



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 109

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 08 78
(21) PV 5197-78

(51) Int. Cl.³ G 21 F 9/16

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 01 04 83

(75)

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

(54) Způsob denitrifikace a stabilizace radioaktivních vodných roztoků nitrátů rozkladných izotopů

1

Vynález řeší denitrifikaci a stabilizaci nitrátů radioaktivních kationtů z regenerace vyhořelého jaderného paliva, za vzniku netoxických exhalací a pevného podílu, vhodného ke kontainerizaci nebo k přetavení na relativně stabilní skla.

Při zpracování vyhořelého radioaktivního paliva vzniká vedle regenerovaného uranu a izolovaného plutonia i určité množství odpadních nestabilních izotopů s velmi vysokou radioaktivitou, zpravidla ve vodných roztocích ve formě dusičnanů. Pro většinu těchto izotopů nebylo dosud nalezeno použití a zůstávají obtížným odpadem, který je nutno dlouhodobě sledovat a bránit jeho rozptýlu do životního prostředí. Jde o látky s různým, a to i neobyčejně vysokým poločasem rozpadu a s vysokou radiotoxicitou.

Roztoky radioaktivního odpadu po regeneraci vyhořelého jaderného paliva zkoncentrují se zpravidla zahušťováním v odparkách na roztoky s aktivitou až 40 TBq, případně i na vyšší koncentrace a skladují se ve zvláštních tancích, chlazených vodou. Skladovací tanky jsou z bezpečnostních důvodů ze speciální zvlášť odolné nerez, a stěny jsou dvojité, chráněné ještě další betonovou nádrží. Takovým způsobem je dnes ve světě doposud skladována převážná část radioaktivního odpadu ve formě roztoků. Protože valná část radioaktivity odpadních roztoků z regenerace jaderného paliva má relativně krátký poločas rozpadu, může radioaktivita odpadů poklesnout např. v průběhu 5 roků až o 90 %. Vlivem radiace dochází však i k radiolýze vodného média roztoků a k radiolýze kyseliny dusičné a dusičnanů. Protože kon-

centrace uvolňovaného vodíku musí zůstat pod teplotou vznětu, je nutno aby skladovací nádoby byly promývány proudem vzduchu; v něm odchází i radiolýzou uvolněné nitrozní plyny, které mohou znehodnocovat životní prostředí.

S rozvojem jaderné energetiky je třeba počítat při regeneraci jaderného paliva, které se stává ekonomickou nutností, se značným vzrůstem takových radioaktivních odpadů. To klade neobyčejně vysoké nároky nejen na rozsáhlost prostorů pro zmíněná uložistě, ale problematickou se může stát i bezpečnost širšího ukládání odpadů v kapalně fázi.

Proto přes relativně dobré zkušenosti s dlouhodobým skladováním kapalných odpadů s vysokou radioaktivitou je považován dosavadní způsob skladování pouze za dočasný a perspektiva jaderné energetiky si přímo vynucuje vývoj průmyslových postupů vhodných pro převod kapalného radioaktivního odpadu na chemicky, termicky, radiolyticky i mechanicky stabilní produkty, s nižšími nároky na rozsah potřebných uložistí i bezpečnostních opatření. Vysušením roztoků na pevný podíl je možno zmenšit objem odpadů asi 15 až 25 x. Přitom denitrací je možno odstranit i nebezpečí trvalých exhalací nitrozních plynů, uvolňovaných radiolyticky. Substance zpevněné na formu kalcinátů jsou však stále dispergovatelné do prostředí a relativně snadno rozpustné ve vodě. Při nedostatečné denitraci uvolňují kalcináty s vysokou radioaktivitou radiolýzou nitrozní plyny. Proto v současné době je všude ve světě vyvíjena snaha i kalcináty dále stabilizovat pro skladování v trvalých uložistích.

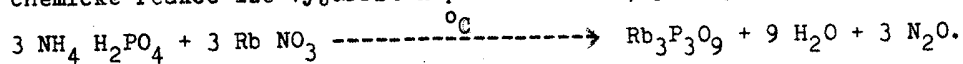
Zpracováním kalcinátů, obsahujících kysličníky izotopů s vysokou radioaktivitou, tavením se sklotvornými látkami jako kysličníkem křemičitým, kysličníkem boritým, kysličníkem titaničitým a s kysličníky alkalických nebo žíravých zemin na 900 až 1200 °C vznikají skla se schopností inkorporovat zmíněné obtížné odpady. Vedle borosilikátových skel ukázala se k fixacím radioaktivních kalcinátů vhodná i skla fosfátová. Borosilikátová skla inkorporují 20 až 30 % odpadních kysličníků, s výjimkou však např. korozních produktů jako kysličníků železa, chromu, molybdenu apod. Naproti tomu fosfátová skla jsou schopna zabudovat i více než dvojnásobek celkového množství kysličníků, kysličníky korozních produktů nevyjímaje. Nevýhodou fosfátových skel je však neobyčejná korozivnost taveniny a tendence k tzv. rozesklení při teplotách okolo 500 °C, tedy o 300 až 400 °C níže než u borosilikátových skel. Rozesklením, respektive krystalizací skla dochází k zvýšení jeho vyuhovatelnosti vodou.

Provozně, spíše však stále v pokusném měřítku, byly zavedeny ojedinělé techniky, vedoucí k denitraci zmíněných odpadů s vysokou radioaktivitou. Prostým odpařením roztoků nitrátů a kalcinací do 200 °C rozkládá se jen část přítomných dusičnanů. Při teplotách okolo 400 °C dochází teprve k rozkladu dusičnanů alkalických kovů, zatímco dusičnany žíravých zemin rozkládají se při 700 až 800 °C. Pyrolytickým rozkladem vzniká vždy vodní pára a nitrozní plyny, při spontánním rozkladu vždy provázené úletem a vznikem aerosolů, které mohou dosahovat i více než 50 hmot. % původní směsi nitrátů. Je snaha vést proto denitraci při nejnižších možných teplotách, a to nejspíše ještě ve fázi vodného roztoku. Taková operace vyžaduje přísady některých redukcujících látek, které svým účinkem mohou snížit rozkladnou teplotu, alespoň pro část úložek roztoku, pod mez 90 °C a mohou i zčásti

omezit tvorbu vyšších kysličníků dusíku na účet netoxického kysličníku dusného. Za takových podmínek lze dobře denitrovat zvláště volnou kyselinu dusičnou a zčásti i dusičnany některých vícemocných kationtů, zatímco dusičnany alkalických kovů a žíravých zemin podléhají při skladování kalcinátu radiolýze, nebo mohou být denitrovány pyrolyticky. Jako redukující přísady byly v praxi aplikovány kyselina mravenčí, formaldehyd, močovina, případně i některé cukry. Exhalace obsahují vždy toxické nitrozní plyny. Patentní spisy s podrobnějším popisem způsobu nebyly k žádnému z postupů nalezeny; jde zcela patrně o dosud utajovanou problematiku.

Nedostatky výše zmíněných postupů, spočívající zejména ve vzniku toxických nitrozních plynů, které je nutno zneškodňovat, včetně úletu a aerosolů, jsou odstraňovány způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v úpravě roztoků radioaktivních dusičnanů ve zředěné kyselině dusičné kyselinou fosforečnou nebo fosforečnanem amonným, načež se upraví pH roztoku amoniakem na pH 5 až 9 a roztok se vysuší a rozcílí při teplotách 300 až 900 °C. Přitom za vzniku netoxických exhalací dochází při dolním tepelném rozmezí ke vzniku práškovitého kalcinátu, zatímco za přítomnosti dostatečného množství alkalií dochází při horním teplotním rozmezí k ztekucení do formy skla.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že zatímco se při známých postupech vychází ze vzniku toxických exhalací některým z dříve zmíněných postupů a soustřeďuje se při denitracích na zneškodňování toxických nitrozních exhalací aplikací vhodných absorpčních médií, podstata způsobu podle vynálezu je založena na pyrolytické degradaci výše uvedených upravených roztoků a jejich převodu na sكهý materiál, aniž by toxické nitrozní exhalace a aerosoly vůbec vznikaly. Místo obecného názvu denitrace je možno probíhající proces označit pojmem denitrifikace, neboť složkami exhalací jsou pouze dusík a zejména kysličník dusný. Probíhající chemické reakce lze vyjádřit např. schématem, platným pro alkalické ionty:



Dosti obdobně probíhá reakce i s meta borátem amonným. Vedlejšími reakcemi vzniká vždy i jistý podíl elementárního dusíku. Reakce je bezpečná i za přítomnosti vyšších podílů dusičnanu amonného v roztocích. Vznik netoxických exhalací je vyznačen totiž primárně vznikem taveniny metafosfátu amonného při 190 °C; tím dojde k obalení částíček pevné směsi, jejíž degradace má zcela klidný a bezpečný průběh.

Postupem podle vynálezu se pracuje obvykle tak, že roztok radioaktivních izotopů jaderného paliva, se smísí nejčastěji se sklotvornou aniontní složkou, nejčastěji s kyselinou fosforečnou nebo boritou a podle potřeby s přísadou alkalií, případně i čerpicích a protipěnicích složek, např. kysličníku arzenitého, antimonitého nebo ceritého, se směs ve vodném prostředí upraví amoniakem na pH 5 až 9. Kapalná směs se potom zpracuje termicky a pyrolyticky např. přímým naváděním do kalcinátoru nebo do fluidního reaktoru nebo do tavicího tyglu, při teplotách 300 až 900 °C, se vznikem práškovitého produktu až skelné taveniny, za vývoje plyných emisí o složení kysličník dusný - dusík.

Postup podle vynálezu je dále ilustrován na příkladech provedení.

202 109

Příklad 1

Roztok vysokoaktivní odpadní vody z regenerace vyhořelého jaderného paliva je simulovaný neaktivním modelovým roztokem; složení roztoku je vyjádřeno v molaritě:

O_3 3 M; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,559 M; NaNO_3 1,69 M; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,045 M; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,052 M; MoO_3 0,117 M; $(\text{NO}_3)_2$ 0,027 M; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,027 M; KNO_3 0,064 M; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,100 M; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,173 M; $(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M; TeO_2 0,012 M; AgNO_3 0,002 M; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,002 M.

Modelový roztok v množství 1000 ml se smísí s 340 ml kyseliny fosforečné (specifická hmotnost je $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$), a směs se potom upraví proudem plynného amoniaku na $\text{pH} = 5,5$. Výsledná směs po rozmíchání se nastříkuje přímo do železné tavné nádoby kruhového průřezu o rozměrech 25 x 200 mm, při teplotě 850°C .

Odcházející exhalát vykazuje proměnlivé složení $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{O} - \text{N}_2$, aniž by však obsahoval toxické nitrozní plyny nebo aerosoly pevného podílu.

Pevný zbytek v tavné nádobě vykazuje po vychladnutí strukturu kompaktního skelného materiálu s šedomodrým odstínem.

Příklad 2

Roztok odpadních vod s vysokou radioaktivitou, simulovaný jednoduchým neaktivním roztokem 70 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ v 50 ml vody s 3 ml HNO_3 (specifická hmotnost je $1,40 \text{ g.cm}^{-3}$), upraví se smícháním s roztokem 12 g NaOH v 50 ml vody; smísením s 18 ml H_3PO_4 (specifická hmotnost je $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$) získá se směs, jejíž pH se upraví amoniakem na hodnotu 9.

Podobným způsobem jako v příkladu 1, avšak při teplotě 300°C , převede se vodná směs do práškovité formy, přičemž se i z větší části degradují obsažené dusičnany. Dalším zahřátím na teplotu 900°C se proces dokončí a práškovitá hmota přejde v taveninu. Získaný skelný materiál vykazuje vyluhovatelnost $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

Celý degradační a stabilizační postup probíhá bez prokazatelného vzniku toxických nitrozních plynů: v exhalátu nebyly doloženy ani kyslíčník dusnatý nebo dusičitý a nebyl zaznamenán vznik aerosolů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob denitrifikace a stabilizace radioaktivních vodných roztoků nitrátů rozkladných izotopů s kyselinou dusičnou, odpadajících z regenerace vyhořelého jaderného paliva, vyznačený tím, že radioaktivní vodný roztok se smísí s fosforečnanem amonným nebo s kyselinou fosforečnou, směs se dále upraví amoniakem na pH 5 až 9 a podrobí se termické degradaci při teplotách 300 až 900°C , načež se výsledná práškovitá směs nebo skelná tavenina zpracuje dále například přímou kontainerizací nebo zalitím do kovové matrice.