



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211181

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
G 21 F 9/34

(22) Přihlášeno 03 06 80
(21) (PV 3896-80)

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu

PECÁK VÁCLAV ing. CSc., MATOUŠ VÁCLAV, PRAHA

(54) Způsob vodovzdorné impregnace zpevněných odpadů

Vynález o názvu Způsob vodovzdorné impregnace zpevněných odpadů, řeší, povrchovou ochranu chemických odpadů, určených pro uložení, zvláště pak těchto odpadů s radioaktivním charakterem, vykazujících nízkou až střední aktivitu a inkorporovaných do některých materiálů s charakterem stavebnin, jako např. malty, betonu, sádky atp., s odolností proti vyluhování.

Podstatou vynálezu je způsob, vyznačený tím, že zpevněné bloky odpadu se opatří v tavenině nesmáčlivým povrchovým filmem technické směsi parafinových uhlovodíků o teplotě tání 85 až 98 °C, tj. uhlovodíky s průměrným počtem 35 atomů uhlíku v řetězci nebo filmem mýdel dvoj- až třímocných kovů, jako zvláště vápníku, mědi, kobaltu, olova nebo hliníku, s nasycenými alifatickými karboxylovými kyselinami s 12 až 24 atomy uhlíku v řetězci, s teplotou tání 70 až 200 °C.

Vynález se týká způsobu vodovzdorné impregnace zpevněných odpadů, určených pro speciální uložení a obsahujících toxický, zvláště radioaktivní inkorporát s nízkou až střední radioaktivitou.

Při provozování různých chemických výroby vznikají mnohdy značná množství pevných, ve vodě rozpustných toxických odpadů, jež je nutno bezpodmínečně odstraňovat z biosféry. Obdobně vznikají i při provozu jaderných elektráren odpady, obsahující množství radionuklidů, jež není možno volně odkládat. Tak např. takové odpady s velmi vysokou radioaktivitou z regenerace vyhořelých palivových článků představují více než 99,9 % ve kterých odpadních radionuklidů z palivového cyklu jaderných elektráren.

Objemově však tato část odpadu představuje méně než 1 % celkového radioaktivního odpadu. Hlavní objemový podíl zaujímají odpadní vody se střední radioaktivitou, pocházející jednak z výroby, jednak i z regenerace jaderného paliva a zejména pak nízkoaktivní vody, pocházející přímo z provozu jaderných reaktorů. Manipulací s těmito odpady vznikající kaly, koncentráty či nasycené ionexy musí být pro konečné uskladnění ve speciálních chráněných uložistištích převedeny v pevný a nerozpustný produkt.

Od použitých fixačních materiálů se očekává v první řadě vznik homogenních, pevných a těžko rozpustných nebo nerozpustných produktů, jež neobsahují žádnou volnou vodu a v nichž jsou radionuklidy trvale vázány; nemalý význam má i objem konečného zpevněného odpadu neboť jemu je přímo úměrná kapacita uložistiště. Zatímco u vysokoaktivního odpadu jsou vždy prvotně požadavky kladené na radiační a termickou stabilitu, vystupuje u nízko a středně aktivního odpadu požadavek na stabilitu proti vodě případně i na mechanickou pevnost tvarovaných bloků.

Při zneškodňování odpadů se ukazuje jako relativně nejefektivnější postup chemické srážení, jež je mimořádně vhodné pro zpracování nízkoaktivních, na soli bohatých a znečištěných vod např. podle čs. patentu 124 883. Naproti tomu adsorpce na ionexy je vhodná zvláště k čištění vod, relativně chudých na soli, jež jsou čiré. Oběma způsoby lze obvykle bez potíží dosáhnout dekontaminačních faktorů až 10^4 .

Nejuniverzálnějším a nejefektivnějším a proto také přes poměrnou nákladnost i nejpoužívanějším dekontaminačním způsobem je však odpařování např. podle čs. patentu 129 878. Postup je nezávislý na obsahu solí, obsahu znečištění a komplexotvorných složek roztoků. Dekontaminační faktor odpařování dosahuje extrémních hodnot až 10^6 .

Aby nedocházelo k jejich rozptýlu do prostředí jak pak nutno zahuštěné koncentráty vhodným způsobem fixovat a stabilizovat pro uložistiště. Obecně se používá k fixaci několika základních způsobů: Odpad je možno např. podle US patentu 3 837 872 nebo podle US patentu 3 893 686 smísit s portlandským cementem nebo vápnem nebo sádkou nebo s vodním sklem a fixovat v pevném bloku. Jiný, např. podle DAS 2 748 098 nebo podle DAS 2 628 286 je práškovitý zpevněný dopad fixován bitumenem nebo podle DAS 2 851 888 i jinými termoplastickými materiály.

Množství termoplastických látek ať už jde o butamen nebo pryskyřice, dosahuje nezdědky 30 až 50 % celkové hmoty bloků a množství dříve zmíněných stavebních surovin, cementu, malt nebo sádky i dvoj až trojnásobek hmoty odpadů.

Třebaže fixace do různých typů silikátů, cementů, malt i sádky je relativně nenáročná a velmi levná, jsou výsledné bloky pak mnohdy citlivé k vyluhování vodou, zvláště směrem ke kyselé straně pH. Dražší termoplastická solidifikace je v tomto směru odolnější; vyžaduje však rovněž přesnější a náročnější technologie a jako nevýhodou lze spatřovat i nutnost práce se suchými a prašnými materiály i vznik hořlavých koncových produktů; obdobné výhody i nevýhody mají i cenově ještě více náročnější organické polymery, např. typu fenolformaldehydových pryskyřič.

Zmíněné nedostatky dosud používaných postupů odstraňuje způsob impregnace solidifikovaných odpadů podle vynálezu. Podstatou vynálezu je způsob vodovzdorné impregnace zpevněných odpadů, obsahujících toxický, zvláště radioaktivní inkorporát s nízkou až střední radioaktivitou a tvarovaných v bloky briketováním, fixací v cementu, vápenné maltě nebo sádře, vyznačený tím, že se zpevněné bloky odpadu opatří nesmočitelým povrchovým filtrem v tavenině technické směsi parafinových uhlovodíků o teplotě tání 85 až 98 °C, tj. uhlovodíky s průměrným počtem 35 uhlíků v řetězci nebo filmem v tavenině mýdel dvoj až třímocných kovů jako zvláště vápníku, mědi, kobaltu, olova nebo hliníku, s nasycenými mastnými kyselinami s 12 až 24 uhlíky v řetězci, s teplotou tání 70 až 200 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je zvláště to, že postup si zachovává nenáročnost způsobu fixace odpadů do cementových nebo maltových bloků. Jsou-li doposud např. betonové bloky s odpadem uznávány jako vyhovující pro speciální uložení i když s jistou výhradou, pokud jde o vyluhovatelnost, pak betonové, maltové nebo sádrové či briketované bloky s odpadem, chráněné navíc povrchovým vodovzdorným filmem podle vynálezu, poskytují ochranu vylučující jakoukoliv rozpustnost ve vodě, spotřeba ochranné vodorezistentní hmoty nepřesahuje nikdy 5 až 10 % hm., a hořlavost bloků nepřichází v úvahu. Zvláštní předností vynálezu je však i to, že při zpracování je možno bez zvlášť výrazných změn a jen s nenáročnými doplňky aplikovat i dosud známé solifikační postupy v běžném zařízení, používaném pro cementaci či butamenaci odpadů.

Vynález je dále popsán v příkladech provedení, jež však možnosti vynálezu nevyčerpávají a obměnami nebo přizpůsobením způsobu k ochraně materiálů odpadu i o jiném vzájemném složení lze inertním povrchovým filmem dosáhnout rovněž ochrany proti vyluhování vodou.

P ř í k l a d 1

Modelový roztok nízké až středně radioaktivního 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 a 40 g $(\text{COOH})_2$ v 1 000 cm^3 vody, byl dále zpracován na produkt určený pro uložení. 250 cm^3 uvedeného směsného roztoku bylo denitifikováno zahříváním s přísadou 58,3 g síranu amonného na teplotu 100 až 350 °C a směs zkalcinována. Kalcinovaný pevný granulát v celkovém množství 92,7 g byl smísen s 10 g hydroxidu vápenatého o konc. 30 % hm., 30 g portlandského cementu, 5 g hřemeliny a 10 g křemičitanu sodného.

Směs byla vpravena do mírně konické formy o objemu 80 cm^3 , kde ztuhla. Z formy vyňatý odlitek solidifikovaného modelovaného odpadu byl impregnován proti vlivu vody vnošením do taveniny technické směsi parafinických uhlovodíků s deklarovanou teplotou tání 85 až 98 °C na dobu asi 5 minut. Po vyjmutí odlitku z roztavené směsi a po ztuhnutí povrchového filmu byl impregnovaný vzorek podroben vyluhovacím zkouškám.

Vodný výluh vzorku získaný po 2-měsíčním loužení impregnovaného vzorku v 250 cm^3 vody při teplotě 18 °C vykazoval elektrickou vodivost 13 μS ; obdobný však neimpregnovaný vzorek vedl k výluhu s vodivostí 23 370 μS .

P ř í k l a d 2

Pevný granulát modelovaného elektrárenského odpadu připravený jako v příkladu 1 byl tabletován na malé briquetky. Briquetky byly opatřeny při teplotě 160 °C povrchovým filmem v roztaveném mýdle vápenaté soli kyseliny laurové. Výluh 100 g impregnovaného materiálu v 250 cm^3 vody vykazoval po 2 měsících stání při 18 °C méně než 15 μS el. vodivosti.

P ř í k l a d 3

Elektrárenský odpad obdobného složení jako v příkladu 1 byl solidifikován se směsí křemeliny a vápna. Solidifikované bloky byly povrchově impregnovány při 70 až 80 °C v roz-

taveném kobaltnatém mýdle kyseliny palmitové. Odolnost získaných bloků s ochranným povrchovým filmem byla zcela obdobná jako v příkladu 1 a 2. Spotřeba kobaltnatého mýdla nepřesáhla 5 % celkové hmoty bloků.

P ř í k l a d 4

Radioaktivní elektrárenský odpad s nízkou aktivitou, modelovaný roztokem o složení 200 g NaNO_3 , 83 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 25 g NaOH a 70 g $(\text{COOH})_2$ v 1 000 cm^3 vody byl solidifikován ve směsi sádky s vodním sklem.

Po ztuhnutí získané bloky modelovaného odpadu byly impregnovány ponořením do roztaveného stearanu hlinitého při teplotě 175 až 200 °C. Impregnovaný materiál získal stálý, k vodě netečný povrch.

P ř í k l a d 5

Zcela obdobných výsledků jako v příkladu 4 bylo dosaženo přípravou inertního povrchu solidifikovaného odpadu v tavenině olovnatého mýdla kyseliny lignocerové při teplotě 120 až 130 °C. Celková spotřeba olovnatého mýdla činila asi 9,4 % celkové hmoty modelovaných odpadových bloků.

P ř í k l a d 6

Ochranný povrchový film s inertními vlastnostmi jako v předchozích příkladech byl dosažen ponořením solidifikovaných bloků do roztaveného mědnatého mýdla kyseliny stearové při teplotě asi 135 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob vodovzdorné impregnace zpevněných odpadů, obsahujících toxický, zvláště radioaktivní inkorporát s nízkou až střední radioaktivitou a tvarovaných v bloky briketováním, fixací v cementu, vápenné maltě nebo sádře, vyznačený tím, že se zpevněné bloky odpadu opatří nesmočitelným povrchovým filmem buď v roztavené technické směsi parafinických uhlovodíků o teplotě tání 85 až 98 °C s průměrným počtem 35 atomů uhlíku v řetězci, nebo povrchovým filmem v tavenině mýdel dvojmocných až třímocných kovů jako zvláště vápníku, mědi, kobaltu, olova nebo hliníku, s nasycenými alifatickými karboxylovými kyselinami s 12 až 24 atomy uhlíku v řetězci, s teplotou tání 70 až 200 °C.