



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260183
(11) (B1)

(22) Prihlášené 14 10 86
(21) (PV 7429-86.Z)

(40) Zverejnené 15 04 88

(45) Vydané 15 04 89

(51) Int. Cl.⁴
G 21 F 9/20

(75)

Autor vynálezu

PACH LADISLAV ing. CSc., TRUBAČ KAROL ing. CSc.,
NOVANSKÝ JOZEF doc. ing. CSc., MAJLING JÁN doc. ing. CSc.,
BRATISLAVA, BREZA MILAN ing., HLOHOVEC

(54) Spôsob solidifikácie kvapalných rádioaktívnych látok

1

2

Podstatou riešenia je, že sa upraví pH kvapalných rádioaktívnych odpadov z jadrových elektrární a z prepracovateľských závodov na hodnotu $\text{pH} = 5$ až 8 a pôsobí sa na ne polyelektrolytom alebo zmesou látok vytvárajúcich polyelektrolyt za miešania. V ďalšej fáze sa pridajú spolureaktanty zložiek rádioaktívnych látok za miešania a na získaný medziprodukt sa pôsobí soľami viacmocných kationov a/alebo opačne nabitými polyelektrolytmi za tvorby gélu. Gél sa podrobí tvarovaniu, sušeniu a výpalu pri postupnom zvyšovaní teploty do 1400°C .

Vynález sa týka spôsobu solidifikácie kvapalných rádioaktívnych odpadov z prevádzky jadrových elektrární a z prepracovateľských závodov gélovým procesom, pri ktorom v géloch sa viažu zložky rádioaktívnych látok s prídavnými spolureaktantami a ktoré pri sušení a výpale do teplôt 1400 °C vytvárajú spolu fázy vo vode nerozpustné.

V súčasnosti kvapalné rádioaktívne látky podrobujú sa solidifikácii vo viacerých stupňoch a rôznym spôsobom. V prvom stupni kvapalné rádioaktívne látky sa zahusťujú a prípadne sa sušia. Koncentráty alebo výsušky sa ďalej spracovávajú fixáciou v organických polyméroch, bitúmenoch a betónoch. Všetky spôsoby solidifikácie vychádzajúce z koncentrátov a výsuškov nie sú dostatočne spoľahlivé, nezabezpečujú dlhodobú bariéru proti rozptylu rádioaktívnych látok v prostredí. Preto koncentráty a výsušky rádioaktívnych látok sa ďalej spracovávajú.

Druhý stupeň spracovania výsuškov rádioaktívnych látok spočíva v ich kalcinácii a fixácii rôznym spôsobom. Kalcináty sa miešajú s ďalšími zložkami — spolureaktantami a takto získaný systém sa podrobuje vysokoteplotným reakciám. Produktami týchto reakcií sú keramiky, sklokeramiky, sklá a cementy.

Uvedený spôsob solidifikácie prebiehajúci vo viacerých stupňoch je veľmi náročný z hľadiska procesov, homogenít systémov a zabezpečenia istôt proti rozptylu rádioaktívnych látok v prostredí. Požadovaný priebeh vysokoteplotných reakcií tvorby skiel a hlavne keramiky je podmienený vysokým stupňom homogenity systémov, ktorý sa ťažko dosahuje miešaním práškových látok, keď granulometria kalcinátov je prakticky neznáma.

Vážnym bezpečnostným problémom je prašnosť vznikajúca hlavne pri kalcinácii, ktorá je riešiteľná len technicky veľmi náročným spôsobom.

Ťažkosti pri solidifikácii kvapalných rádioaktívnych látok z prevádzky jadrových elektrární a z prepracovateľských závodov sa odstraňujú spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že kvapalné rádioaktívne látky sa zmiešajú s polyelektrolytom alebo so zmesou látok vytvárajúcich polyelektrolyt a v ďalšom sa prídajú spolureaktanty zložiek rádioaktívnych látok za miešania, získaný kvapalný medziprodukt sa mieša so soľami viacmocných kationov a/alebo s opačne nabitými polyelektrolytmi za tvorby gélu, pričom takto získaný gél sa podrobí sušeniu a výpalu pri postupnom zvyšovaní teploty od 1400 °C. Polyelektrolyty, zabezpečujúce tvorbu gélu, sú vybrané zo skupiny látok ako sú algináty, pektíny, škroby a prídávajú sa do kvapalných rádioaktívnych látok za miešania, prípadne po úprave pH na hodnotu v rozmedzí 5—8. Ďalej sa do tejto kvapaliny prídávajú spolureaktanty, ktoré pri vysokoteplotných reakciách so zložkami rádioaktívnych látok zabezpečujú

tvorbu vo vode nerozpustných fáz. Spolureaktanty sú látky ako kyselina fosforečná, oxidy fosforu, fosforečnany hlinité a amónne, oxidy, hydroxidy, oxyhydroxidy a oxychloridy hlinité; organické zlúčeniny dvoj- a trojmocných kovov; kyselina a oxid kremičitý, kremičitany dvojmocných a trojmocných kovov. Tieto reaktanty sa prídávajú v množstve 0,1 až 4 móly ekvivalentov na jeden mól ekvivalentov kationov nachádzajúcich sa v kvapalných rádioaktívnych látkach. Kvapalina, obsahujúca rádioaktívne látky, polyelektrolyty a spolureaktanty, tvorí medziprodukt, ktorý v kontakte so soľami viacmocných kationov a/alebo po zmiešaní s opačne nabitými polyelektrolytmi mení sa na gély. Ak sa kvapalný medziprodukt kvapká do roztoku viacmocných solí ako je CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ alebo sa s týmito soľami proporcionálne mieša, pri výtoku z dýzy získajú sa gélové guľôčky.

Môže sa postupovať aj tak, že kvapalný medziprodukt sa zmieša so soľami viacmocných prvkov a/alebo s opačne nabitými polyelektrolytmi za tvorby gélu a tento gél sa spracuje výtlačným lisovaním na určité tvorky, resp. valčeky. Gélové guľôčky alebo valčeky sa ďalej podrobujú sušeniu a výpalu do teploty 1400 °C. Výsledkom je hutný keramický materiál v tvare guľôček alebo valčekov, ktorý vo vode nie je rozpustný. Nerozpustnosť materiálu zabezpečujú fázy vzniklé vysokoteplotnými reakciami medzi zložkami rádioaktívnych látok a prídávanými spolureaktantmi.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že spôsob umožňuje solidifikovať i veľmi zriedené kvapalné rádioaktívne látky cez gély, v ktorých sú v intenzívnom kontakte zložky rádioaktívnych látok a spolureaktantov. V géloch sa dosahuje taký stupeň homogenity, ktorý nie je dosažiteľný miešaním práškových látok. Homogenita reagujúcich zložiek a ich vzájomný kontakt zaručujú priebeh vysokoteplotných reakcií pri podstatne nižších teplotách ako pri miešaní práškových sústav. Ďalšou podstatnou výhodou spôsobu solidifikácie podľa vynálezu je to, že proces sušenia a výpalu je bezprašný. Účinkom polyelektrolytov vytvára sa pevný materiál už po vysušení a nedrobí sa ani ďalším sušením a výpalom.

Najdôležitejšou vlastnosťou solidifikáciou získaného keramického materiálu je jeho hydrolytická odolnosť. Stanovila sa nasledovne:

1 g frakcie materiálu 0,05 až 0,25 mm sa vyluhuje v 50 ml destilovanej vody pri teplote 25 °C za trepania 24 hod. Odparok vyluhu v mg na 1 g materiálu udáva hydrolytickú odolnosť. Výsledky sú uvedené v tabuľke.

Nasledovné príklady solidifikácie kvapalných rádioaktívnych látok bližšie ilustrujú tento spôsob podľa vynálezu, ale jeho rozsah neobmedzujú.

Príklad 1

Solidifikácii sa podrobil modelový roztok kvapalného rádioaktívneho odpadu o $\text{pH} = 11,2$, obsahujúci 1,02 mólov bôru a ďalšie organické a anorganické látky v 1 kg kvapalných rádioaktívnych látok. Kyselinou octovou sa upravilo pH kvapaliny na hodnotu 7,2. Do tejto kvapaliny sa pridával za miešania alginát sodný v množstve 1,2 % hmot. V ďalšom sa do kvapaliny primiešali spolu-reaktanty zložiek kvapalných rádioaktívnych látok — fosforečnan hlinitý a koloidný roztok oxidu kremičitého. Z uvedených zložiek sa získal kvapalný medziprodukt o viskozite 18 mPa.s a nasledujúceho zloženia (vyjadrené v hmot. dieloch):

kvapalný rádioaktívny odpad	1000
kyselina octová	30
alginát sodný	12
fosforečnan hlinitý AlPO_4	100
koloidný SiO_2 (30 % hmot. SiO_2)	25

Kvapalný medziprodukt sa nechá vytekať z dýzy tak, aby sa tvorili kvapky, ktoré po dopade do 2 %-ného roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sa menia okamžite na gélové guľôčky. Získané gélové guľôčky sa odfiltrujú a sušia sa 1 hod. pri 80 °C a 1 hod. pri 110 °C. Pri ďalšom sušení, resp. výpale teplota sa zvyšuje rýchlosťou 3 °C . min⁻¹ do teploty 550 °C a ďalej rýchlosťou 5 °C . min⁻¹ do teploty 900 °C. Pri tejto teplote sa zahrieva izotermicky 1 hodinu.

Uvedeným postupom získali sa pevné, vo vode nerozpustné keramické guľôčky o priemere 2,5 mm. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 2

Zloženie a postup sú rovnaké ako v príklade 1, zmenená je len teplota výpalu na 700 stupňov C. Vlastnosti sú uvedené v tab. 1.

Príklad 3

Zloženie a postup sú rovnaké ako v príklade 1, zmenená je len teplota výpalu na 1100 °C. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 4

Zloženie okrem jednej zložky a postup sú rovnaké ako v príklade 1, zmenené je množ-

stvo fosforečnanu hlinitého na 120 hmot. dielov. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 5

Zloženie okrem jednej zložky a postup sú rovnaké ako v príklade 1, zmenené je množstvo fosforečnanu hlinitého na 150 hmot. dielov. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 6

Zloženie okrem jednej zložky a postup sú rovnaké ako v príklade 1. V ďalšom medziproduktu sa mieša s dusičnanom vápenatým v pomere:

kvapalný medziprodukt	1000
dusičnan vápenatý	2,5

Dusičnan vápenatý sa používa vo forme roztoku a mieša sa s medziproduktom v procese tvorby kvapiek, ktoré sa následne menia na gélové guľôčky. Ďalšie spracovanie gélových guľôčiek je rovnaké ako v príklade 1. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 7

Zloženie a postup prípravy medziproduktu sú rovnaké ako v príklade 1. V ďalšom medziproduktu sa mieša s uhličitanom vápenatým v hmot. pomere:

kvapalný medziprodukt	1000
uhličitan vápenatý	6

Zmiešanie týchto látok sa uskutočňuje v nádobe, kde sa tvorí gél, ktorý sa v ďalšom tvaruje výtlačným lisom na valčeky o priemere 5 mm a dĺžke 7 mm. Spracovanie týchto výtvariek je rovnaké ako guľôčky v príklade 1. Vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Tabuľka

Závislosť hydrolitickej odolnosti HO (vyjadrenej v mg sušiny výluhu na 1 g keramiky solidifikovanej kvapalnej rádioaktívnej látky) od teploty výpalu a od pomeru $n_1 - n_2/n_3$, kde

- n_1 — látkové množstvo ekvivalentov spolu-reaktantu AlPO_4
- n_2 — látkové množstvo ekvivalentov spolu-reaktantu $\text{SiO}_2 = 0,25$
- n_3 — látkové množstvo ekvivalentov kationov prítomných v 1000 g kvapalného rádioaktívneho odpadu = 2,94

Príklad	$n_1 - n_2$ n_3	HO (mg . g ⁻¹)	t °C
1	0,92	25,0	700
2	0,92	5,2	900
3	0,92	4,6	1100
4	1,10	3,1	900
5	1,34	2,9	900
6	0,92	5,0	900
7	0,92	5,3	900

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob solidifikácie kvapalných rádioaktívnych odpadov z prevádzky jadrových elektrární a z prepracovateľských závodov gélovým procesom vyznačený tým, že kvapalné rádioaktívne látky sa zmiešajú s polyelektrolytom alebo so zmesou látok vytvárajúcich polyelektrolyt a v ďalšom sa pridajú spolureaktanty zložiek rádioaktívnych látok za miešania, získaný kvapalný medziprodukt sa mieša so soľami viacmocných kationov a/alebo s opačne nabitými polyelektrolytmi za tvorby gélu, pričom takto získaný gél sa podrobí sušeniu a výpalu pri postupnom zvyšovaní teploty do 1400 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že polyelektrolyt alebo polyelektrolyty sú vybrané zo skupiny látok zahrnujúcej algináty, pektíny a škroby.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačený tým, že spolureaktanty zložiek rádioaktívnych látok sú vybrané zo skupiny látok zahrnujúcej kyseliny fosforečné, oxidy fosforu, fosforečnaný hlinitý a amónne, oxidy, hydroxidy, oxyhydroxidy a oxychloridy hlinité, organické zlúčeniny dvoj- a trojmocných kovov, kyselinu a oxid kremičitý a kremičitany dvojmocných a trojmocných kovov v takovom látkovom množstve so zložkami rádioaktívnych látok a ich prímiesami, aby sa pri výpale spolu tvorili fázy vo vode nerozpustné.

4. Spôsob podľa bodov 1 až 3 vyznačený

tým, že látkové množstvo spolureaktantov je 0,1 až 4 mólov ekvivalentov na jeden mól ekvivalentov kationov nachádzajúcich sa v kvapalných rádioaktívnych odpadoch.

5. Spôsob podľa bodov 1 a 4 vyznačený tým, že pH kvapalných rádioaktívnych odpadov pred zmiešaním s polyelektrolytmi sa upraví na hodnotu v rozmedzí 5 až 8.

6. Spôsob podľa bodov 1 až 5 vyznačený tým, že získaný gél pred sušením obsahuje až 95 % hmot. vody.

7. Spôsob podľa bodov 1 až 6 vyznačený tým, že získaný kvapalný medziprodukt sa vnáša vo forme kvapiek do roztokov solí viacmocných kationov a vytvorené guľôčky gélu sa podrobí sušeniu a vypalovaniu.

8. Spôsob podľa bodov 1 až 7 vyznačený tým, že získaný kvapalný medziprodukt sa proporcionálne zmiešava so soľami viacmocných kationov a/alebo s opačne nabitými elektrolytmi v procese tvorby kvapiek, a následne vzniklé gélové guľôčky sa podrobí sušeniu a vypalovaniu.

9. Spôsob podľa bodov 1 až 8 vyznačený tým, že získaný kvapalný medziprodukt sa proporcionálne zmiešava so soľami viacmocných kationov a/alebo s opačne nabitými polyelektrolytmi a vytvorený gél sa tvaruje výtlačným lisovaním a výtvorky sa podrobí sušeniu a výpalu.