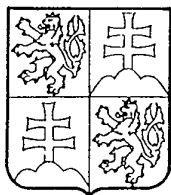


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 452

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
G 21 F 9/04

(21) PV 3646-B5.G
(22) Přihlášeno 21 05 85
(30) Právo přednosti 21 05 84 HU (1947/84)

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 30 09 92

(72) Autor vynálezu

DROZDA TAMÁS dr., BÁLINI TIBOR dr.,
KRISTÓF MIHÁLY dr., MÓZES GYULA dr., VESZPRÉM,
TILKY PÉTER, SIMON GYULA,
VISZLAY JÓZSEF, PAKS (HU)

(73) Majitel patentu

MAGYAR ÁSVÁNYOLAJ ÉS FÖLDGÁZ KISÉRLETI
INTÉZET, VESZPRÉM (HU)

(54)

Způsob koncentrování radioaktivního odpadního
roztoku z jaderných elektráren

(57) Způsob koncentrování radioaktivního odpadního roztoku z jaderných elektráren na koncentrát s vysokým obsahem soli a stálým při teplotě alespoň 20 °C. Odpadní roztok po eliminaci znečišťujících látek mezi jiným kyseliny šťavelové a/nebo šťavelanů, kyseliny citronové a/nebo citranů, kyseliny vinné a/nebo vinanů a manganistanů, obsahující anorganické soli a hlavně kyselinu boritou a/nebo boritany, kyselinou dusičnou a/nebo dusičnany, alkalické hydroxidy, zvláště hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný se v závislosti na složení roztoku zpracovává hydroxidem sodným a/nebo hydroxidem draselným nebo silnou minerální kyselinou, s výhodou kyselinou dusičnou k nastavení molárního poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité na 0,8 až 1,5, s výhodou na 1,0, přičemž se dbá toho, aby koncentrace dusičnanu draselného, vzniklého reakcí kyseliny se zásadou, nepřekročila 220 g/dm³, načež se chemicky zpracovaný roztok odpaří na koncentraci soli 310 až 900 g/dm³ v závislosti na složení výchozího roztoku. Koncentrát je stálý při teplotě alespoň 20 °C a je vhodný pro jedno- roční skladování a/nebo pro přímé zapouštění.

Vynález se týká způsobu chemického zpracování radioaktivních odpadních roztoků nukleárních elektráren a způsobu přípravy koncentrátů z těchto roztoků.

Ze stavu techniky, z japonské zveřejněné přihlášky vynálezu č. 80-34 397, je znám způsob, podle kterého se odpadní roztok, obsahující kyselinu boritou, odpaří k suchu před solidifikací. Avšak ve většině atomových elektráren se z nejrůznějších důvodů, jako například pro předcházení vzniku radioaktivních prachů nebo prášků a rozprašování používá "vlhkého" způsobu, to znamená, že se dává přednost práci s roztoky.

Podle způsobu, popsaného v patentovém spise SSSR č. 654010 se nastavuje hodnota pH odpadního roztoku obsahujícího kyselinu boritou a/nebo boritany na 3,5 až 4,0 použitím kyseliny dusičné a pak se koncentrace soli získaného roztoku zvyšuje na 130 až 150 g/dm³. Způsob podle tohoto vynálezu je mnohem výhodnější než způsob podle patentového spisu SSSR č. 654010 částečně z hlediska koroze, protože se používá alkalického prostředí a při způsobu podle vynálezu je tedy zařízení vystaveno korozi v menší míře, částečně proto, že koncentrát odpadního roztoku, získaný způsobem podle vynálezu, obsahuje 310 až 900 g/dm³ soli, což je mnohem více než podle shora uvedeného patentového spisu SSSR.

V maďarské přihlášce vynálezu 1876/82 se popisuje způsob vhodný pro zpracování odpadních roztoků obsahujících draselné ionty v koncentraci pod 10⁻² mol/dm³ a kyselinu boritou a/nebo boritany. Dosažená maximální koncentrace soli je 150 g/dm³. Při způsobu podle tohoto vynálezu však neexistuje žádné omezení koncentrace draselných iontů, a proto i v roztocích o koncentraci draselných iontů vyšší než 10⁻² mol/dm³ se může koncentrace soli zvýšit na 310 až 900 g/dm³.

Většina nukleárních elektráren skladuje odpadní roztoky až do ukončení rozpadu isotopů s krátkým poločasem a až do konečného zpracování. Se zřetelem na specifické náklady na skladování je mnohem výhodnější skladovat odpadní radioaktivní roztoky v koncentrovanější formě, než ve které se získají. Koncentrováním roztoků s nízkou aktivitou se má získat koncentrovanější roztok, jelikož skladovací kapacita nukleárních elektráren je omezená a protože v takovém případě jsou specifické náklady na solidifikaci nebo na spalování také menší. Při zvyšování koncentrace se však nesmí překročit rovnovážné koncentrace, definované rozpustností složek, protože po přesycení roztoků dochází k vysrážení krystalů, což může vyřadit z funkce zařízení používané pro koncentrování odpadního roztoku nebo působit potíže při čerpání a při skladování.

Především se vynález týká způsobu přípravy koncentráту z odpadních roztoků získaných po eliminaci znečišťujících látek, zahrnujících kromě jiných látek kyselinu šťavelovou a/nebo šťavelany, kyselinu citronovou a/nebo citrany, kyselinu vinnou a/nebo vinany a manganistany, přičemž roztok sestává z anorganických solí, hlavně z kyseliny borité a/nebo z boritanů, z kyseliny dusičné a/nebo z dusičnanů, z hydroxidu sodného a/nebo z hydroxidu draselného.

V závislosti na složení roztoku se do roztoku přidává hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný nebo silná minerální kyselina, vhodně kyselina dusičná k nastavení molárního poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité na 0,8 až 1,5, s výhodou na 1,0, přičemž koncentrace dusičnanu draselného, vytvořeného při reakci kyseliny a zásady nemá překročit 220 g/dm³, načež se chemicky upravený roztok odpaří až na koncentraci soli 310 až 900 g/dm³ v závislosti na složení výchozího odpadního roztoku. V důsledku chemického zpracování nedochází ani k pění ani k vysrážení krystalů při odpařování, přičemž z koncentráту, připraveného způsobem podle vynálezu, se nevylučují žádné krystaly a/nebo pevný materiál při jeho skladování při alespoň 20 °C.

Hlavní přednosti způsobu podle vynálezu jsou následující: Molární poměr alkalického hydroxidu ke kyselině borité v radioaktivním odpadním roztoku z jaderné elektrárny, získaném odstraněním nečistot, mezi jinými kyseliny šťavelové a/nebo šťavelanů, kyseliny citronové a/nebo citranů, kyseliny vinné a/nebo vinanů a manganistanů nebo v odpadním roztoku,

který je od začátku prost znečišťujících látek a sestává z anorganických solí, hlavně z kyseliny borité a/nebo boritanů, z kyseliny dusičné a/nebo z dusičnanů a z hydroxidu sodného nebo z hydroxidu draselného, se upraví přidáním alkalického hydroxidu, s výhodou hydroxidu sodného a/nebo draselného, nebo pokud je roztok více alkalický, než je žádoucí, přidáním silné minerální kyseliny, s výhodou kyseliny dusičné na $0,8 \leq$ alkalický hydroxid/kyselina boritá $\leq 1,5$, s výhodou na 1.0, přičemž se dbá toho, aby v koncentrátu obsahujícím 310 až 900 g/dm³ soli, připraveném z tohoto roztoku, s výhodou odpařením, koncentrace dusičnanu draselného, vytvořeného při reakci kyseliny se zásadou, nepřekročila 220 g/dm³, aby se tedy v roztocích obsahujících draslík nastavoval poměr alkalického hydroxidu přidáním hydroxidu sodného. Odstraňování znečišťujících látek se provádí způsobem podle maďarského patentového spisu č. 1876/82. Po eliminaci znečišťujících látek se nastavuje molární poměr alkalického hydroxidu ke kyselině borité buď v odpadním roztoku, který se má koncentrovat před jeho koncentrací nebo v průběhu koncentrování, přičemž se koncentrování provádí s výhodou odpařením, v odparce za kontinuální úpravy molárního poměru alkalického hydroxidu a za přípravy stálého koncentrátu obsahujícího 310 až 900 g/dm³ solí.

Důsledkem chemického zpracování, totiž odstranění nečistot a nastavení molárního poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité, nedochází k žádnému vylučování krystalů a/nebo pevných látek v průběhu skladování při teplotě 20 °C, to znamená, že je možné připravit stálý koncentrát s obsahem soli 310 až 900 g/dm³ v závislosti na složení výchozího roztoku.

Rozpustnost kyseliny borité ve vodě a ve vodě obsahující rozpuštěné neutrální soli, například dusičnan sodný, je 48 g/dm³, rozpustnost alkalických boritanů, jako boritanu sodného nebo boritanu draselného v roztoku je však při definovaném poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité, vyjádřená pro boritou kyselinu 340 g/dm³ při teplotě 20 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že nevyžaduje žádného speciálního zařízení, že se tedy může provádět v již stávajících zařízeních pro úpravu vody a pro skladování roztoků a vhodným chemickým zpracováním se získají toliko koncentráty s koncentrací soli 310 až 900 g/dm³, které se mohou zapouštět a/nebo zacementovávat bez odpařování po pravidelném jednoletém skladování. Tak se může vypouštět jeden stupeň technologický, totiž odpařování před zacementováním a zároveň se mohou skladovat větší množství odpadního roztoku ve formě koncentrátu při dané skladovací kapacitě.

Příklad 1

Složení odpadního roztoku, považovaného jako srovnávací roztok, vypočteno na základě technologického popisu jaderné elektrárny, je charakterizováno bez specifikace radioaktivních prvků a jejich aktivity takto:

	g/dm ³
šťavelan vyjádřený jako šťavelová kyselina	1,80
boritan vyjádřený jako boritá kyselina	8,04
dusičnan sodný	13,60
manganistan draselný	0,32
hydroxid sodný	0,80
hydroxid draselný	0,06

Způsobem, popsaným v maďarské přihlášce vynálezu č. 1876/82 se ze srovnávacího roztoku nejdříve odstraní nečistoty a pak po nastavení molárního poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité na 1 : 1 se odpařením připraví koncentrát s obsahem soli 850 g/dm³.

Při způsobu podle vynálezu se přidá 2,7 ml kyseliny dusičné o hmotnostní koncentraci 65 % a 0,95 g manganistanu draselného na každý litr srovnávacího roztoku a pak se roztokem po dobu jedné hodiny nechává probublávat vzduch. Pak se na každý litr roztoku přidá 5,20 g hydroxidu sodného, roztok se zfiltruje a filtrát se odpaří až do dosažení koncentrace soli 850 g/dm³. V průběhu následného skladování při teplotě alespoň 20 °C nedochází k vysrážení žádných krystalů a/nebo pevných látek.

Srovnávací příklad:

Stejný srovnávací roztok se zpracuje způsobem podle maďarské přihlášky vynálezu č. 1876/82. Do každého litru roztoku se přidají 2,7 ml kyseliny dusičné o hmotnostní koncentraci 65 % a 0,85 g manganistanu draselného a pak se roztokem probublává vzduch po dobu jedné hodiny. Pak se přidá 0,23 g hydroxidu sodného na každý litr roztoku a roztok se zfiltruje. Odpařováním roztoku se může připravit koncentrát s obsahem soli toliko maximálně 150 g/dm³, jelikož při vyšší koncentraci se nelze vyhnout vysrážení krystalů a/nebo pevné látky při skladování při teplotě alespoň 20 °C.

Příklad 2

Složení radioaktivního odpadního roztoku z provozu jaderné elektrárny, bez specifikace radioaktivních prvků a jejich aktivity, je následující:

	g/dm ³
kyselina boritá	1,7
dusičnan sodný	0,8

Při způsobu podle vynálezu se přidá 1,10 g hydroxidu sodného na každý litr odpadního roztoku a odpařením se připraví koncentrát s obsahem soli 715 g/dm³. Při skladování tohoto koncentráту při teplotě alespoň 20 °C nedochází k žádnému vylučování krystalů a/nebo pevných látek.

Srovnávací příklad:

Stejný roztok se zpracuje způsobem podle maďarské přihlášky vynálezu č. 1876/82: Do každého litru roztoku se přidá 0,23 g hydroxidu sodného. Z roztoku se může připravit koncentrát obsahující po odpaření maximálně 240 g/dm³ soli, aby při skladování při teplotě alespoň 20 °C nedocházelo k žádnému vylučování krystalů a/nebo pevné látky.

Příklad 3

Složení radioaktivního odpadního roztoku z pracující jaderné elektrárny, bez specifikace radioaktivních prvků a jejich aktivity, je následující:

	g/dm ³
kyselina boritá	1,46
dusičnan sodný	0,16
dusičnan draselný	1,95
kyselina dusičná	1,33

Dopadní roztok se v jaderné elektrárně zpracovává způsobem podle vynálezu. Hydroxidu sodného se přidává 1,8 kg/m³ odpadního roztoku a následným odpařením se získá stálý koncentrát obsahující soli 530 g/dm³. Nedochází k žádnému vysrážení krystalů a/nebo pevné látky v odparce nebo při skladování při teplotě alespoň 20 °C.

Srovnávací příklad:

Podle reglementů jaderných elektráren se ze stejného odpadního roztoku připraví toliko koncentrát s koncentrací soli 60 až 80 g/dm³.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob koncentrování radioaktivního odpadu roztoku z jaderných elektráren, vyznačený tím, že se do odpadního roztoku, získaného odstraněním znečišťujících látek, mezi jiným kyseliny šťavelové a/nebo šťavelanů, kyseliny citronové a/nebo citranů, kyseliny vinné a/nebo vinanů a manganistanu draselného, a obsahujícího anorganické soli a hlavně kyselinu

boritou a/nebo boritany, kyselinu dusičnou a/nebo dusičnany a alkalické hydroxidy, zvláště hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný, v závislosti na složení roztoku, přidává hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný nebo silná minerální kyselina, s výhodou kyselina dusičná za nastavení molárního poměru alkalického hydroxidu ke kyselině borité 0,8 až 1,5 s výhodou 1,0, za zvýšení rozpustnosti kyseliny borité a/nebo boritanů, vyjádřeno jakožto ekvivalent kyseliny borité na 340 g/dm^3 a chemicky upravený odpadní roztok se koncentruje, s výhodou odpařením, na koncentraci soli 310 až 900 g/dm^3 za získání roztoku stálého při odpařovací teplotě a při teplotě skladování alespoň 20°C .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z odpadního roztoku nejdříve odstraní znečišťující látky, pak se molární poměr alkalického hydroxidu ke kyselině borité upravuje přidáním kyseliny dusičné nebo hydroxidu sodného a/nebo hydroxidu draselného do roztoku v takovém množství, aby koncentrace dusičnanu draselného, vytvořeného reakcí kyseliny a zásady, byla v konečném koncentrovaném roztoku maximálně 220 g/dm^3 .

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se molární poměr alkalického hydroxidu ke kyselině borité nastavuje v odpadním roztoku před odpařováním a/nebo v průběhu odpařování.