



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 128

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 04 82
(21) PV 3097 - 82

(51) Int. Cl. G 21 F 9/04

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 01 85

(75)
Autor vynálezu

KORTUS JOSEF ing. CSc.,
KLIČKA VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob zpracování radioaktivních odpadních vod jaderných
elektráren VVER a zařízení k provádění tohoto způsobu

Vynález se týká způsobu zpracování radioaktivních odpadních vod jaderných elektráren VVER a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Při provozu jaderných elektráren typu VVER vzniká velké množství odpadních vod, které musí být účinně zbaveny všech znečišťujících látek, zvláště pak radioaktivních zářičů. Tohoto cíle se dosahuje zpravidla odpařováním. Čistá oddestilovaná voda se obvykle vrací k opětovnému využití k dekontaminačním i jiným účelům v provozech jaderné elektrárny. V koncentrátu získaném odpařováním jsou kumulovány prakticky veškeré látky suspendované a rozpuštěné, které je nutno v dalších operacích zcela odvodnit, zpevnit a jako radioaktivní koncentrovaný odpad natrvalo bezpečně uložit.

Jestliže provoz elektrárny je zahájen před dořešením koncových operací likvidačního procesu, nezbyvá než shromažďovat odpadní vody předhuštěné na koncentraci jen okolo 100 g/l všech solí, nemá-li nastat vylučování pevné fáze. K tomu účelu musí být elektrárna vybavena velikými nerezovými nádržemi. Teprve po dokončení vývoje a realizaci celé technologické linky může být koncentrát odpařen až do sucha, zpevněn a uložen.

Makrosložky rozpuštěných látek odpadních vod či koncentrátů tvoří především soli kyseliny borité a dusičné, mikrosložky,

korozivní a štěpné produkty jaderných reakcí, hlavně kobalt 60, cesium 137 aj.

Uvedený známý způsob zpracování odpadních vod jaderných elektráren VVER je zatížen velikým množstvím předhuštěných odpadních vod i koncových koncentrátů. Z toho důvodu jsou pořizovací a provozní náklady velmi vysoké.

Největší nákladové položky představují několik set m³ velké nádrže z drahé nerez oceli, objemu zpracovávaných koncentrátů přiměřená množství zpevňovacích přídavných látek, výkonná strojní zařízení, rozměrné manipulační a přepravní prostředky, prostorná úložiště zpevnělých radioaktivních odpadů a přiměřeně vysoké náklady na trvalé obhospodařování těchto úložišť.

Pokusy o zmenšení objemu koncových koncentrátů odpadních vod zvýšením stupně zahuštění vedly k vylučování solí kyseliny borité v obvyklé vícevodé krystalické formě. Takové opatření nebylo možno tedy uplatnit, protože by působilo zarůstání nádrží pevnou fází. Pozdější přečerpávání obsahu nádrží, zejména ztuhlého podílu, by se stalo problematické, a i kdyby se podařilo, vznikly by provozní obtíže, zejména v koncových operacích zpracovatelské linky.

Výše uvedené nedostatky se řeší zpracováním radioaktivních odpadních vod jaderných elektráren VVER podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se mechanických nečistot zbavené radioaktivní odpadní vody odpařováním zahušťují na koncentraci solí nad 100 g/l, poté se ochlazují na teplotu pod 40 °C a po vykrytalování solí kyseliny borité nebo/a solí podvojných či

vícesložkových se tyto od matečného roztoku oddělují filtrací hromadně nebo frakcionovaně a opětovně jako druhotné suroviny využívají buď přímo, nebo se na ně působí kyselinou sírovou či chlorovodíkovou za vzniku roztoku konverzní soli a kyseliny borité, který se odpařováním zahušťuje a poté ochlazuje na teplotu pod 35 °C až do provozně kvantitativního vykrytalování kyseliny borité, jež se od matečného roztoku jako druhotná surovina odděluje filtrací, a veškeré ve zpracovávaných radioaktivních odpadních vodách obsažené radioaktivní zářiče se kumulují v objemově minimalizovaných matečných roztocích, které se čerpají do skladových nádrží nebo/a vedou přímo ke koncové bitumenaci či cementaci.

Podstata zařízení k provádění způsobu dle vynálezu spočívá v tom, že sestává z krystalizační odparky, opatřené ve své horní části potrubím pro odvod odpařené vodní páry do kondenzátoru a potrubním vývodem zahuštěného roztoku do chladicího krystalizátoru, propojeného potrubím pro dopravu krystalické suspenze se zahušťovačem, jež je svou spodní částí připojen k níže umístěné odstředivce, spojené potrubím pro odvod matečného roztoku se souborem bitumenace či cementace, přičemž zahušťovač nebo/a odstředivka jsou pro zpětný tok matečného roztoku spojeny potrubím s krystalizační odparkou nebo/a s chladicím krystalizátorem, přičemž pro případnou dopravu krystalické soli ke konverzi solí kyseliny borité je odstředivka spojena potrubím s reaktorem, propojeným potrubím s krystalizátorem opatřeným vývodem získané krystalické suspenze do separátoru, určeným k rozdělení krystalické suspenze na krystalickou kyselinu boritou a matečný roztok.

Na připojených výkresech jsou znázorněny dva příklady zařízení pro zpracování radioaktivních odpadních vod jaderných elektráren VVER podle vynálezu.

Zařízení znázorněné na obr. 1 sestává z filtru 1 spojeného potrubím s krystalizační odparkou 2, jež je ve své horní části spojena potrubím s kondenzátorem 3 a ve střední části s chladicím krystalizátorem 4, opatřeným nástřikovým čerpadlem 8 a čerpadlem 5 k dopravě krystalické suspenze do zahušťovače 6 připojeného k odstředivce 7. Pro zpětný tok matečného roztoku je zahušťovač 6 spojen potrubím s chladicím krystalizátorem 4, který je opatřen kondenzátorem 9 a vývěvou 10 pro adiabatické chlazení. Odstředivka 7 je potrubním vývodem matečného roztoku spojena jednak se souborem¹⁴ bitumenace či cementace, jednak s krystalizační odparkou 2 nebo/a s chladicím krystalizátorem 4 a dále spojena potrubím pro dopravu krystalické soli ke konverzi solí kyseliny borité s reaktorem 11, který je spojen potrubím s krystalizátorem 12, opatřeným vývodem získané krystalické suspenze do separátoru 13, spojeného potrubím pro odvod matečného roztoku se souborem bitumenace či cementace 14.

Zařízení znázorněné na obr. 2 sestává z filtru 1 spojeného s krystalizační odparkou 2, jež je ve své horní části spojena potrubím s kondenzátorem 3 a ve střední části s chladicím krystalizátorem 4, opatřeným čerpadlem 5 k dopravě krystalické suspenze do zahušťovače 6 připojeného k odstředivce 7. Pro zpětný tok matečného roztoku jsou potrubím propojeny zahušťovač 6 s chladicím krystalizátorem 4 a odstředivka 7 s krystalizátorem 12.

začnící odparkou 2. Pro tok matečného roztoku k likvidaci je odstředivka 7 spojena potrubím se souborem bitumenace či cementace 14.

Příklad 1

Na zařízení znázorněném na obr. 1 je třeba zpracovat za rok 600 m^3 radioaktivních odpadních vod, předhuštěných ve stávajícím souboru zařízení jaderné elektrárny na koncentraci 207 g/l všech solí. To v hmotovém vyjádření představuje 720 t předhuštěných předmětných vod, obsahujících celkem $124,2 \text{ t}$ solí o složení:

tetraboritan sodný	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	...	33,6 t
šťavelan sodný	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	...	8,4 t
dušičnan sodný	NaNO_3	...	66,0 t
uhličitan sodný	Na_2CO_3	...	7,2 t
hydroxid sodný	NaOH	...	<u>9,0 t</u>
		celkem	124,2 t
voda	H_2O	...	595,8 t

Tyto předhuštěné vody se nejprve k odstranění mechanických nečistot filtrují na filtru 1 a pak se zavádějí do krystalizační odparky 2, kde se odpařováním zahušťují až na mez nasycení čili do počátku vysolování krystalické fáze. Poté se nasycený roztok přepustí nebo přečerpá čerpadlem 8 do chladicího krystalizátoru 4, kde se adiabaticky ochladí na teplotu 20 až $10 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž z něho vykrystaluje radioaktivity prostý borax. Vzniklá krystalická suspenze se čerpadlem 5 dopravuje

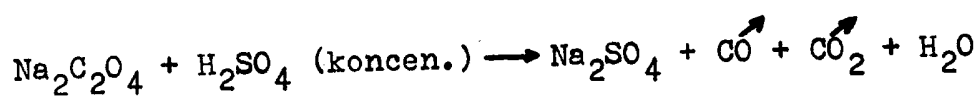
do zahušťovače 6, v němž se obsah pevné fáze v suspenzi zvýší na 50 až 80 % hm. k zajištění účinné separace na dalším zařízení. Matečný roztok ze zahušťovače 6 se vrací do chladicího krystalizátoru 4 a zahuštěná suspenze se na odstředivce 7 dělí za promývání krystalů vodou na borax k dalšímu zpracování a matečný roztok, který se vrací do krystalizační odparky 2 nebo chladicího krystalizátoru 4. Popsaný způsob zpracování se s výhodou vysoké výtěžnosti boraxu uskutečňuje kontinuálně s průběžným vrácením matečného roztoku z odstředivky 7 do krystalizační odparky 2 nebo/a chladicího krystalizátoru 4 nebo/a přečerpáváním roztoku z chladicího krystalizátoru 4 do krystalizační odparky 2 až do vykrytalování 51 t boraxu, který se na odstředivce 7 oddělí od matečného roztoku a dopravuje k opakovanému využití či dalšímu zpracování. Oddělený matečný roztok se popsáním způsobem odpařuje, chladí a krystaluje dále za vylučování tetraboritanu sodného a šťavelanu sodného ve formě vícevodé podvojně soli, která se vytěží v množství 14,5 t oddělením od matečného roztoku za promývání vodou na odstředivce 7. Podvojná sůl po kontrole na stopovou radioaktivitu se expeduje externímu výrobcí pracích prostředků. Radioaktivní zářiče se v průběhu zpracovatelského procesu kvantitativně zkoncentrují v minimalizovaném objemu konečného matečného roztoku, který obsahuje:

tetraboritan sodný	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	...	1,9 t
šťavelan sodný	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	...	2,5 t
duičňan sodný	NaNO_3	...	66,0 t
uhličitan sodný	Na_2CO_3	...	7,2 t
hydroxid sodný	NaOH	...	9,0 t

volná voda	H ₂ O	...	<u>97,4 t</u>
		celkem	184 t,
a jehož objem činí		...	120 m ³ .

V průběhu zpracování 720 t předhuštěných radioaktivních vod dle vynálezu bylo tedy získáno 51 t + 14,5 t = 65,5 t druhotných surovin a 470,5 t čisté destilované vody k opakovanému použití v jaderné elektrárně. Touto hospodárnou cestou bylo dosaženo hlavního cíle způsobu dle vynálezu, tj. minimalizace množství koncových radioaktivních koncentrátů, vyjádřené snížením hmotnosti na 26 %, respektive zmenšením objemu na 20 % v porovnání s dosavadním zpracovatelským postupem.

V první fázi zpracovatelského procesu vykrytalovaných 51 t boraxu, případně i s příměsí podvojně soli, je možno s výhodou zpracovat dále v reaktorech 11 konverzí pomocí kyseliny sírové na koncentrovaný roztok kyseliny borité a síranu sodného podle reakcí:



Konverzní roztok se zahušťuje odpařováním v krystalizátoru 12 s následným ochlazením v témže aparátě na teplotu 35 °C. Tím se dosáhne provozně kvantitativního vykrytalování kyseliny borité, která se od matečného roztoku oddělí na separátoru 13, případně odstředivce 7, a vrací se k opětovnému využití v provozních uzlech reaktoru jaderné elektrárny. Matečný roztok

s koncentrací 6,5% hm. rovnovážnou koncentrací kyseliny borité a 33 % hm. síranu sodného se využije v chemickém hospodářství jaderné elektrárny nebo se kanalizuje s ohledem na malé množství.

Příklad 2

Zjednodušená alternativa konkrétního provedení vynálezu je na obr. 2. V prvním příkladu volených 600 m³ za rok radioaktivních odpadních vod předhuštěných na koncentraci 207 g/l solí téhož chemického složení jako v příkladu 1 se po filtraci na filtru 1 kontinuálně zahušťuje na krystalizační odparce 2 a následně chladí v chladicím krystalizátoru 4 až do provozně kvantitativního vykrystalování boraxu, tzn. do počátku krystalizace podvojných či vícesložkových solí. Vykrystalovaná pevná fáze v množství 51 t se za promývání vodou od matečného roztoku odděluje na odstředivce 7 a dopravuje k dalšímu zpracování konverzí na kyselinu boritou nebo/a uplatňuje přímo jako druhotná surovina v jiných průmyslových odvětvích. V průběhu procesu se ze zpracovávaných vod odpaří 430 t čisté destilované vody k opětovnému využití v jaderné elektrárně. Separací borité soli a odpařením vody se zmenší hmotnost koncových radioaktivních koncentrátů čerpaných k bitumenaci či cementaci a přípravě k uložení na 33 % a objem na 26 % výchozích hodnot.

Z uvedených příkladů konkrétního provedení plynou velké ekonomické přínosy způsobu dle vynálezu v oblasti pořizovacích i provozních nákladů odpadního hospodářství jaderné elektrárny.

U skladovacích nádrží předhuštěných radioaktivních odpadních vod činí úspora na investičních nákladech v prvním případě 80 % a v druhém případě 74 %, což představuje snížení investičních nákladů na $1/5$ či $1/4$ dosavadní hodnoty. Další velké úspory se týkají zpevňování koncentráту a návazných operací až po dopravu odpadů na úložiště a úložiště samé, u nichž rozhodující položky jsou téměř nebo zcela úměrné objemu či hmotnosti koncového koncentráту radioaktivních odpadních vod.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

227 128

1. Způsob zpracování radioaktivních odpadních vod jaderných elektráren VVER, spočívající v jejich zahušťování odpařováním a následné bitumenizaci či cementaci, vyznačený tím, že se mechanických nečistot zbavené radioaktivní odpadní vody odpařováním zahušťují na koncentraci solí nad 100 g/l, poté se ochlazují na teplotu pod 40 °C a po vykryсталování solí kyseliny borité nebo/a solí podvojných či vícesložkových se tyto od matečného roztoku oddělují filtrací hromadně nebo frakcionovaně a opětovně jako druhotné suroviny využívají buď přímo, nebo se na ně působí kyselinou sírovou či chlorovodíkovou za vzniku roztoku konverzní soli a kyseliny borité, který se odpařováním zahušťuje a poté ochlazuje na teplotu pod 35 °C až do provozně kvantitativního vykryсталování kyseliny borité, jež se od matečného roztoku jako druhotná surovina odděluje filtrací, a veškeré ve zpracovávaných radioaktivních odpadních vodách obsažené radioaktivní zářiče se kumulují v objemově minimalizovaných matečných roztocích, které se čerpají do skladovacích nádrží nebo/a vedou přímo ke koncové bitumenaci či cementaci.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající ze souboru koncentračního a souboru bitumenačního či cementačního, vyznačené tím, že sestává z krystalizační odparky (2), opatřené ve své horní části potrubím pro odvod odpařené vodní páry do kondenzátoru (3) a potrubním vývodem zahuštěného roztoku do chladicího krystalizátoru (4), propojeného potrubím pro dopravu krystalické suspenze se zahušťovačem (6), jež je svou

spodní částí připojen k níže umístěné odstředivce (7), spojené potrubím pro odvod matečného roztoku se souborem ⁽¹⁴⁾ bitumenace či cementace, přičemž zahušťovač (6) nebo/a odstředivka (7) jsou pro zpětný tok matečného roztoku spojeny potrubím s krystalizační odparkou (2) nebo/a s chladicím krystalizátorem (4).

3. Zařízení podle bodu 2, vyznačené tím, že odstředivka (7) je pro dopravu krystalické soli ke konverzi solí kyseliny borité spojena potrubím s reaktorem (11), propojeným potrubím s krystalizátorem (12), který je potrubím spojen se separátorem (13), určeným k rozdělení krystalické suspenze na krystalickou kyselinu boritou a matečný roztok.

