

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

ELJÁRÁS ÉS BERENDEZÉS ATOMERŐMŰVI RADIOAKTIV HULLADÉKOLDAT
KOMPLEX FELDOLGOZÁSÁRA

Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet, Veszprém 34 %

Április 4 Gépipari Művek, Kiskunfélegyháza 33 %

Április 4 Gépipari Művek Gépipari Kutató-Fejlesztő

Leányvállalat, Budapest 33 %

A bejelentés napja: 1989. 08. 13.

- 54247 -

K i v o n a t

A találmány tárgya eljárás kis és közepes aktivitás-szintű atomerőművi radioaktív hulladékoldat feldolgozására a hulladékoldat kémiai lecsapásával, szűrésével, az oldott sókra szelektív fordított ozmózis elválasztásával és ioncseréjével, oly módon, hogy a legfeljebb 50 kg/m^3 bórsav-tartalmu hulladékoldatot előzetes bepárlás után kémiai lecsapásnak, ülepitésnek és dekantálásnak vetjük alá, majd szűrjük és pH beállítás után bórsav/nitrát-szelektív fordított ozmózis szétválasztóban egy bórsavas és egy nitrátos áramra bontjuk; a bórsavas áram maradék radioaktív és nitrát szennyezését ioncserélőben leválasztjuk és a tiszta bórsavas áramot elvezetjük; a nitrátos áramot két- és többvegyértékű ionokra szelektív fordított ozmózis szétválasztóban egy radioaktív áramra és egy tisztított nitrátos áramra bontjuk; a radioaktív áramot a kémiai lecsapáshoz visszavezetjük; a tisztított nitrátos áram maradék radioaktív szennyezését ioncserélőben leválasztjuk és a tiszta nitrátos áramot elvezetjük.

A találmány kiterjed az eljárás megvalósítására alkalmas berendezésre is.

Arajzlap ábrával jellemző

3543/89

KÖZZÉTÉL
PÉLDÁNY

18867

621F 9/89

-54247-

18867

Szolgálati találmány

ELJÁRÁS ÉS BERENDEZÉS ATOMERŐMŰVI RADIOAKTIV HULLADÉKOLDAT
KOMPLEX FELDOLGOZÁSÁRA

Magyar Ásványolaj- és Földgázkisérleti Intézet, Veszprém	34 %
Április 4 Gépipari Művek, Kiskunfélegyháza	33 %
Április 4 Gépipari Művek Gépipari Kutató-Fejlesztő Leányvállalata, Budapest	33 %

Feltalálók:

Dr. BÁLINT Tibor, Veszprém	10 %
Dr. DROZDA Tamás, Veszprém	10 %
HANEL Éva, Veszprém	2 %
LUKÁCS János, Veszprém	13 %
Dr. MÓZES Gyula, Veszprém	5 %
Dr. PANYOR László, Veszprém	10 %
BODOR János, Kiskunfélegyháza	10 %
FÜLÖP Árpád, Budapest	10 %
Dr. GYŐRY József, Budapest	10 %
JUHÁSZ János, Budapest	10 %
SZABÓ Lajos, Kiskunfélegyháza	10 %

A bejelentés napja: 1989.

július 13.

A találmány tárgya eljárás és berendezés atomerőműekben képződő kis és közepes aktivitásszintű radioaktív hulladékoldat feldolgozására.

A kis és közepes aktivitásszintű radioaktív hulladékon a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség utmutatása szerint, rendre $3,7 \times 10^5$ Bq/dm³ és $3,7 \times 10^{14}$ Bq/dm³ radioaktivitású hulladékoldatokat értünk.

A fentiekben jelzett radioaktív hulladékok a - kémiai szempontból nyomnyi mennyiségű - radioaktív szennyezőkön túlmenően elsősorban bórsavat, alkáli-nitrátokat, alkáli-hidroxidokat, a korróziós termékekből - és egyéb forrásból - származó kolloidokat, vízkeménységet okozó kalcium-, magnéziumsókat, esetenként szerves anyagokat - oxálsav, citromsav, stb. illetve ezek sóit -, permanganát redukációs bomlás-termékeit, továbbá egyéb szervesetlen sókat - szulfátokat, foszfátokat, karbonátokat - tartalmazhatnak. A hulladékoldatokban uralkodó pH általában lúgos /pH = 8-9/, de esetenként savas is lehet.

Nyilvánvaló, hogy a meglehetősen összetett és változékony összetételű és koncentrációjú folyékony radioaktív hulladékok feldolgozása nem egyszerű feladat, tekintve, hogy 2 darab VVER-440 típusú reaktorblokk üzemeltetése során évente képződő folyékony radioaktív hulladék térfogata elérheti a 40 000 m³-t is, a tervezési adatok szerint.

A folyékony radioaktív hulladékok speciális kezelést, tárolást, szilárd mátrixba történő beágyazást /szilárdítást/ és végleges elhelyezést /temetést/ igényelnek, amit egészség- és környezetvédelmi okokból irnak elő. A speciális bányászati mód óriási költségeket emészt fel, nemzetközi adatok sze-

rint 1 m^3 szilárdított betonhulladék feldolgozási és tárolási költsége kb. 3 000 Ft , ami a jelenlegi beruházási és egyéb költségek növekedési üteme mellett rohamosan emelkedik, ezért az atomerőművek erősen érdekeltek a radioaktív hulladékok térfogatának csökkentésében.

Az ismert és gyakorlatban alkalmazott eljárások bepárlást, esetleg kisebb kémiai beavatkozást alkalmaznak /185 105. számú és 192 209. számú magyar szabadalmi leírások/ a folyékony radioaktív hulladékok térfogatának csökkentése érdekében. Ezen módszerek hatékonysága azonban korlátokba ütközik, nevezetesen a hulladékoldat sótartalma behatárolja a szilárdított végterméknek az elérhető minimális mennyiségét, tekintve, hogy a szilárdított végtermék sókoncentrációja - mechanikai tulajdonságok és a radioaktivitás kilugozódási hajlama miatt - erősen korlátolt, cementmátrix esetében a megengedett sókoncentráció maximálisan 15-20 tömeg% lehet.

Ezen felismerés alapján a további térfogatcsökkentés érdekében a 3446/84. alapszámú magyar szabadalmi bejelentés a radioaktív hulladékoldatok /nem radioaktív/ inaktív sótartalmának csökkentését irányozza elő. A hivatkozott eljárás - mint egyik legkorszerűbb és legáltalánosabban alkalmazható eljárás - különböző, egyébként ismert elválasztási módszerek - csapadékos elválasztás, bepárlás, szűrés, ultraszűrés, ioncserés tisztítás, kristályosítás és fordított ozmózis - kombinációjával a radioaktív hulladékból három termékáramot állít elő, nevezetesen újrahasznosítható bórsavat, nem radioaktív ipari sóhulladékot és a kiindulási hulladék sótartalmának legfeljebb felét magába fog-

laló radioaktív hulladékot.

A 195 967. számú magyar szabadalom tisztított bórsav kinyerésére vonatkozik atomerőművi hulladékoldatokból háromlépcsős, csak meghatározott kapcsolású háromlépcsős fordított ozmózis berendezéssel és speciális, hidrokarbonát ciklusban üzemelő, legalább két tartályból álló anioncserélő oszlopokkal. Az eljárás hátránya az, hogy csak legfeljebb 10 g/dm^3 bórsavat és alkáli-nitrátot tartalmazó, gyakorlatilag teljesen lebegőanyag-mentesített hulladékoldatokra alkalmazható, amelyek az atomerőművi gyakorlatban a legritkábban fordulnak elő. Hátránya ennek az eljárásnak még, hogy a bebetonozásra kerülő radioaktív hulladék az összes nitrátok és a bórsav 20-25 %-át is tartalmazza, ezzel a beton tömegét és a kilugozási veszélyt növeli.

A találmány célja a fenti hátrányok kiküszöbölése, vagyis a radioaktív hulladék és az inaktív sótartalom elválasztásának javításával a szükséges beton tömegének csökkentése.

A találmány feladata olyan eljárás kidolgozása, amely lehetővé teszi az atomerőművi radioaktív hulladék hatékony feldolgozását, közelebbről, a vegyszerigény csökkentését, a radioaktív csapadék hatékonyabb elválasztását, az anyagáramok mérséklését, a nehézkes elválasztási lépések, így kristályosítás kiiktatását és az egyes elválasztási műveletek műszakilag és gazdaságilag előnyösebb kombinációját.

A találmány tárgya tehát eljárás kis és közepes aktivitásszintű atomerőművi radioaktív hulladékoldat feldolgozására a hulladékoldat kémiai lecsapásával, szűrésével, az oldott sókra szelektív fordított ozmózis elválasztásával

és ioncseréjével, olymódon, hogy a legfeljebb 50 kg/m^3 bórsavtartalmu hulladékoldatot előzetes bepárlás után kémiai lecsapásnak, ülepitésnek és dekantálásnak vetjük alá, majd szűrjük és pH beállítás után bórsav/nitrát-szelektív fordított ozmózis szétválasztóba egy bórsavas és egy nitrátos áramra bontjuk; a bórsavas áram maradék radioaktív és nitrát szennyezését ioncserélőben leválasztjuk és a tiszta bórsavas áramot elvezetjük; a nitrátos áramot két- és többvegyértékű ionokra szelektív fordított ozmózis szétválasztóban egy radioaktív áramra és egy tisztított nitrátos áramra bontjuk; a radioaktív áramot a kémiai lecsapáshoz visszavezetjük; a tisztított nitrátos áram maradék radioaktív szennyezését ioncserélőben leválasztjuk; és a radiokémiailag tiszta nitrátos áramot elvezetjük.

A találmány tárgya továbbá berendezés a fenti eljárás megvalósítására, amelynek jellemző vonása, hogy a hulladék oldat fogadótartályához bepárló csatlakozik, amely részben tárolótartállyal, részben kation- és anioncserélőn keresztül ellenőrző tartállyal van összekötve; a tárolótartályhoz reaktoredény, szűrő, pH-beállító ioncserélő, mikroszűrő és fordított ozmózis szétválasztó egység kapcsolódik; a fordított ozmózis szétválasztó egység egyrészt kation- és anioncserélővel, másrészt átmeneti tárolótartállyal és második fordított ozmózis szétválasztó egységgel van összekötve; a második fordított ozmózis szétválasztó egység egyrészt szelektív ioncserélővel, komplexképző ioncserélővel és második ellenőrző tartállyal, másrészt második átmeneti tárolótartállyal van összekötve, amely a tárolótartályhoz csatlakozik.

A találmány szerinti berendezést az 1. ábra mutatja, az ábrán alkalmazott jelölések a következők:

1	fogadótartály
2	bepárló
3	tárolótartály
4	reaktoredény
5	szűrő
6	pH-beállító ioncserélő
7	mikroszűrő
8	fordított ozmózis szétválasztó
9	kationcserélő
10	anioncserélő
11	átmeneti tárolótartály
12	második fordított ozmózis szétválasztó
13	szelektív ioncserélő
14	komplexbéplő ioncserélő
15	második ellenőrzőtartály
16	második átmeneti tárolótartály
17	kationcserélő
18	anioncserélő
19	ellenőrzőtartály
B	termékáram
BE	hulladékoldat
BP	maradék részáram
BO	tiszta bórsavas áram
Cs ₁ -Cs ₄	csapadék
E ₁ , E ₂	ipari hulladék
I CS-1, ICS-2	kimerült ioncserélő
K ₁	nitratos áram
K ₂	radioaktív áram
KO	kondenzátum
L ₁ -L ₃	lugoldat
NI	egyesített nitratos áram

P_1	bórsavas áram
P_2	tisztított nitrátos áram
R	radioaktív hulladék
R_1, R_2	savas regenerátum
R_3	lúgos regenerátum
REC-1 - REC-3	viSSzavezetett áram
S_0	részáram
S_1, S_2	savoldat
SÜ	sűrítmény
SÜD	ülepített hulladékoldat
TK, TK_1 , TK_2	hígító oldat
$V_1 \dots V_n$	vegyszer

Az ábrán szereplő egységek nem egy készüléket jelölnek. A kapacitás fokozása vagy a leállítás nélküli tisztítás érdekében lehetőség van arra, hogy több azonos készüléket építsünk be egy egységben belül, akár soros, akár párhuzamos kapcsolással.

Az atomerőműben működés közben keletkező radioaktív hulladékoldatok főbb tömegükben különböző eredetűek:

- bórkoncentráció változtatásából eredő, szervezett szivárgásból adódó, alapvetően bórsavat és primerkörüi felaktiválódott korroziós termékeket tartalmazó oldatok;
- ioncserélő szűrők fellazításából, regenerálásából és mosásából származó, savas, lúgos, összességükben alkáli-nitrát- és bórsavtartalmu radioaktív oldatok;
- dekontaminálásból eredő, NaOH, $KMnO_4$ és redukciós termékei, HNO_3 , H_3BO_3 , oxálsav és/vagy citromsav, illetve ezek egymásrahatásából adódó zagyos sóoldatok;

- szervetlen szivárgások és egyéb források legkülönbözőbb összetételű oldatai.

A fenti oldatokat külön-külön, tehát szelektíven gyűjtve, jelentős költség/vegyszertakarítás adódhat, amelynek az ára a nagyobb tartálparkszükséglet.

Eljárásunk mind az együttesen, mind a szelektíven gyűjtött radioaktív hulladékoldatok feldolgozására egyaránt alkalmas, amelynek első lépése a hulladékoldat továbbfeldolgozás szempontjából előnyös sókoncentrációjának beállítása:

Az 1. ábra szerinti 1 fogadótartályban, előnyösen szelektíven összegyűjtött híg $0,5-2 \text{ kg/m}^3$ és/vagy e feletti sókoncentrációjú hulladékoldat bórsav koncentrációját a 2 bepárlóban bepárlással, előnyösen $10-15 \text{ kg/m}^3$, de legfeljebb 50 kg/m^3 bórsav koncentrációtartományba állítjuk be, ezáltal jelentős mértékben csökkenthető a radioaktivitást megkötő csapadékok tömege, ugyanakkor csökken a feldolgozásra szolgáló berendezés szükséges kapacitása.

A sűrítményt /SÜ/ a 3 tárolótartályban gyűjtjük.

A kondenzátumot /K0/ a 17 kationcserélőn és a 18 anioncserélőn keresztül a 19 ellenőrzőtartályba juttatjuk, a radioaktivitás mértéktől függően, üzemzavar esetén a REC-1 anyagárammal jelölt ágon visszajuttatjuk a kondenzátumot az 1 fogadótartályba, egyébként a tiszta kondenzátumot a hulladékfeldolgozó-rendszerből kiengedjük /E₁ ipari hulladék/, illetve egy részét /TK anyagáram/ hígító és öblítővizként /TK₁, TK₂/ hasznosítjuk.

A tárolótartályból a 4 reaktoredénybe átfejtjük a folyékony radioaktív hulladékoldat-koncentrátumot; így a 4 reaktoredényben folyó műveletektől függetlenül a 3 tároló-

tartályban zavartalanul gyűjtjük a sűrítményt. Elegendően nagy, 250-500 m³ térfogatu 3 tárolótartály esetében - a gyakorlati tapasztalat szerint - a hig hulladékoldat összetételében mutatkozó ingadozásokat letompítva, általában gyengén lúgos, pH = 7-9 értékű sűrítményt kapunk. Ha a sűrítmény pH-ja ettől eltérő, a kémiai kezelést pH beállítással kezdjük és az alábbiak szerint végezzük a V₁, V₂, V₃ ... V_n vegyszerek szükség szerinti adagolásával:

- pH beállítása 7-9 tartományba, előnyösen pH = 8 értékre, szükség szerint lug, előnyösen NaOH vagy ásvénysav, előnyösen H₂SO₄ és/vagy HNO₃ adagolásával;
- az oldat dekontaminálása és kolloidmentesítése céljából például az alább felsorolt csapadékokat képző vegyszereket adagoljuk meghatározott sorrendben és mennyiségben:

Sorrend	Csapadék, vegyszer	mmól/m ³	Megjegyzés
		határok	célszerűen
	$\overline{K}_x \text{Me}_y \left[\overline{\text{Fe}}/\text{CN}/\overline{6} \right]$	0-200	70 ahol: x=0-2 y=1-2 Me=Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn
	Fe/OH/ ₃	0-200	70
	BaSO ₄	0-1000	200
1-4	MnO/OH/ _z	200-4000	1100 ahol: z=1-2 és csapadékképző egyrészt, KMnO ₄ , másrészt redu- kálószer, célsze- rűen oxálsav, cit- romsav, H ₂ O ₂
5	H ₂ O ₂	0-100000	2000
6	nemionos polielektrolit	0-50 [*]	3 [*] * koncentráció g/m ³

A $K_4[Fe/CN/6] \times 3H_2O$ /sárgavérugsó/ a radioaktív hulladékoldatban lévő Co-, Fe-, Mn-ionokkal csapadékot képez, a dekontamináló hatást Fe/III/-só, előnyösen $Fe/NO_3/3 \times 9H_2O$ adagolásával fokozzuk, amely főleg a Fe és Co izotópok, valamint a ^{110}Ag leválását segíti elő. Réz/II/-ionok, előnyösen $CuSO_4 \times 5H_2O$ adagolásával $Cu_2[Fe/CN/6]$ csapadékot választunk le, ami nagy hatékonysággal megköti a Cs-ionokat az egyébként alkalikus közegből.

A sárgavérugsóból lényegében egy vegyes $K_xMe_y[Fe/CN/6]$ ferrocianid csapadékot választunk le, ami a $^{55-59}Fe$, $^{58-60}Co$, ^{54}Mn , $^{134-137}Cs$, ^{110}Ag radioaktív izotópokat, illetve ezeknek legalább 98 %-át nagy hatékonysággal megköti a hulladékoldatból. Ba-só, előnyösen $BaCl_2 \times 2H_2O$, vagy $Ba/NO_3/3$ adagolásával, valamint szulfát-ionok adagolásával $BaSO_4$ csapadékot választunk le az oldatban, amely csapadék a ^{90}Sr radioaktív izotóp megkötésére alkalmas.

A hulladékoldat összetételétől függően, ha nincs oldott Ca-, Mg-só az oldatban, oxálsav adagolása szükségtelen.

A $KMnO_4$ a "fölsleges" oxálsavat, ami nem képez csapadékot, CO_2 -dá oxidálja. A H_2O_2 lugos közegben gyorsan, 10-15 perc alatt redukálja $KMnO_4$ -ot és $MnO/OH/x$ nagy fajlagos felületű csapadék válik le, ami a radioaktív izotópokat szintén megköti az oldatból, továbbá az oldatban lebegő kolloid részecskéket is magával ragadja.

A csapadék ülepedésének /koaguláltatás/ elősegítése céljából nem ionos polielektrolitot adunk a hulladékoldathoz.

A kémiai kezelés folyamán az oldatot keveréssel, 1-5 levegő/oldat óránkénti térfogatarányával végzett levegő-

befuvással homogenizáljuk, ami egyben a $\text{MnO}/\text{OH}/_x$ csapadék képződését /oxidáció/ is elősegíti. A polielektrolit hozzáadása és az oldat homogenizálása után a keverést, azaz a levegőbefuvást leállítjuk és a csapadékot ülepitjük. A fentiek szerint előállított csapadék ülepedési sebességét 1,5-2 m/h-nak találtuk.

Az ülepitett csapadék $/\text{Cs}_1, \text{Cs}_4/$, amely tartalmazza a radioaktivitásnak legalább 98 %-át, kivéve a tríciumot, anyagáramként az R radioaktív hulladékba kerül.

Az ülepitett hulladékoldatot $/\text{SÜD}/$ a 3 mikron pórusméretű 5 szűrőn keresztül megszűrjük a lebegőanyagtól abból a célból, hogy a 6 pH-beállító ioncserélőn ne okozzon eltömődést a csapadék, ha annak egy részét a folyadékáram magával ragadja.

A szűrőn fennmaradó csapadékot a 4 reaktoredénybe öblítjük vissza a Cs_2 -vel jelölt anyagáram gyanánt.

Tekintettel arra, hogy a radioaktív hulladékoldat-koncentráció kémhatása, a tapasztalat szerint, lugos és csapadék dekontaminálást is pH = 8 környezetében találtuk optimálisnak, ugyanakkor a bórsav/nitrát elválasztás pH = 4-5 környezetében optimális, ezért az 5 szűrőről a lejövő szűrőanyag kémhatását pH = 8-ról pH = 4-5 értékre kell beállítani. Ha az oldathoz a pH beállítás céljából erős ásványi savat adnánk, akkor ezzel a bórsav mellett eredendően meglévő alkáli-nitrát szennyező anyagok mennyiségét többszörösré növelnénk és a későbbi tisztítási műveleteket megnehezítenénk. Ezért a pH beállítást hidrogén-formára hozott kationcserélő gyantán végezzük. Az SÜD áram egy részét a BP megkerülő ágra visszük és ezzel a lugos oldattal egyesítjük a

6 pH-beállító ioncserélőről lejöő savas S_0 részáramot. Az S_0 és BP térfogatarányok beállításával, amely arány a hulladékoldat-koncentráció lugosságától függ, a kívánatos pH = 4-5 értéket állítjuk be.

A 6 pH-beállító ioncserélő regenerálásához szükséges S_1 savoldatot, előnyösen salétromsavat az R_1 regenerátum-vonalon keresztül az NI egyesített nitrátos áramba visszük anélkül, hogy szennyeznénk a B0 bórsavas áramot.

A 8 fordított ozmózis szétválasztó előtt a membránvédelem céljából szükséges a 7 mikroszűrő beiktatása, amelynek pórusmérete célszerűen 1-0,1 mikron. Ez kiszűri az elmorzsolódott ioncserélő gyantarészecskéket, mikrokolloidokat, baktériumokat, ami káros lehet a membrán működése és élettartama szempontjából.

Az ioncserés pH-beállítás következtében a bórsav/nitrát elválasztására elegendőnek bizonyult egy egy- vagy kétfokozatu 8 fordított ozmózis szétválasztó egység. A 8 bórsav/nitrát szelektív 8 fordított ozmózis szétválasztó egységbe betáplált B termékáramban a víz kb. 90 %-a permeátumként / P_1 bórsavas áram/ áthatol a membránon és a permeátum a bórsavnak 78-80 %-át, ugyanakkor a nitrátoknak mindössze ~18 %-át tartalmazza. Ez teszi lehetővé a bórsav gazdaságos visszanyerését a hulladékoldatból. Így lényegében a 8 fordított ozmózis szétválasztó egységgel egy bórsavban dus P_1 és egy nitrátokban dus K_1 anyagáramot állítunk elő a hulladékoldatból.

A P_1 bórsavas áramot további tisztítás céljából az R-H formájú 9 kation-, illetve R-OH formájú 10 anioncserélőre visszük és a bórsav "végleges", $NO_3^- < 0,1 \text{ \% /m/m/}$ nitrát-

mentesítést ioncserélővel valósítjuk meg. /A membrános előtisztításra azért van szükség, mert egyébként túl sok R_2 , R_3 regenerátum képződne, így viszont csak a maradvány nitrátot szükséges a 9, 10 ioncserélőkre vinni./

Az ioncserélőkről lejövvő B0 tiszta bórsavas áram ugyanahhoz minőségű bórsavoldat.

A 9 kationcserélőt S_2 savoldattal, előnyösen HNO_3 -al a 10 anioncserélőt pedig L_1 lugoldattal, előnyösen KOH-al, előnyösen ellenáramban regeneráljuk.

A R_1 , K_1 , R_2 , R_3 áramokat egyesítjük az NI egyesített nitrátos anyagáramban és a 11 átmeneti tárolótartályban gyűjtjük, ahol az R_1 , R_2 savas regenerátumok R_3 lugos regenerátummal reagál, és a regenerálások időben szakaszos volta miatt fellépő pH-ingadozás kiegyenlítődik, de végeredményben erősen savas lesz az NI egyesített nitrátos áram hatása, ezért L_2 lugoldattal, előnyösen NaOH adagolással az oldatot pH = 4-5 értékig semlegesítjük, majd az NI áramot a TK_2 tiszta kondenzátumnak a felhasználásával legfeljebb 15 kg/m^3 sókoncentráció értékig, szükség szerint, hígítjuk.

A többvegyértékű ionokat a 12 második fordított ozmózis szétválasztó egységgel leválasztjuk. Ez a második fordított ozmózis szétválasztó egység a két- és többvegyértékű ionokra legalább 90, célszerűen minél nagyobb százalékos rejekcióval, ugyanakkor az alkáli-nitrátokra és a bórsavra minél kisebb vissztartással bír.

A nyomnyi mennyiségű többvegyértékű ionok, jellemzően Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ionok elválasztására azért van szükség, mert ezzel a 14 komplexképző ioncserélő kapacitásának jobb kihasználását, azaz az ioncserélő teher-

mentesítését segítjük elő, tekintettel arra, hogy az Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} ionok döntő hányada nem radioaktív, továbbá a Ca^{2+} , Mg^{2+} vízkeménységből származó ionok szintén indokolatlanul terhelnék a komplexképző ioncserélőt.

Az NI egyesített nitrátos áramot az egyfokozatu 12 második fordított ozmózis szétválasztó egységgel K_2 radioaktív áramra és P_2 tisztított nitrátos áramra bontjuk. A koncentrátum $/K_2/$ az NI térfogatáram mintegy 10 %-ában tartalmazza a többvegyértékű radioaktív és nem radioaktív ionok legalább 90 %-át a belépő bórsav és nitrátok /inaktív sók/ mintegy 20 %-a mellett. A permeátum $/P_2/$ tartalmazza az anyagárammal belépő inaktív sók, bórsav és nitrátok kb. 80 %-át és a NI térfogatáram hozzávetőlegesen 90 %-át.

Az elsősorban nitrátokat és kevés bórsavat tartalmazó P_2 tisztított nitrátos áram végső dekontaminálását, azaz a radioaktivitás nyomainak eltávolítását a 13 és 14 szelektív ioncserélőkkel valósítjuk meg. A 13 szervetlen ioncserélő egyvegyértékű ionokra, elsősorban Cs^+ és Ag^+ ionokra alkalikus közegben is szelektív $K_2Me/Fe/CN/6/$ általános képlettel jellemezhető szervetlen ioncserélő, amelynek működését $pH = 4-6$ tartományban találtuk optimálisnak.

A két- és többvegyértékű ionok, mint Co^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} nyomnyi mennyiségét 14 komplexképző ioncserélőn kötjük meg. A gyanta működését $^{90}Sr^{2+}$ -ra, mint különösen veszélyes radioaktív szennyezőre vonatkozóan mintegy $pH = 8$ környezetében találtuk optimálisnak, ezért L_3 lugadagolással, célszerűen NaOH-al mintegy $pH = 8$ -ra állítjuk be az oldat kémhatását.

A 13, 14 szelektív ioncserélőkkel biztosítható, hogy az előírásnak megfelelő aktivitásszint alá legyen csökkent-

hető a P_2 tisztított nitrátos áram radioaktivitása.

A 15 ellenőrző tartályba gyűjtés és ellenőrzés után P_2 tisztított nitrátos áram a megfelelő aktivitásszint alatt nem radioaktiv E_2 ipari hulladékként távozik a rendszerből a nitrátos termékáram, és ha ennek aktivitása valamilyen műszaki hiba miatt nem felel meg a szabványos értéknek, akkor a REC-2 ágon visszajuttatjuk az oldatot a 3 tárolótartályba

Az ICS-1 és ICS-2 kimerült ioncserélő az R radioaktiv hulladékba kerül. A kimerült gyanta térfogata - a nagyfoku szelektivitás és az ezt megelőző csapadékos dekontaminálás és 12 egység beiktatása miatt - egy szokásos 1000 MW-os atomerőmű esetében maximum 1-2 m³/év.

A K_2 radioaktiv áramot, ami koncentráltan tartalmazza a radioaktiv izotópok egy bizonyos részét, a 16 második átmeneti tárolótartályba vezetjük, ahol az oldat sókoncentrációját TK_1 tiszta kondenzátummal - szükség szerint - hígítjuk és célszerűen mintegy 15 kg/m³ értékre állítjuk be. A megfelelő sókoncentrációju oldatot a REC-3 ágon keresztül a feldolgozás elején lévő 3 tárolótartályba tápláljuk, aminek révén ismételt csapadékos dekontaminálásnak vetjük alá az előzőekben leírtak szerint.

A fenti műveleti lépések ugyan önmagukban ismertek, azonban ezeknek a találmánynak megfelelő, célszerű kombinációja olyan új eljárást eredményez, amely a beágyazandó radioaktiv hulladék tömegét szakember számára előre nem látható mértékben csökkenti és ezáltal lényegesen fölülmulja az eddig ismert eljárások műszaki-gazdaságossági teljesítőkéességét, amint az a következőkben ismertetett példával is alátámasztjuk.

Példa

Egy VVER típusu atomerőmű /2 db 440-es blokk/ tapasztalati adatait felhasználva, az éves folyékony radioaktív hulladék az alábbiakkal jellemezhető:

térfogat:	40 000 m ³ /év
bórsavkoncentráció:	1,2 kg/m ³
NO ₃ ⁻ -koncentráció:	130 g/m ³
alkáliion-koncentráció:	7,2 mól/m ³
pH	~ 8
összes aktivitás:	~ 10 ⁴ Bq/dm ³
/58-60Co, 54Mn, 134-137Cs, 110mAg, 59Fe/	

A hulladékoldatot az 1 fogadótartályból a 2 bepárlóra visszük és bepárlással 4000 m³ sűrítményt állítunk elő, ezzel tízszeresére koncentráljuk a kiindulási hulladékoldatot. A mintegy 4000 m³/év SÜ sűrítményt a 3 tárolótartályba juttatjuk, majd onnan a 4 reaktoredénybe.

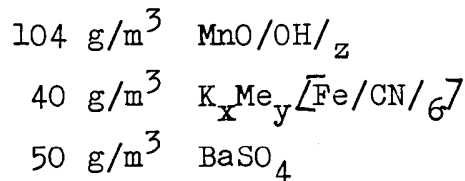
A 2 bepárlóban képződő gőzt, illetve kondenzátumot a 17, 18 ioncserélőkon keresztül vezetjük és 36000 m³/év tiszta kondenzátumként TK=TK₁+TK₂ higitásra használjuk, illetve a hulladékkezelő-rendszerből kibocsátva egyéb helyen hasznosítható /E₁/. A 2 evaporátor dekontaminációs tényezője mintegy DF = 10⁵.

A SÜ sűrítmény kémiai kezelését, csapadékos dekontaminálását a 4 reaktoredényben végezzük el, mintegy 50 m³/h levegőbefuvással történő keverés mellett. A kémiai kezelés céljából rendre /V₁, V₂ ... V₈/ vegyszereket adagoljuk a sűrítményhez:

V_1	44,2 g/m ³	$K_4[\overline{Fe}/CN/6] \times 3H_2O$	azaz	176,8 kg/év
V_2	24,2 g/m ³	$Fe/NO_3/3 \times 9H_2O$,	azaz	96,8 kg/év
V_3	30 g/m ³	$CuSO_4 \times 5H_2O$,	azaz	120,0 kg/év
V_4	50 g/m ³	$Ba/NO_3/2$,	azaz	208,0 kg/év
V_5	20 g/m ³	H_2SO_4 ,	azaz	80,0 kg/év
V_6	187,4 g/m ³	$KMnO_4$,	azaz	749,6 kg/év
V_7	0,2 dm ³ /m ³	H_2O_2 /30 %-os/,	azaz	800,0 dm ³ /év
V_8	3 g/m ³	polielektrolit	azaz	1,2 kg/év

$$\sum_{i=1}^8 V_i = \underline{\underline{2232,4 \text{ kg/év}}}$$

A kapott vegyszerekből képződik:



194 g/m³ csapadék /radioaktiv/

$Cs_1 + Cs_2 + Cs_3 = 194 \text{ g/m}^3 \times 4000 \text{ m}^3/\text{év} = 776 \text{ kg/év}$; a mintegy 10^5 Bq/dm^3 radioaktiv koncentrációt ezzel közel 2000 Bq/dm^3 értékre csökkentjük az SÜ sűrítményben.

A csapadékos dekontaminálást követően az SÜ sűrítményt a következők jellemzik:

térfogat	4000 m ³ /év
bórsavkoncentráció	12 kg/m ³
alkáli-nitrát koncentráció	1,8 kg/m ³
szabad lug	52,7 gmól/m ³
aktivitás	$\sim 2 \times 10^3 \text{ Bq/dm}^3$

A csapadékot a 4 reaktoredényben ülepitjük, majd az oldatot 5 szűrőn szűrjük, a Cs₂ szűrleményt időnként visz-

száöblitjük a 4 reaktoredénybe. A SÜD ülepitett hulladék oldatot a hidrogénformáju 6 pH-beállító ioncserélőn savanyítjuk és az S_0 oldatot a BP kerülőággal egyesítjük és ezzel pH = 4-5 közötti értéket állítunk be.

A 6 pH-beállító ioncserélő regenerálására $343,7 \text{ m}^3$ 5 %/m/m/-os $S_1 \text{ HNO}_3$ -at használunk évente, 1,3-szeres vegyszerfelesleggel számolva. Az öblítővizet is figyelembe véve $R_1 = 770 \text{ m}^3/\text{év}$ regenerátum képződik, ami 17,85 t NaNO_3 -ot és 3,97 t HNO_3 -at tartalmaz.

Az $S_0 + \text{BP}$ oldatot 7 mikroszűrőn szűrjük és az egyfokozatu, bórsav/nitrát szelektív 8 fordított ozmózis szétválasztóba visszük. A Cs_3 szűrleményt a 4 reakcióedénybe öblitjük vissza. A 8 fordított ozmózis szétválasztó működését az 1. táblázattal jellemezzük.

1. táblázat

	Betáplálás	P_1	K_1
térfogat, m^3	4000	3600	400
bórsavkoncentráció, kg/m^3	12	10,34	26,9
NaNO_3 -koncentráció, kg/m^3	1,8	0,36	14,76
aktivitás, Bq/dm^3	~ 2000	~ 400	~ 16400

A P_1 bórsav áramot /permeátum/ a 9, 10 ioncserélőre visszük és eltávolítjuk az oldatból a maradvány alkálinitrátot, így a primerkörben újra hasznosítható BO tiszta bórsavas áramot állítunk elő a hulladékból; $10,34 \text{ kg H}_3\text{BO}_3/\text{m}^3 \times 3600 \text{ m}^3 = 37,2 \text{ t}$ /77 %/ bórsavat nyerünk vissza.

A 9 kationcserélő regenerálására évente $28,8 \text{ m}^3$ 5 %/m/m/-os S_2 salétomsavat használunk 1,5-szeres vegyszerfelesleggel, az ebből képződő R_2 regenerátum 70 m^3 térfogatban $1,29 \text{ t NaNO}_3$ -ot és $0,48 \text{ t HNO}_3$ -ot tartalmaz.

A 10 anioncserélőt évi $25,6 \text{ m}^3$ 5 %/m/m/-os L_1 KOH oldattal regeneráljuk, az ebből képződő R_3 regenerátum térfogata 90 m^3 , $1,5 \text{ t KNO}_3$ -ot és $0,43 \text{ t KOH}$ -t tartalmaz.

Az $\text{R}_1 + \text{K}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ anyagáramok képezik az NI egyesített nitrátos áramot, amit a 11 átmeneti tárolótartályban gyűjtünk és $1346 \text{ m}^3/\text{év}$ TK_2 kondenzátummal higitjuk. A savas NI nitrátos áramot $\text{pH} = 4-5$ értékig $2,5 \text{ t}/\text{év}$ L_2 NaOH-al semlegesítjük. Ezután a nitrátos áramot a többvegyértékű ionelválasztó 12 fordított ozmózis szétválasztó egységbe tápláljuk be. A berendezés működését a 2. táblázat adataival jellemezzük.

2. táblázat

	Betáplálás	P_2	K_2
térfogat, $\text{m}^3/\text{év}$	2692	2424	268
bórsavkoncentráció, kg/m^3	4	4,3	8
alkáli-nitrát-koncentráció, kg/m^3	11,5	11,6	28,9
aktivitás, Bq/dm^3	~ 2400	~ 480	~ 19760

A K_2 radioaktív áramot /koncentrátum/ a 16 második átmeneti tárolótartályban gyűjtjük és $500 \text{ m}^3/\text{év}$ TK_1 kondenzátummal higitjuk, majd a REC-3-ban visszajuttatjuk a 3 tárolótartályba $/768 \text{ m}^3/$ és a fentiek szerinti csapadékos kezelésnek vetjük alá. Ekkor $\text{Cs}_4 = 149 \text{ kg}$ radioaktív csapadékot választunk le. Az összes csapadék tömege

$$Cs_1 + Cs_2 + Cs_3 + Cs_4 = 149 + 768 = 917 \text{ kg/év.}$$

A P_2 tisztított nitrátos áramot /permeátum/ a 13 szelektív ioncserélőre visszük, majd ezután 1,1 t/év L_3 NaOH adagolással mint egy pH = 8 értéket állítunk be és ezt követően a 14 komplexképző ioncserélőre tápláljuk a tisztított nitrátos áramot. A 14 komplexképző ioncserélő után a tiszta nitrátos áram aktivitása kisebb, mint 50 Bq/dm^3 , vagyis kisebb a kibocsáthatósági határértéknél. A 15 második ellenőrző tartályból aktivitás ellenőrzés után E_2 ipari hulladékként a nitrátos áramot a hulladékkezelő rendszerből emittáljuk. Ha az oldat aktivitása nagyobb, mint 50 Bq/dm^3 , akkor a REC-2 ágon visszatápláljuk a 3 tárolótartályba.

A kimerült ioncserélőket $ICS_1 = 1,2 \text{ t/év}$ és $ICS_2 = 0,8 \text{ t/év}$ a radioaktív termékárammal $R = ICS_1 + ICS_2 + Cs + Cs_2 + Cs_3 + Cs_4 = 2,92 \text{ t/év}$ együtt szilárdításra - cementezésre - visszük.

Az alkalmazási példákából kitűnik, hogy a BE betáplált radioaktív hulladékoldat összesen $48 \text{ t H}_3\text{BO}_3 + 6,8 \text{ t NaNO}_3 + 8 \text{ t NaOH} / 62,8 \text{ t}$ só-t tartalmaz, amely só-tömeget - a tárlalmány szerinti feldolgozás nélkül - radioaktív hulladékként szilárd mátrixba /cementbe/ kellene beágyazni és speciális körülmények között, izotóptemetőben tárolni.

Ezzel szemben az R radioaktív termékáram $/0,912 \text{ t csapadék} + 2 \text{ t ioncserélő}/$ mindössze $2,92 \text{ t}$, azaz a radioaktív hulladék tömeget $4,65 \text{ \%/m/m/-nyira}$ csökkentettük.

A BO tiszta bórsavas árammal $37,2 \text{ t}$ bórsavat újrahasznosítunk a hulladékból, az E_1 áram $/36000-500-1360/$ mintegy 34150 m^3 tiszta kondenzátum előállítását szolgálja.

$E_2 = P_2 + L_3$ áram nitráttartalma /nem radioaktiv/
ipari sóhulladékot jelent /főleg 10,8 t H_3BO_3 + 28,1 t
 $NaNO_3$ + 1,1 t NaOH/, ez a mintegy 40 t só lényegesen ol-
csóbban és egyszerűbb körülmények között kezelhető, mint
a radioaktiv, környezetre veszélyes hulladékok.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás kis és közepes aktivitásszintű atomerőművi radioaktív hulladékoldat feldolgozására a hulladékoldat kémiai lecsapásával, szűrésével, az oldott sókra szelektív fordított ozmosisos elválasztásával és ioncseréjével, azzal j e l l e m e z v e , hogy a legfeljebb 50 kg/m^3 bórsavtartalmu hulladékoldatot előzetes bepárlás után kémiai lecsapásnak, ülepitésnek és dekantálásnak vetjük alá, majd szűrjük és pH-beállítás után bórsav/nitrát-szelektív fordított ozmosisos szétválasztóban egy bórsavas és egy nitrátos áramra bontjuk; a bórsavas áram maradék radioaktív és nitrát szennyezését ioncserélőben leválasztjuk és a tiszta bórsavas áramot elvezetjük; a nitrátos áramot két- és többvegyértékű ionokra szelektív fordított ozmosisos szétválasztóban egy radioaktív áramra és egy tisztított nitrátos áramra bontjuk; a radioaktív áramot a kémiai lecsapáshoz visszavezetjük; a tisztított nitrátos áram maradék radioaktív szennyezését ioncserélőben leválasztjuk és a tiszta nitrátos áramot elvezetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a hulladékoldat /BE/ bepárlásával kapott sűrítményt /SÜ/ egy átmeneti gyűjtőtartályban a visszavezetett radioaktív áramokkal /REC-2, REC-3/ egyesítve gyűjtjük, átvezetés után egy reaktoredényben /4/ pH = 7-9 között meghatározott sorrendben és koncentrációtartományban végzett vegyszeradagolással $V_1, V_2 \dots V_n$ kémiai lecsapásnak, levegőbe-fúvósos homogenizálásnak és oxidációnak, koaguláltatásnak, ülepitésnek és dekantálásnak vetjük alá, majd szűrjük /5/,

hidrogénformájú kationcserélőn /6/ részáramban /S₀/ átvezetve és a maradék részárammal /BP/ egyesítve pH = 4-5 közötti értékre állítjuk és mikroszűrőn /7/ szűrjük, majd a kapott termék áramot /B/ bórsav/nitrát-szelektív és egy vagy kétfokozatu fordított ozmózis szétválasztóban /8/ egy bórsavas áramra /P₁/ és egy nitrátos áramra /K₁/ bontjuk; a bórsavas áram maradék radioaktív és nitrát szennyezését kation- és anioncserélőkben /9, 10/ leválasztjuk és a tiszta bórsavas áramot /BO/ elvezetjük; a nitrátos áramot átmeneti tárolás után lug /L₂/ adagolásával pH = 4-5 értékre állítjuk és legfeljebb 15 kg/m³ értékig higitjuk, majd két- és többvegyértékű ionokra szelektív fordított ozmózis szétválasztóban /12/ egy radioaktív áramra /K₂/ és egy tisztított nitrátos áramra /P₂/ bontjuk; a radioaktív áramot átmeneti tárolás után a sűrítménnyel egyesítjük /REC-3/; a tisztított nitrátos áram maradék radioaktív szennyezését Cs⁺ és Ag⁺ ionokra szelektív K₂Me[Fe/CN/6] képlettel jellemezhető szervetlen ioncserélőben /13/ és mintegy pH = 8 értékre állítás /L₃/ után a két- vagy többértékű kationokra szelektív komplexképző ioncserélőben /14/ leválasztjuk; és a tiszta nitrátos áramot ellenőrző tartályba /15/ gyűjtés és ellenőrzés után ipari hulladékként /E₂/ elvezetjük, vagy a megengedett aktivitásszint felett a sűrítménnyel egyesítjük /REC-2/.

3. Az 1. és 2. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a reaktoredényben /4/ a radioaktív sűrítmény kezelését a következő módon végezzük, 1-5 levegő/oldat óránkénti térfogataránnyal végzett levegőbefúvással elért keverés, oxidáció és koaguláltatás mellett:

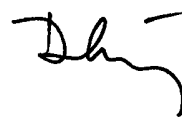
- a pH értéket lug vagy sav, előnyösen NaOH vagy HNO_3 adagolásával 7-9 közé, előnyösen mintegy 8 értékre állítjuk be;
- a sűrítmény dekontaminálását és kolloidmentesítését csapadékokat képző vegyszerek és egyéb vegyszerek adagolásával végezzük adott sorrend és adott fajlagos adagolás mellett: 1-4. sorrendben $\text{K}_x\text{Me}_y\sqrt{\text{Fe/CN/6}}$ 0-200, célszerűen 70 mmól/m^3 , ahol $x=0-2$, $y=1-2$; Fe/OH/3 0-200, célszerűen 70 mmól/m^3 ; BaSO_4 0-1000, célszerűen 200 mmól/m^3 ; MnO/OH/z 200-4000, célszerűen 1100 mmól/m^3 , ahol $z=1-2$, csapadékképzőként egyrészt KMnO_4 , másrészt redukálószer, célszerűen oxálsav, citromsav, H_2O_2 ; 5. sorrendben H_2O_2 0-10000, célszerűen 2000 mmól/m^3 , valamint nemionos polielektrolit 0-50, célszerűen 3 g/m^3 koncentrációban; ezután a levegőbefúvatást leállítva a csapadékot ülepedni hagyjuk.

4. Az 1-3. igénypontok szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a hidrogén- és hidroxid-formájú kation- és anioncserélő oszlopokat /6, 9, 10/ sav és lug / S_1 , S_2 , L_1 / - előnyösen ellenáramu - adagolásával regeneráljuk és az így nyert regeneráló oldatokat / R_1 , R_2 , R_3 / a nitrátos árammal / K_1 / egyesítve /NI/ feldolgozzuk, ugyanakkor a ki-merült szelektív ioncserélő oszlopok töltetét /ICS-1, ICS-2/ az egyéb csapadékokkal / Cs_1 , Cs_2 , Cs_3 , Cs_4 / egyesítve, mint radioaktív hulladékot /R/ kezeljük.

5. Az 1-4. igénypontok szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a fogadótartályban /1/ összegyűlt, hig hulladékoldatot legfeljebb 50, előnyösen 10-15 kg bórsav/ m^3 koncentrációra bepároljuk, és az így nyert sűrítményt át-

meneti sűrítménytároló tartályban /3/ gyűjtjük, ugyanakkor a nyert kondenzátumot /KO/ kation- és anioncserélő oszlopon /17, 18/ és ellenőrző tartályon /19/ keresztül részben az eljárásban hígítóvízként /TK, TK₁, TK₂/, kondenzátumként /E₁/ hasznosítjuk, vagy a megengedett aktivitásszint felett a fogadótartályba visszavezetjük /REC-1/.

6. Berendezés kis és közepes aktivitásszintű atomerőművi hulladékoldat feldolgozására reaktoredényből, tároló, szűrő, fordított ozmózis szétválasztó és ioncserélő egységekből, azzal j e l l e m e z v e , hogy a hulladékoldat fogadótartályához /1/ bepárló /2/ csatlakozik, amely részben tárolótartállyal /3/, részben kation- és anioncserélőn /17, 18/ keresztül ellenőrző tartállyal /19/ van összekötve; a tárolótartályhoz reaktoredény /4/, szűrő /5/, pH-beállító ioncserélő /6/, mikroszűrő /7/ és fordított ozmózis szétválasztó egység /8/ kapcsolódik; a fordított ozmózis szétválasztó egység egyrészt kation- és anioncserélővel /9, 10/, másrészt átmeneti tárolótartállyal /11/ és második fordított ozmózis szétválasztó egységgel /12/ van összekötve; a második fordított ozmózis szétválasztó egység egyrészt szelektív ioncserélővel /13/, komplexképző ioncserélővel /14/ és második ellenőrzőtartállyal /15/, másrészt egy második átmeneti tárolótartállyal /16/ van összekötve, amely a tárolótartályhoz /3/ csatlakozik.



A rajzlap /ábrával jellemző

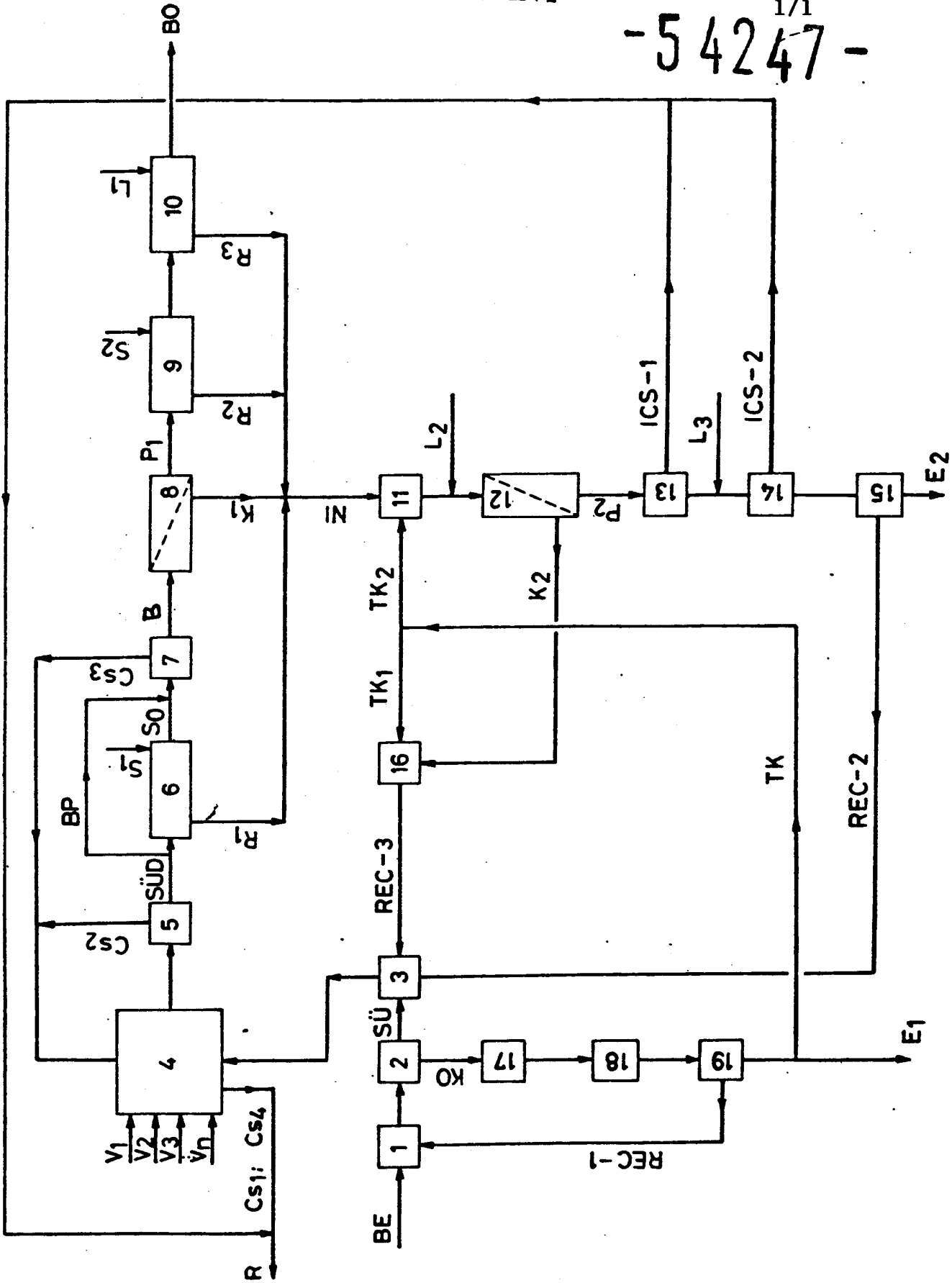


3543/89

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

-54247-^{1/1}

22



1. ábra

1. ábra