



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218838
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 13 03 80
[21] (PV 1725-8C)

[51] Int. Cl.³
G 21 F 9/04

[40] Zveřejněno 30 07 82

[45] Vydáno 15 04 85

[75]

Autor vynálezu

NEUMANN LEO doc. ing. CSc., PRAHA, STEJSKAL JIŘÍ ing., ROZTOKY
u Prahy, VOJTĚCH OTAKAR ing. CSc., ŘEŽ u Prahy

[54] Způsob zpracování kapalných radioaktivních odpadů z jaderných elektráren

1

Způsob zpracování kapalných radioaktivních odpadů z jaderných elektráren se týká oboru radiochemie a technologie přepracování vyhořelého jaderného paliva. Řeší způsob solidifikace kapalných radioaktivních odpadů z jaderných elektráren do formy, vhodné k jejich trvalému a bezpečnému uložení v centrálních uložistiších. Jeho podstatou je skutečnost, že před jejich zahušťováním jednotlivé pracovní operace při dezaktivaci odpadních roztoků procesy na bázi spolusrážení a/nebo sorpce, popřípadě iontové výměny, zavádějí do systému sklotvorné látky ve formě sloučenin křemíku a/nebo fosforu v takovém množství, aby konečná koncentrace oxidu křemičitého a/nebo oxidu fosforečného v produktu solidifikace činila 30 až 70 % hmot. a dále ještě zavádějí do systému intermediární látky ve formě sloučenin hliníku a/nebo železa a/nebo zinku a/nebo vápníku v takovém množství, aby konečná koncentrace oxidů těchto prvků v produktu solidifikace nepřesáhla 30 % hmot. Produktem solidifikace se rozumí hmota skelného, sklokrystalického nebo krystalického charakteru, která vznikne tepelným zpracováním směsi odpadního roztoku a uvedených komponent až na teplotu jejího slínutí nebo jejího tavení v mezích od 150 °C do 1200 °C.

2

Vynález se týká způsobu zpracování kapalných radioaktivních odpadů z jaderných elektráren do formy s vlastnostmi vhodnými k jejich trvalému a bezpečnému uložení v centrálních uložistiích. Konečná forma takto zpracovaných radioaktivních odpadů má být chemicky stabilní, má vykazovat vysokou hydrolytickou odolnost, nízkou vyluhovatelnost fixovaných radionuklidů, dobrou mechanickou pevnost a co možná největší redukci objemu vzhledem k původním kapalným odpadním roztokům, což je hlavním cílem tohoto zpracování odpadů na konečný produkt, tzv. solidifikace. Přesněji řešeno, jedná se o způsob zpracování radioaktivních odpadních roztoků z jaderných elektráren, využívající komplex jednotlivých operací nutných předúprav při dekontaminaci a odstraňování přebytečné vody s cílem zavést do technologie zpracování těchto odpadů látky, které jsou vhodnými aditivy pro tvorbu optimálního produktu fixace či solidifikace.

V průběhu předchozích úprav před vlastní solidifikací je poměrně nízká koncentrace radioaktivních nuklidů v odpadních roztocích ještě více snižována balastními produkty, které se do odpadů dostávají v důsledku chemických procesů jako je např. srážení, spolusrážení, iontová výměna apod. Zařazení těchto procesů do technologického schématu zpracování odpadů nebere prozatím ohled na kvalitativní složení konečných kapalných odpadů, určených k solidifikaci. Současné technologické postupy solidifikace, čili zpevňování radioaktivních odpadů z jaderných elektráren představují pouze inkorporaci vody zbavených solí, přítomných v odpadních vodách, do hmot na bázi cementů, bitumenů, organických polymerů apod. Do uvedených hmot lze za současných technologických postupů inkorporovat až 30 % hmot. odpadů, přepočteno na bezvodé soli. Těmito postupy získané konečné produkty solidifikace vykazují hodnoty vyluhovatelnosti radioaktivních nuklidů, především pro $^{137}\text{cesium}$ a $^{90}\text{stroncium}$ v mezích od 10^{-6} do $10^{-1} \text{ g.cm}^{-2} \text{ den}^{-1}$.

Produkty získané inkorporací odpadních roztoků do hmot na bázi cementu, takzvané cementací, se při vyšších koncentracích inkorporovaných solí mechanicky rozpadají, čímž zvyšují svůj objem a tím i hodnoty vyluhovatelnosti. Produkty, získávané na bázi bitumenu, vznikají fixací odpadních roztoků do roztaveného bitumenu při teplotách asi do 250 °C. Nevítaným jevem u tohoto způsobu fixace odpadů je radiolýza bitumenové hmoty spojená s vývojem plynného vodíku. Vzhledem k hořlavosti roztavených bitumenových směsí není uvedený způsob solidifikace v mnohých případech zcela bezpečný. U fixace odpadů do hmot na bázi organických polymerů hrozí při dlouhodobém uložení takto solidifikovaných odpadů postupná mechanická destrukce vlivem radiace inkorporovaných nuklidů, kte-

rá je oproti anorganickým látkám podstatně vyšší.

Výše uvedené vlastnosti solidifikačních produktů zlepšuje a nedostatky ve značné míře odstraňuje vynález, jehož podstatou je, že se zavádějí do systému sklotvorné látky ve formě sloučenin křemíku a/nebo fosforu v množství, odpovídajícím konečné koncentraci oxidů těchto prvků v produktu solidifikace v rozmezí od 30 % hmot. do 70 proc. hmot., dále pak ještě intermediární prvky ve formě sloučenin hliníku a/nebo železa a/nebo zinku a/nebo vápníku v množství, odpovídajícím konečné koncentraci oxidů těchto prvků v produktu solidifikace v rozmezí od 0 % hmot. do 30 % hmot., načež se získaná směs zahřívá až na teplotu slinování nebo tavení v mezích od 150 °C do 1200 °C.

Teplotní zpracování uvedeného systému vede k tvorbě křemičitých, fosforečnanových nebo křemičito-fosforečnanových skel, eventuálně k látkám krystalického nebo sklo-krystalického charakteru. Podle obsahu jednotlivých složek jsou produkty solidifikace různě odolné proti působení vody a mají rozdílnou teplotu slinutí či tavení.

Vynálezu lze využít jako jednoho z možných způsobů solidifikace kapalných radioaktivních odpadních roztoků, jež obsahují značné množství sodných a boritých solí, do pevné formy, vhodné k trvalému a bezpečnému uložení na centrálních uložistiích radioaktivních odpadů. Takový druh odpadních roztoků je například produkován čs. jadernými elektrárnami typu VVER-440.

Výhody postupu podle vynálezu oproti dosavadnímu stavu spočívají zejména ve vyšší objemové redukci původních odpadů, lepší mechanické pevnosti a stejné nebo nižší rozpustnosti konečného produktu fixace.

Příklad 1

100 gramů vysyceného anorganického sorbentu fosforečnanu hlinitého, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem zahuštěného roztoku středně aktivních odpadů s vysokým obsahem sodíku a bóru o složení například

dusičnan sodný	220 g/l
štavelan sodný	28 g/l
tetraboritan sodný	56 g/l
uhličitan sodný	25 g/l
hydroxid sodný	31 g/l

K této směsi se přidá 70 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 stupňů Celsia. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 980 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, a který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 2

110 gramů hydroxidu železitého, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 205 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 1200 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace slinutého charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 3

300 gramů anorganického sorbentu hexa-kyanoželeznatanu zinečnatého, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 250 ml 85 proc. kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 1000 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace slinutého charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 4

100 gramů anorganického sorbentu fosforečnanu vápenatého, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 275 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá směs se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C.

Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 900 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 5

200 gramů anorganického sorbentu bentonitu, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 850 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost II. třídy.

Příklad 6

35 gramů anorganických sorbentů hydroxidu železitého a 250 gramů bentonitu, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smí-

chá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 1050 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace slinutého charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost II. třídy.

Příklad 7

130 gramů anorganických sorbentů hexa-kyanoželeznatanu zinečnatého a 300 gramů bentonitu, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 1100 stupňů Celsia po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 8

90 gramů anorganických sorbentů fosforečnanu vápenatého a 250 gramů bentonitu, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 stupňů Celsia. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 950 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 9

200 gramů anorganického sorbentu bentonitu, jehož bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 120 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelnému zpracování při teplotě 800 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 10

400 gramů anorganických sorbentů bentonitu a 50 gramů hydroxidu železitého, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 200 ml 85 proc. kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se promíchá a zkalcinuje při teplotě 300 až 550 °C. Kalcinát se pak podrobí tepelné-

mu zpracování při teplotě 1150 °C po dobu 2 hodin za vzniku konečného produktu solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost I. třídy.

Příklad 11

200 gramů anorganických sorbentů bentonitu a 50 gramů hexakynoželeznatanu zinečnatého, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 300 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se bez kalcinace za neustálého míchání vnáší po částech do tavicí nádoby vyhřáté na 1000 °C. Po vyčerpání taveniny a jejím vychladnutí vznikne konečný produkt solidifikace skelného cha-

rakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost II. třídy.

Příklad 12

250 gramů anorganických sorbentů bentonitu a 100 gramů fosforečnanu vápenatého, jichž bylo použito k předchozí dekontaminaci radioaktivních odpadních vod, se smíchá s 1 litrem odpadního roztoku o složení jako v příkladu 1. K této směsi se přidá 250 ml 85 % kyseliny o-fosforečné. Vzniklá suspenze se bez kalcinace za neustálého míchání vnáší po částech do tavicí nádoby, vyhřáté na 850 °C. Po vyčerpání taveniny a jejím vychladnutí vznikne konečný produkt solidifikace skelného charakteru, který vykazuje hydrolytickou odolnost II. třídy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování kapalných radioaktivních odpadů z jaderných elektráren na bázi procesů spolusrážení a/nebo sorpce, popřípadě iontové výměny, za účelem získání produktů solidifikace skelného, sklokrystalického nebo krystalického charakteru, vyznačený tím, že se zavádějí do systému sklovitorné látky ve formě sloučenin křemíku a/nebo fosforu v množství odpovídajícím konečné koncentraci oxidů těchto prvků v

produktu solidifikace v rozmezí od 30 % hmot. do 70 % hmot. a popřípadě se přidávají intermediární látky ve formě sloučenin hliníku a/nebo železa a/nebo zinku a/nebo vápníku v množství, odpovídajícím konečné koncentraci oxidů těchto prvků v produktu solidifikace do 30 % hmot., načež se získaná směs zahřívá až na teplotu slnutí nebo tavení v mezích od 150 °C do 1200 °C.