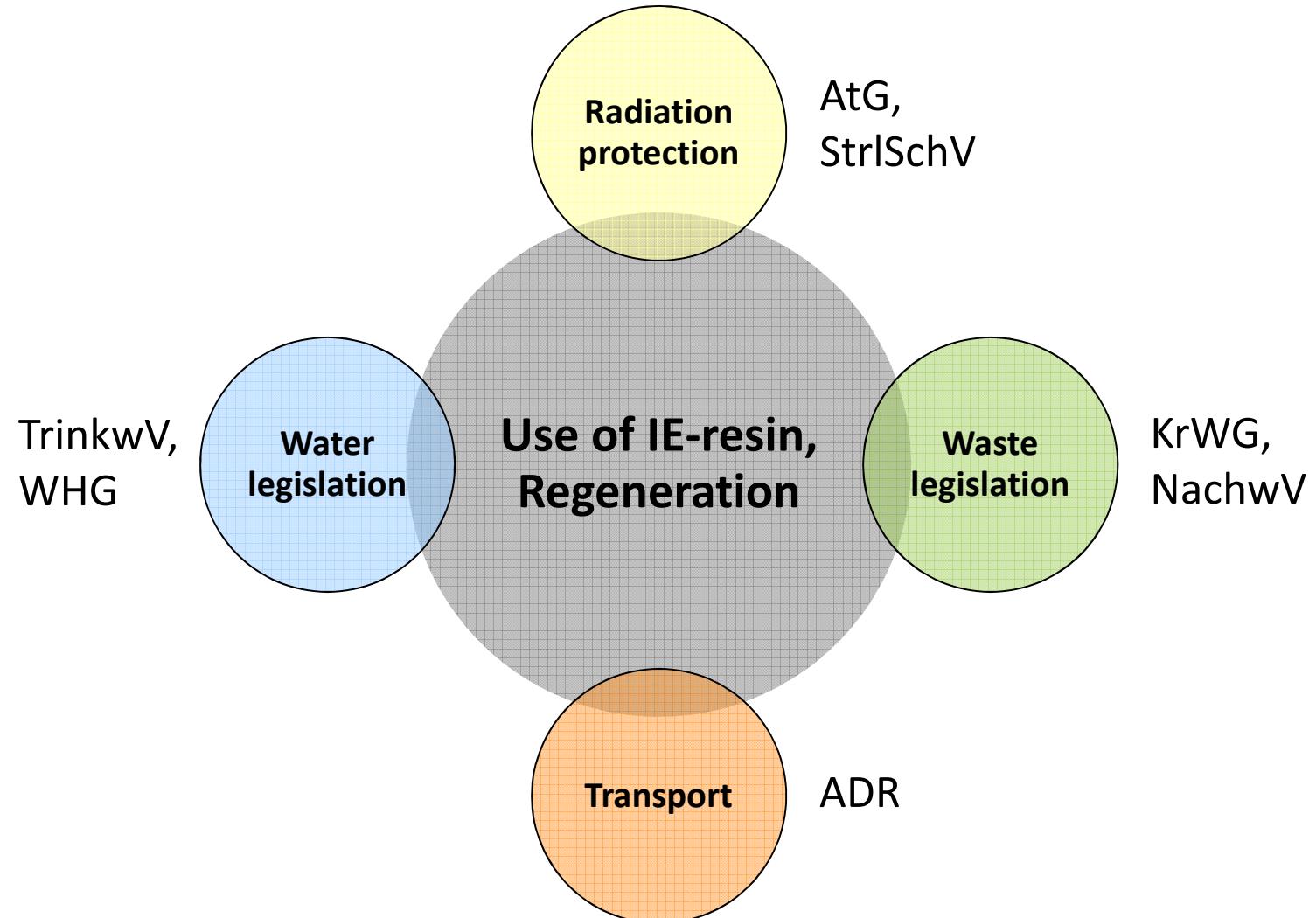
Legislation

- The Uranium removal from drinking water is done because of toxicological reasons. It has not the objective to bring the Uranium into the nuclear fuel cycle, use of Uranium is only a side-effect and closes the utilisation cycle
- Alternatively the Uranium has to be disposed of; but the disposal is not assured, that means there are problems concerning disposal company acceptance or the disposal costs are very high, so that the regeneration of the ion exchangers would become uneconomical.
- Uranium utilisation in another later process independent on the ion exchanger resins regeneration process
- Ion exchanger from drinking water treatment → substance is of natural origin which is not used because of its radioactivity, as a nuclear fuel or to generate nuclear fuel (2 (2) point 3 AtG)
- Requires no surveillance according to AtG or StrlSchV
- Residues from drinking water treatment are not part of the list of residues that require surveillance according to Annex XII, part A StrlSchV
- In the explanatory statement of the StrlSchV sludges from water works are considered, but ion exchangers not. However the ion exchangers can be integrated into the basic context of the official explanatory statement of 97 StrlSchV. During handling of ion exchangers the surveillance limit values according to annex XII part B StrlSchV can be significantly exceeded. And the regeneration procedure is no so-called standard way of reutilisation or disposal.



Legislation

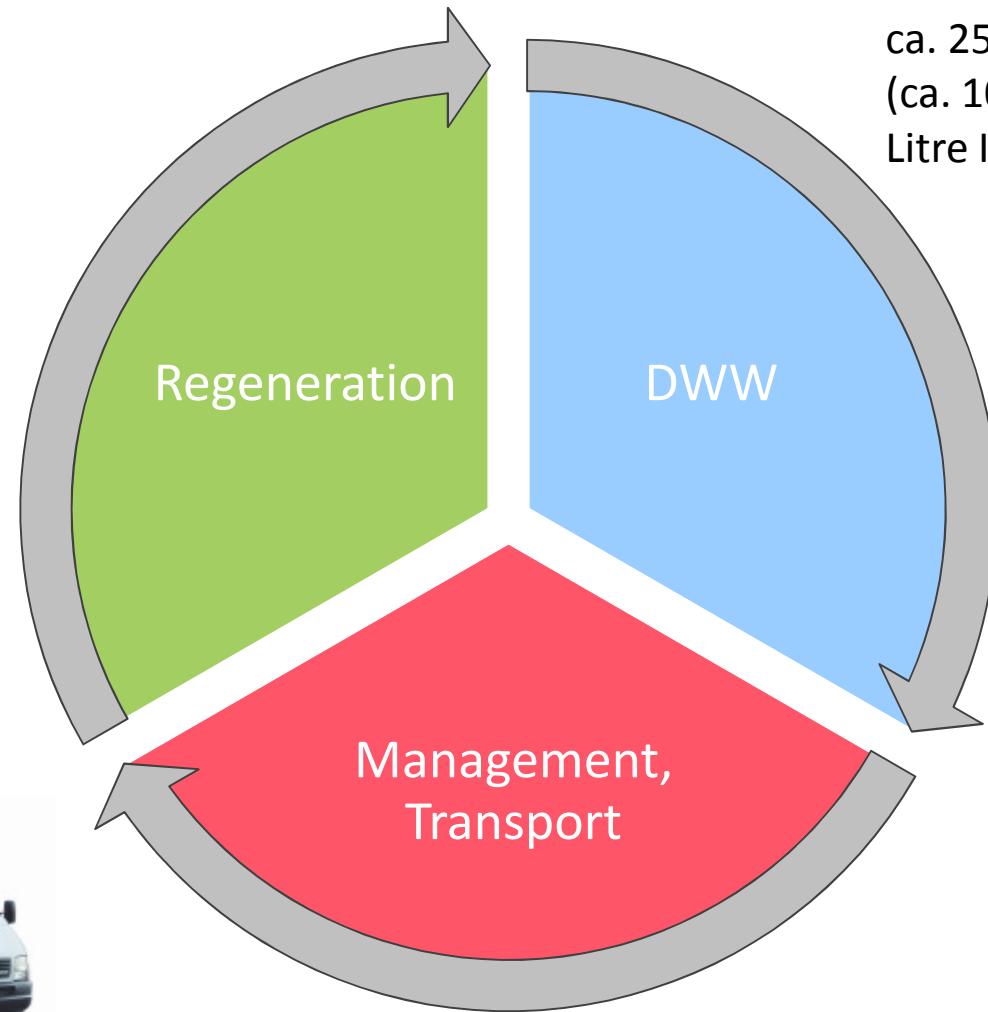
- At a load of between 2 g/L and 10 g/L the specific activity is between 50 Bq/g and 250 Bq/g of U-nat. Despite of the natural Uranium source the loaded ion exchanger should be considered within the meaning of the legislation → classification as other materials
- **Work activities with materials** according to 3 (1) 2. StrlSchV, because the ion exchangers are produced in operational sequences (use in drinking water work) according to 3 (1) Nr. 2 b) StrlSchV and the residues resp. the ion exchangers for reutilisation according to 3 (1) Nr. 2 c) StrlSchV are incurred during recycling process.
- 102 StrlSchV as catchall element for the surveillance of other materials according to 3 Abs. 2 Nr. 20 StrlSchV, which are no residues according to annex XII part A.
- Linking of radiation protection, waste legislation and transport legislation
- Water legislation: for regeneration only materials certified for application in drinking water treatment are used (sodium hydroxide, sodium chloride, sulfuric acid and hydrochloric acid)



Organisation



Loading IE-resin up to
ca. 250 Bq/g U-nat
(ca. 10 g Uranium per
Litre IE-resin, Ø 4-6 g/l)



Approval by the authorities

KRÜGER WABAG
in Zusammenarbeit mit  **WISUTEC**

Order for operation



Sächsisches Landesamt
für Umwelt, Landwirtschaft
und Geologie

Anordnung Nr. AO/0004/10/0

Betreiben einer Anlage zur Regeneration uranbeladener Ionenaustauscher aus der Trinkwasseraufbereitung in den Räumen der Wasserbehandlungsanlage Helmsdorf der Wismut GmbH durch die Wisutec GmbH

- § 102 StrlSchV (surveillance of other materials)
 - Radiation protection instruction _____

 **WISUTEC**

<p>Umweltministerium</p> <p>Wittener Platz 1 09105 Dresden Telefon: 03 40 21 00 - 0 Telefax: 03 40 21 00 - 22 66 Internet: www.umweltministerium.de</p> <p>Dienstgebäude Böhrungskarte Böhrungskarte 1 1410 Berlin</p> <p>Dienstgebäude Chemieplatz Chemieplatz 1 1410 Berlin</p> <p>Dienstgebäude Wasserfeld Wasserfeldstrasse 1 12327 Berlin</p> <p>Posteingang 03.11.08 08682? fü → NEU 177-28 → BÖHLER, KARL ALFRED Umwelt Bundes Amt (B) Für Wasserwirtschaft</p> <p>Umweltministerium Postfach 10 01 76 - 00507 Zwickau WISUTEC GmbH Hermann-Pieplow-Straße 33 Jagdschänkenstraße 33 09117 Chemnitz</p> <p>Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001</p> <p>Antrag zur Änderung des Verwendungszwecks von Natriumchlorid in der § 11 Liste Teil I a Antragsnummer: I A 0805 - 029</p> <p>Ihr Schreiben vom 08.05.2008</p> <p>Beschluss der Trinkwasserkommission vom 17.06.2008 unter Beteiligung der Länder, Behörden und Fachkreise bei der Fortführung o.g. Liste</p> <p>Sehr geehrter Herr Dr. Kunze, Sehr geehrter Herr Pieplow</p> <p>Die geschäftsführende Partei der Führungs der § 11 Liste im UBA teilt Ihnen mit, dass Ihr Antrag auf Änderung des Verwendungszwecks von Natriumchlorid nach Beteiligung der Trinkwasserkommission und nach der § 11 TrinkwV 2001 festgestellten Anhörung der Länder, der zuständigen Stellen im Bereich der Bundeswehr, des Eisenbahnbundesamtes sowie der beteiligten Fachkreise und Verbände</p> <p style="text-align: center;">angenommen</p> <p>wurde.</p> <p>In der 10. Änderungsmitteilung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001 wird für Natriumchlorid der erweiterte Verwendungszweck der Liste aufgenommen.</p> <p>Die Veröffentlichung der Änderungsmitteilung erfolgt wahrscheinlich im Dezember 2008.</p>	<p>Bei 2. Mai 2011 Zu Dokumenten und weiteren Informationen</p> <p>WISUTEC Umwelttechnik GmbH legschänkenstraße 33 09117 Chemnitz</p> <p>Umweltbehörde Unter Regierungssitz Seitliche Straße 1 09107 Zwickau Telefon: 03 73 44 22 22 Fax: 03 73 44 22 23 E-Mail: kata.san@umweltministerium.de Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Unter Regierungssitz Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Daten: 23. Mai 2011</p> <p>Entzug des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) und des Sächsischen Wassergesetzes (SächsWG) i.V. mit der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen sowie der Verordnung des Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (SächsAWs)</p> <p>Entzug des Eingangs der Anzeige zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen einer Regierungsantragsliste TWIX (Trinkwasserlebensmittelrausucher)</p> <p>/ Anzeige zum Umgang mit Uranyl vom 30.08.2010 / Anzeige zum Umgang mit Uranyl vom 29.01.2011</p> <p>Sehr geehrte Damen und Herren,</p> <p>zur Wiss. Sie wurde die Erörterung und der Beirat einer Anträge zur Regeneration von mit Natururan inhaltigen Tonenrauschauschen aus der Trinkwasserbeauftragtenliste (Containerlagerung) bei der unteren Wasserbehörde (§ 200 der NVA) in Dresden-Plauenscher Straße in 00505 Dresden am 20.01.2011 abgeschlossen. Hier hat eine Kapazität von 20 m³ Tonenrauschauschen pro Jahr und arbeitet abwasserfrei. Das Reichengenrat wird in der Bedestellung Königstein der Wismut weiter verarbeiten.</p> <p>Es wird wie folgt mit wassergefährdenden Stoffen umgegangen:</p> <p>/I Regenerationsanlage TWIX mit folgender Lagerung: 0,180 m³ Salzslüsse (WOK 1) 0,005 m³ Uranhexafluorid (WOK 1) 0,050 m³ Natriumurit (WOK 1) 0,160 m³ Natronlauge (WOK 1) 7,200 m³ Uranchlorid (WOK 3) in der Regeneration</p> <p>/II Lagerung Reichengenrat: 9,800 m³ Uranhexafluorid (WOK 3) Lagerbehälter zum Versand</p> <p>Die Anträge wurde unter dem d. a. Aktenzeichen registriert.</p> <p>BEREITSTELLUNG ZWICKAU Postfach 10 01 76 - 00507 Zwickau Telefon: 03 73 44 22 22 - 0 Telefax: 03 73 44 22 23 E-Mail: kata.san@umweltministerium.de Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Unter Regierungssitz Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Daten: 23. Mai 2011</p> <p>Chemnitz-Zwickau</p> <p>Hauptstelle Eichendorffstraße 100-102 - 09107 Zwickau Telefon: 03 73 44 22 22 - 0 Telefax: 03 73 44 22 23 E-Mail: kata.san@umweltministerium.de Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Unter Regierungssitz Dienstzeit: 08 00 - 16 00 Uhr Daten: 23. Mai 2011</p>
---	---

<p>Sachsen-Anhalt Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie</p> <p>Mit Poststelle/Abteilung</p> <p>Wismut Umwelttechnik GmbH vertreten durch Geschäftsführer Herrn Dr. Christian Kunze Jagdschänkenstraße 33 09117 Chemnitz</p> <p>nachrichtlich:</p> <p>Wismut GmbH Jagdschänkenstraße 29 09117 Chemnitz</p> <p>Anmerkung Nr.: AO/0004/10.9</p> <p>Berechnen einer Anlage zur Regeneration unbeladener Ionenaustauscher aus der Trinkwasserbereitung in den Räumen der Wasserbehandlungsanlage Helmsdorf der Wismut GmbH durch die Wismut GmbH</p> <p>Ihr Schreiben vom 23.07.2010</p>	<p>Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie</p> <p>Dresden, 15. 3. 50 Tel.: 031-43452 Fax: 031-212-6396 E-mail: poststelle@slu.sachsen-anhalt.de Ankunftsbestätigung per E-Mail (Bitte bei Antwort angeben)</p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: inline-block;"> <p>Posteingang</p> <p>160210 22262 <i>f.</i></p> <p>→ <i>E-Mail</i> } vorab per PDF BF</p> </div>	

<p>1 n wodp PZ 027, ZL 311 1 den Land- n</p> <p>urun- anlage) Ziel in der</p> <p>de 1 von 3</p>	<p>Anlagen:</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <p>isches Landesamt für Umwelt</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="flex: 1;"> <p>Bestätigung Emissions-Kennz. EmissionsAuszug@u.wisutec.de</p> </div> <div style="flex: 1; text-align: right;"> <p>Telefon/Fax +49 (0)3 90 1-5344 +49 (0)3 90 1-6564</p> </div> <div style="flex: 1; text-align: right;"> <p>Datum 05.12.2012</p> </div> </div> <p>durch: henaustauscher</p> <p>en Sie uns um Bestätigung, dass uranbeladene Anionenaustauschberingung dem Abfallreichtum unterliegen. Diese Bestätigung einer Entsorger-Nummer für die FA WISUTEC Umwelt-</p> <p>nen Anionenaustauscher aus der Trinkwasserabfuhrleitung pwege zur Verbrennung. Die Anionenaustauscher können re- aktionsverbrennungsanlage verbrannt werden.</p> <p>ng der uranbeladenen Anionenaustauscher erfolgt nach btschv., da die Anionenaustauscher in der Liste der über- wachten Abfallarten aufgeführt sind. Der Abfall ist nach § 102 ehörlicher radioaktiver Radikativität nur dann im Stoffkreis- dem Material und dessen Entsorgung für Einzelpersonen köte Strahlenschutzmaßnahmen auftreten kann. Für die Verbrennung im Entsorgungsweg. Für die Regenerierung wird nur das Um- da für die Anlage zur Regenerierung eine Anordnung nach</p> <p>Bureau Veritas Verantwortung Vorstandsgremium Hausleiter Prinzen Platz</p> <p>Mische Dokumente:</p> <p>BUREAU VERITAS Certification</p>  <p>Standortzertifikat</p> <p>WISUTEC WISUTEC Umwelttechnik GmbH H</p> <p>Jagdschänkestraße 33, D-09117 Chemnitz mit der Zentrale G.L.O.S. Jagdgesellschaft mbH Postfach 1162, D-09399 Freiberg</p> <p>erifizierung besagt, dass das Managements-System der oben genannten Organisation und die in den folgenden Regelungen festgelegten Anforderungen erfüllt:</p> <p>Normen/Regelempfehlungen</p> <p>DIN EN ISO 9001:2008</p> <p>Anwendungsbereich</p> <p>— und Ingenieurleistungen für Infrastrukturbauwerken, Bergbau, Schafft, Umweltschutz und Abfallwirtschaft von festen mineralischen Rohstoffen, Wasser, Erdöl und Erdgas sowie industriellen Prozessen, Anlagen und Prozess- und Gesamt-Anlagen, IT-Konzepte Qualitäts-, Umwelt- und Sicherheitsmanagement, Risikomanage- ment, Verfahrenstechnik</p> <p>13.06.2012 Datum der nächsten Rezertifizierung</p> <p>Bestätigung Zeichen des Rezertifizierenden Beauftragten der Bureau Veritas kontrolliert und validiert wurde. 07.07.2012 Gültigkeit des Zertifikates</p> <p>Zertifikat wird Bureau Veritas Certification auf Anfrage jederzeit abgeben. Weitere Auskünfte über die Zertifizierungsergebnisse der Organisationen zu bekommen.</p> <p>WISUTEC 16.07.2012 DIN EN ISO 9001:2008-1-2 seine: DEW00461</p> <p>DAkkS Deutsche Akkreditierungskommission für Technische Prüfung und Kalibrierung</p>	<p>erzeugen wurden</p>
--	--	------------------------

0

SUTEC Umwelttechnik GmbH



Analyses of water before and after IE-column:

- ICP-MS : Uranium in µg/l

Analyses of IE-resin:

- Alpha and gamma spectrometry : U isotopes

→ Disequilibrium U-234 : U-238 $\approx 1.3 - 1.6$ (3 examples)

→ Dry residue 30 % – 50 %



Used materials

The regeneration procedure uses the following materials (according to § 11 of the Drinking Water Ordinance parts I a and I b, list of the treatment materials and disinfection procedures):

- loaded ion exchangers of both listed types (weakly alkaline and strongly alkaline),
- Sodium chloride and hydrochloric acid for regeneration,
- Sulfuric acid or sodium hydroxide (dependent on the ion exchanger type) for equilibration and
- drinking water for flushing after regeneration.

The process of regeneration is different for both ion exchange resin types.



Plant leaving substances

The plant leave the following substances:

- regenerated ion exchanger, equilibrated and pre-rinsed with residual amounts of sulfuric acid or sodium hydroxide (depending on type), as a measure against contamination (germination) until reuse,
- Drilling mud (average 50 kg per m³ ion ex.) from the resin purification before regeneration (these sludges are similar to sludges from backwash of sand filters in drinking water treatment),
- Uranium bearing solution (about 2.8 m³ solution per m³ ion ex.) with 0.5 g/l to 3 g/l uranium,
- All internal rinse water will be used several times or substreams will be desalinated by vacuum evaporation, respectively. Therefore only the regrind solution contains uranium.







Thank you for your attention!



WISUTEC Umwelttechnik GmbH

Steven Kahnwald
Tel.: 0371/8120-279
Fax: 0371/8120-175
E-Mail: s.kahnwald@wisutec.de