



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 611

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 06 79
(21) PV 4043-79

(51) Int. Cl.³ G 21 F 9/16

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 01 06 83

(75)
Autor vynálezu

PECÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA
MATOUŠ VÁCLAV, PRAHA

(54) Způsob zamezení vzniku plyných směsných radiotoxických nitrozních exhalací

1

Vynález se týká způsobu zamezení vzniku plyných směsných radiotoxických nitrozních exhalací, zvláště $^{106}\text{RuO}_4$ i nitrozních emisí, které vznikají radiolýzou a/nebo pyrolýzou roztoků nitrátů radioaktivních izotopů, odpadajících z regenerace vyhořelého jaderného paliva.

Při regeneraci vyhořelého jaderného paliva vznikají kapalně odpady, obsahující důsíčnany celé řady štěpných kationtů s vysokou radioaktivitou. Jejich zahuštěním, zpravidla na roztoky s aktivitami až 40 TBq i více a skladováním za zvláštních opatření, může dojít, vzhledem k obsahu většiny krátkodobých radioizotopů, během roků k poklesu radioaktivity až o 90 %. Vlivem radiolýzy a oxidace roztoků uvolňují se z těchto roztoků však i radiotoxické emise kysličníku rutheničelého $^{103}\text{RuO}_4$ a $^{106}\text{RuO}_4$ a toxické nitrozní exhalace, které je nutno průběžně zneškodňovat. Vzhledem k možnému rozptylu kapalných odpadů do životního prostředí, ukazuje se stále více snaha kapalně odpady stabilizovat a fixovat do formy skelných nebo keramických materiálů termickým zpracováním s různými pomocnými materiály; takové termické zpracování je ovšem rovněž zdrojem zmíněných toxických exhalací, které je nutno vždy náročně zneškodňovat.

Se stupněm vyhoření jaderného paliva radioaktivita a zvláště obsah ruthenia značně stoupá; v roztocích ruthenium existuje ve velkém množství různých forem. Většina z nich obsahuje značně stabilní kationt nitrosylruthenia RuNO/III/ , který velmi snadno tvoří ce-

lé řady nitrato nebo nitrokomplexů. Radiolyticky, oxidací nebo pyrolyticky se většinou právě těchto sloučenin ruthenia mění v plynný radiotoxický kysličník rutheničelý, který ve směsi s nitrózními plyny je zdrojem exhalací, které musí být bezpodmínečně likvidovány.

O snížení obsahu ruthenia v nitrózních exhalacích se snaží řada postupů, které jsou vázány zpravidla na denitraci a solidifikaci již zmíněných kapalných odpadů s vysokou radioaktivitou. Tak např. japonský patent 75,140,799 blokuje ruthenium v kyselých dusičnanových roztocích redukcí železnými pilinami. Postup podle zveřejněné německé patentové přihlášky DOS 2,240,929 využívá blokády ruthenia a obdobných kyselých roztocích formaldehydem. Naproti tomu postup podle sovětského autorského osvědčení 409,297 redukuje až vzniklý kysličník rutheničelý za zvýšené teploty kysličníkem uhlíkatým; postup podle čs. autorského osvědčení 191 634 využívá redukční absorpce v některých amonných solích organických hydroxykyselin a postup podle čs. autorského osvědčení 191614 využívá alkalické redukční absorpce za přítomnosti zinku nebo hliníku.

Nedostatky výše uvedených postupů, spočívající buď ve vzniku dalších objemů, například železitých solí a/nebo dalších objemů, například nitrózních exhalací, které mohou být zdrojem dalšího rozptylu radioaktivity v plynné fázi, odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že sloučeniny ruthenia z kyselých roztoků snadno oxidovatelné do plynné formy kysličníku rutheničelého $^{103}\text{RuO}_4$ a $^{106}\text{RuO}_4$, se za přísady sklotvorných přísad, tveřných kyselinou fosforečnou nebo/a kyselinou boritou nebo/a kyselinou křemičitou, inkorporují přímo z amoniakalizované vodné suspenze při pH až 10 v redukované stabilizované formě při teplotě 450 až 1050 °C, spolu s dalšími kationty do chemicky, termicky i radiolyticky stálých skelných nebo keramických materiálů, přičemž i nitrátová složka směsi se denitrifikuje na netoxické emise.

Výhodou vynálezu je zvláště to, že redukující složka směsi není příčinou dalšího vzniku nových solí, redukující složka směsi, amoniak, případně amonium, uplatňuje svůj účinek již při radiolýze nebo radiolytické oxidaci, a v přítomnosti pufrujících skelných složek směsi umožňuje naprosto bezpečný termický rozklad i značně vysokých obsahů dusičnanu amonného v roztocích, omezuje neobyčejně nebezpečí koroze reakčních nádob, zvláště za přítomnosti kyseliny fosforečné a s relativně nenáročnou manipulací se dosahuje přímo netoxických a neradioaktivních exhalací a stabilních fixovaných forem radioaktivních odpadů, vhodných pro dlouhodobé deponie.

Postup je dále popsán v příkladech provedení, které však jeho možnosti nevyčerpávají a za použití například jiných sklotvorných materiálů nebo jejich složek, jako kyseliny arzeničné, titaničité nebo fluoreborité, lze postup obměnit nebo přizpůsobit i jiným podmínkám, než je v příkladech uvedeno.

Příklad 1

Koncentráty vodných roztoků nitrátů štěpných produktů, odpadajících z regenerace vyhořelého jaderného paliva s obsahem radioaktivity po zahuštění až 150 TBq/dm³ byla do depozovatelné formy uskutečněna přísadou sklotvorné směsi $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{SiO}_2$ v jemně práškovitém

stavu. Na 1 dm³ kapalného odpadu s koncentrací 40 hmotn. % bylo použito 200 g H₃BO₃ a 110 g SiO₂. Směs byla za intenzivního míchání upravena plynným amoniakem na pH 10 a při teplotě 450 až 800 °C postupně dávkována a rozložena v reakční nádobě, určené pro deponium. Po ukončení pyrolýzy obsah nádoby vytaven v peci ještě po dobu 1 hodiny při teplotě 1040 °C. Zachycené exhalace neobsahovaly ani volné nitrozní plyny (s výjimkou N₂O), ani radioaktivní složky. V alkalickém roztoku byla zachycena stopová množství H₃BO₃.

Příklad 2

Roztok vysokoaktivního vodného roztoku nitrátů po regeneraci vyhořelého jaderného paliva byl modelován neaktivním roztokem, jehož složení je vyjádřeno molaritou: HNO₃ 3M, Fe/NO₃/3 0.559 M, NaNO₃ 0.010 M, Cr/NO₃/3 0.045 M, Ni/NO₃/2 0.052 M, MoO₃ 0.117 M, Sr/NO₃/2 0.027 M, Ba/NO₃/2 0.027 M, KNO₃ 0.064 M, Ce/NO₃/3 0.100 M, Al/NO₃/3 0.173 M, ZrO/NO₃/3 0.100 M, Co/NO₃/2 0.01 M, TeO₂ 0.012 M, AgNO₃ 0.002 M, Cd/NO₃/2 0.002 M, KRuO₄ 0.01 M.

1 dm³ roztoku byl smísen s 200 g H₃PO₄ (85 hmotn. %) a směs za míchání byla upravena proudem plynného amoniaku na pH 7. Vzniklá suspenze byla přímo nastříkována do vytopené korundové tavné nádoby při teplotě 780 až 840 °C.

V odcházejících exhalacích nebyl detegován kysličník rutheničelý ani nitrozní emise. Hlavním obsahem exhalace byla vodní pára, kysličník dusný a menší množství dusíku. V exhalaci nebyla dokázána ani přítomnost kysličníku fosforečného nebo jeho sloučenin. Rezultující pevný materiál vykazoval po vychladnutí sklovitou strukturu lesklého vzhledu s šedým nádechem.

Vyluhovatelnost pevného materiálu vykazovala hodnotu $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1/20} \text{ } ^\circ\text{C}$ do destilované vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zamezení vzniku plynných směšených radiotoxických nitrozních exhalací s emisemi kysličníku rutheničelého ¹⁰³RuO₄ a ¹⁰⁶RuO₄ a/nebo RuO₄ a s emisemi nitrozních plynů, vznikajících radiolýzou a/nebo pyrolýzou kyselých vodných roztoků nitrátů radioaktivních izotopů, které odpadají z regenerace vyhořelého a zvláště vysoko vyhořelého jaderného paliva, vyznačený tím, že kationty ruthenia spolu s ostatními kationty vstupních roztoků nitrátů, upravených kyselinou fosforečnou a/nebo boritou a/nebo křemičitou se po následující amoniakalizaci směsi na pH 7 až 10, pyrolyticky inkorporují ve stabilní redukované pevné formě při teplotách 450 až 1050 °C do chemicky, termicky i radiolyticky stálých sklotvorných nebo keramiktvorných součástí směsi, při čemž se současně nitrátová složka směsi úplně denitrifikuje.