



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210 438

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 12 79
(21) PV 8359-79

(51) Int. Cl.³ G 21 F 9/16

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 01 1 82

(75)

Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV, PRAHA

PECÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob denitrifikace, solidifikace a fixace radioaktivních roztoků nebo suspenzí

Způsob je určen pro zpracování radioaktivních roztoků obsahujících nitráty, jež odpadají při provozování jaderných reaktorů. Účelem vynálezu je omezení toxických nitrozních exhalací při objemové redukci a stabilizaci těchto odpadů do formy určené pro trvalé uložení. Toho se dosahuje tím, že směsné odpadní roztoky obsahující dusičnany, se smísí při hodnotách pH 6 až 9 se síranem amonným, roztok se zkoncentruje a denitrifikuje při teplotách 100 až 300 °C a přidavkem hydroxidu vápenatého se pak zbylá směs zpevní.

Vynález se týká způsobu denitrifikace, solidifikace a fixace radioaktivních roztoků nebo suspenzí, obsahujících směsi nitrátů a dalších solí štěpných kationtů s produkty koroze, jež resultují s nízkou nebo střední radioaktivitou z provozů jaderných reaktorů.

Udržení jaderného reaktoru ve vyhovujícím provozu vyžaduje zcela přesný pracovní režim, při kterém resultuje celá řada jaderného odpadu s různou charakteristikou radioaktivity. Podle Mezinárodní agentury pro atomovou energii (AAAE) byly podle radioaktivity rozděleny tyto odpady do pěti kategorií:

	s aktivitou
1. Nízko aktivní odpad	37 kBq/m ³
2.	37 kBq až 37 MBq/m ³
3. Středně aktivní odpad	37 MBq až 3,7 GBq/m ³
4.	3,7 GBq až 370 TBq/m ³
5. Vysoko aktivní odpad	370 TBq/m ³

V jaderném reaktoru vzniká štěpným procesem tepelná energie, jež přestupuje na vhodné chladicí médium a je přeměňována na elektřinu. Při tomto procesu jsou konstrukční materiály namáhány tepelně i neutronovým zářením a dochází k postupnému obohacování aktivních částic chladicího média; rovněž přechází i nepatrná množství štěpných produktů i póry palivových článků do chladicího kruhu.

Aby se zabránilo kontaminaci chladicího média nad dovolenou hodnotu, zařazují se bezprostředně do chladicího okruhu iontové filtry a tím se blokuje nebezpečí zamořování životního prostředí. Po určitém čase se ionexy nasatí a je nutno je regenerovat a vyčistit od aktivních korozních i štěpných produktů. Vzniká při tom kapalný efluent, který právě představuje hlavní zdroj nízko a středně aktivních odpadů z jaderných elektráren a jehož hlavní solnou složkou bývá nitrátový aniont. Nízko a středně aktivní odpady vznikají v jaderných elektrárnách dále i při odmořování a čištění budov i částí zařízení, při opravách zařízení nebo při jejich doplňování, při skladování vyhořelých nebo částečně vyhořelých palivových článků v skladovacích bazénech, při filtraci nebo absorpci exhalací z prostor, kde se pracuje s radioaktivními materiály, zvláště z laboratoří nebo pracovišť, kde se např. čistí zamořené pracovní oděvy atd.

Vysokoaktivní odpad vzniká naproti tomu výhradně jen v provozech, kde se regeneruje již vyhořelé jaderné palivo za vzniku uranu a plutonia. Zde odpadající velmi vysoké aktivity, jež jsou zvláště problematické, vyžadují pro trvalá úložiště nutně inkorporaci do mechanicky, chemicky, termicky i radiologicky stabilních materiálů, jako např. inkorporace do skelných tavenin, např. podle čs. autorského osvědčení č. 202109 a autorského osvědčení č. 202611.

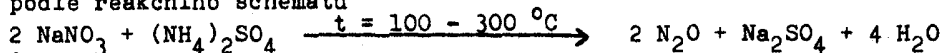
I když vysokoaktivní roztoky odpařených štěpných produktů představují více než 99,9 % všech odpadajících radionuklidů, jejich podíl leží pod hranicí 1 % celkového objemu odpadu. Největších objemů dosahují však nízko a středně radioaktivní roztoky pocházející jednak z pomocných operací regenerace palivových článků a z provozu jaderných elektráren zvláště. Tyto odpady ve formě kalů, koncentrátů a ionexů musí být pro konečné úložiště převedeny do stabilizovaného produktu. Od použitých fixativ se vyžaduje v první řadě vytvoření homogenních, pevných a nelehko dispergovatelných produktů, jež neobsahují volnou vodu a v nichž jsou radionuklidy pevně vyvázané. Pokud jde o nízko a středně aktivní odpady, nejsou na ně kladena přísná hlediska termostability a stability proti záření, tak jako u vysokoaktivního odpadu.

Při solidifikaci a fixaci nízko a středně radioaktivních odpadů uplatňuje se v současné době několik různých technik. Nejjednodušším používaným postupem je zvláště fixace středně nebo nízko aktivních zbytků po dekontaminaci vody jejich smísením s cementem nebo jinými silikáty, např. podle US patentu 3,837, 872 nebo US patentu 3,893,686 nebo podle angl. patentu 1,485,625. Postup vede však v silikátové verzi vždy přibližně k zdvojnásobení objemu radioaktivních zbytků a vznikají produkty, jež nejsou dosti odolné proti vodě a zvláště proti solným roztokům.

Podobnými nesnázemi je zatížen, jinak relativně nenáročný a široce použitelný proces, fixace pomocí vápna a např. popílku, tak jak ho uvádí např. US patent 3,785,840. Obě zmíněné nesnáze odstraňuje však velmi často používaná inkorporace koncentrátů do bitumenu, např. tak jak to popisuje NSR zveř. přihláška patentu 2,784,098 podle které se zahuštěný odpad zgranuluje nebo ztabletuje a zalije se bitumenem nebo jinou termoplastickou hmotou. Přitom se odpaří všechna voda a zbytky solí se zcela obalí bitumenem. Produkt se ještě za horka plní do sudů a za chlazení ponechá ztuhnout. Bitumenizované produkty mají, podle obsahu solí v koncentráte, vždy jen asi 1/3 až 1/6 objemu, ve srovnání s ekvivalentními cementovými bloky. Rovněž jejich vyluhovatelnost je asi 10 až 100krát nižší než u silikátových bloků. Při tom, např. obsah nitrátů neruší zde možnosti inkorporace, avšak je třeba se vždy vyvarovat obsahů lehce rozložitelných substancí. Obdobných vlastností může být dosaženo u produktů, jejichž pevná radioaktivní fáze se zalije organickými polymery, postupem např. podle NSR zveřejněné patentní přihlášky 2,851,888. Obecně je možno pevné odpady zabezpečit ještě enkapsulační technikou, jež předpokládá neprodyšné uzavření kteréhokoliv z uvedených produktů, případně i pouhého solidifikovaného produktu do korozí vzdorné nádoby.

Podstatou vynálezu je způsob denitrifikace, solidifikace a fixace radioaktivních roztoků nebo suspenzí, obsahujících směsi nitrátů a dalších solí štěpných kationtů s produkty koroze, jež rezultují s nízkou nebo střední radioaktivitou z provozů jaderných reaktorů, a spočívá v tom, že odpadní směsné roztoky, obsahující dusičnan sodný v koncentraci odpovídající polovině veškeré rozpuštěné hmoty, se při hodnotě pH 6 až 9 smísí se síranem amonným v množství ekvivalentním dusičnanovému aniontu, načež se roztok zkoncentruje a denitrifikuje konverzí při teplotách 100 až 300 °C a při dosažení koncentrací 38 až 25 % hmot. síranu sodného, se směs při teplotách 30 až 120 °C smísí se stechiometrickým množstvím hydroxidu vápenatého na obsah síranů, načež se postupně tuhne směs plní známým způsobem do nekorozičních nádob, jež se případně enkapsulují a skladují v úložištích.

Způsob podle vynálezu využívá tepelné konverze dusičnanu sodného se síranem amonným nebo s kyselým síranem amonným a následující, zcela bezpečné degradace na kysličník dusný, podle reakčního schématu



Tím je možno relativně snadno rozložit např. přítomné dusičnany alkalických nebo žíravých zemin, jinak jen obtížně za vysokých teplot denitrovatelné za vzniku nitrozních emisí. Způsobem podle vynálezu nevznikají však toxické nitrozní emise, ale jen nejedovatý kysličník dusný; vzniklý pevný odpad může mít sypký charakter a může být fixován do cementu nebo bitumenu. S výhodou však lze v jistých mezích koncentrace síranu sodného, fixovat pevný odpad v sádrové matrici, neboť lze využít konverzního vzniku sádry, tj. vzniku $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ a její hydratace na pevný fixativ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Tak např. při koncentraci síranu sodného 38 - 25 % hmot. a teplotách 30 až 120 °C vznikají ve vodném prostředí smísením s hydroxidem vápenatým tak příznivé okolnosti, že konverzí vzniklý síran vápenatý, ve směsi zvláště s hydroxidem sodným i jinými přímíšeninami, nejčastěji boritany a sloučeninami korozních produktů, např. chromany, dostává charakter dobře tuhne směsi, jež vyhovuje požadavkům pro nízko- a středně radioaktivní fixované odpady, v obalech vhodných pro úložiště.

Výhodou postupu podle vynálezu je zvláště to, že směs při zahušťování a solidifikaci poskytují obecně produkty, jež se nenapékají a netvoří eutektické taveniny, odpadá jakákoliv manipulace se suchými a prašnými produkty, jež jsou největším zdrojem kontaminace životního prostředí radioaktivitou a teplota zpracování směsí nepřesahuje zpravidla v průměru 250 °C; potřebná přísada k produktu je přidávána jen v minimálním nutném poměru, takže snížení objemu hmoty při solidifikaci se vyznačuje mimořádně vysokým redukčním faktorem; proces lze provádět v běžných, zcela konvenčních zařízeních z obyčejného materiálu a při tom konečný produkt má charakter vyhovující požadavkům pro speciální úložiště.

Vynález ilustrují dále uvedené příklady, jež však předmět vynálezu nevyčerpávají a jejich obměnou, přizpůsobením nebo kombinacemi lze výhody předmětu vynálezu rovněž dobře uplatnit.

Příklad 1

Modelový roztok středně aktivního vodného odpadu z jaderné elektrárny o složení 220 g NaNO_3 , 28 g Na_2CrO_4 , 56 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 25 g Na_2CO_3 , 31 g NaOH , organické látky (kyselina šťavelová) 40 g v 1000 cm^3 vody; množství nerozpuštěných látek 5 - 10 g, celková koncentrace roztoku 40 % hmot., pH roztoku 9.

250 ml uvedeného roztoku smíseno s 58,3 g síranu amonného a roztok byl odpařen při teplotách 100 až 300 $^\circ\text{C}$, čímž z původní sušiny 100 g + 58,3 g bylo získáno celkem 92,7 g. Ve výstupním materiálu tmavě modrého zbarvení (redukovaná forma Cr^{+++}) nebyla indikována ani přítomnost dusičnanů, ani dusitanů nebo amoniaku. Směs přelita suspenzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vzniklou smísením 17,5 g CaO s 88 cm^3 H_2O a při 30 $^\circ\text{C}$ tuhnoucí směs o objemu 51 cm^3 , tj. s obj. redukčním faktorem 1/5, ponechána volně ztuhnout v polyetylenové nádobě a zakapslována přitavením polyetylenového víka.

Příklad 2

Obdobným způsobem byl stejný roztok podle příkladu 1 zpracován, jestliže pH roztoku bylo 6. Směs byla zkoncentrována se stejným poměrem síranu amonného a denitrifikována při teplotě 100 $^\circ\text{C}$.

Nato směs zahřátá na 120 $^\circ\text{C}$ a za přísady $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vzniklého smísením 17,5 g CaO se 163 cm^3 H_2O , ponechána tuhnout.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob denitrifikace, solidifikace a fixace radioaktivních roztoků nebo suspenzí, obsahujících směsi nitrátů a dalších solí štěpných kationtů s produkty koroze, jež resultují s nízkou nebo střední radioaktivitou z provozů jaderných reaktorů, vyznačený tím, že

odpadní směsné roztoky, obsahující dusičnan sodný v koncentraci odpovídající polovině veškeré rozpuštěné hmoty, se při hodnotě pH 6 až 9 smísí se síranem amonným v ekvivalentním poměru k přítomnému dusičnanu, načež se roztok zkoncentruje a denitrifikuje zahřátím na teploty 100 až 300 $^\circ\text{C}$ a při dosažení koncentrací 38 až 25 % hmot. síranu sodného se směs při teplotách 30 až 120 $^\circ\text{C}$ zpevní přidávkem hydroxidu vápenatého v množství odpovídajícím stechiometrii síranů, přítomných ve směsi.