



Patent dodatkowy
do patentu _____

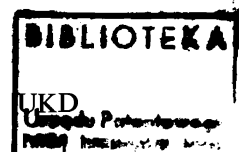
Zgłoszono: 10.XII.1968 (P 130 514)

Pierwszeństwo: 11.XII.1967 Wielka Brytania

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 21 g⁴,9/12

MKP G21f 9/12



Twórca wynalazku: Norbert Van de Voorde

Właściciel patentu: Société Belge pour l'Industrie Nucléaire S.A. Belgonucléaire,
Bruksela (Belgia)

Sposób odkażania cieczy radioaktywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odkażania radioaktywnych cieczy za pomocą wymienniczy jonowych.

Znane jest odkażanie cieczy radioaktywnych za pomocą organicznych wymienniczy jonowych, jakkolwiek trudno jest pokryć bitumem takie wymiennicze jonowe. Wobec tego, należy je poddawać albo regenerowaniu albo spalaniu, a oba te procesy są skomplikowane i kosztowne.

Inny znany sposób obróbki radioaktywnych cieczy polega na współstrącaniu jonów radioaktywnych; osad odsąca się i homogenizuje w gorącym bitumie przy czym podczas tego etapu woda ulega odparowaniu, odmiennie osad można również mieszać z bitumicznymi emulsjami. Otrzymaną w ten sposób masę magazynuje się w stalowych bębnach. Chemiczne współstrącanie zwiększa ilość osadu trudnego do filtrowania, tak że potrzebne są duże zespoły aparatury, lub dodatkowo osad należy odvodnić metodą wymrażania, aby stał się łatwiejszy do sączenia.

Celem wynalazku jest uniknięcie niedogodności związanych z dotychczasowymi sposobami i opracowanie takiego sposobu odkażania cieczy radioaktywnych, który umożliwiłby skrócenie procesu odkażania oraz stosowanie tego samego materiału jako substancji absorbującej i jednocześnie jako substancji otaczającej swoimi cząstkami jony radioaktywne przy użyciu tanich materiałów wyjściowych oraz pozwoliłby na znaczne zmniejszenie objętości gotowych produktów.

Cel wynalazku osiągnięto takim sposobem odkażania cieczy radioaktywnych za pomocą wymienniczy jono-

2

wych, w którym ciecz wprowadza się w kontakt z częściowo sulfonowanym, topliwym bitumem. Wskutek wymiany jonowej radioaktywne jony przechodzą z roztworu do bitumu i następnie bitum poddaje się stopieniu dla otoczenia cząstkami bitumu radioaktywnych jonów.

Wynalazek polega również na tym, że odkażanie cieczy radioaktywnej wymienniczymi jonowymi przeprowadza się w ten sposób, że ciecz wprowadza się w kontakt z częściowo sulfonowanym bitumem i wskutek wymiany jonowej, radioaktywne jony przechodzą z cieczy do bitumu mającego dużą powierzchnię właściwą i następnie bitum poddaje się zgęszczeniu działaniem ciepła do wytworzenia postaci o małej powierzchni właściwej w celu otoczenia cząsteczkami bitumu radioaktywnych jonów. Terminem „powierzchnia właściwa” określono stosunek całkowitej powierzchni zewnętrznej do masy, to znaczy proporcję bitumu wystawionego do współdziałania z otoczeniem.

W tym celu, bitum poddaje się częściowemu sulfonowaniu, w ten sposób, że można go użyć jako wymienniczy jonowy i można go stopić bez rozkładu lub straty materiału.

Następnie cieczy radioaktywne poddaje się działaniu bitumu, który stapia się po całkowitym lub częściowym nasyceniu jonami radioaktywnymi. W ten sposób jony radioaktywne zatrzymują się w takiej postaci, że nie można ich wyługować. Stopienie częściowo sulfonowanego bitumu nie wpływa na skłonność do rozkładu lub straty radioaktywnych związków, lecz wpływa na zbitcie

w bryłę bitumu do zmniejszonej objętości i zwartej postaci o zmniejszonej powierzchni właściwej.

W niniejszym zgłoszeniu pod nazwą „bitum” należy rozumieć szeroki zakres znaczenia, które można następująco określić: mieszanina naturalnych węglowodorów w postaci stałej lub ciekłej o gęstości 0,8—1,2”.

Należy zaznaczyć, że znane jest zastosowanie sulfonowanego bitumu jako wymiennicza jonowego, wytwarzanego przez traktowanie bitumu stężonym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze, lecz otrzymany bitum jest zwęglony i nie jest topliwy.

Częściowo sulfonowany bitum można wytwarzać kilkoma sposobami: przykładowo bitum można traktować za pomocą związków SO_3 o takim stężeniu i w takim okresie czasu prowadzenia reakcji i w takich warunkach temperatury, aby sulfonowanie przebiegło tylko częściowo.

Taka reakcja sulfonowania może obejmować traktowanie bitumu w okresie czasu nie przewyższającym 10 minut przy użyciu związków SO_3 w proporcji od 5 do 20 równoważników SO_3 na kilogram bitumu, w zakresie temperatury 50—120°C. Dla zwiększenia wydajności reakcji, można użyć jako katalizatora soli metalu (to znaczy siarczanu, chlorku itd.). Odpowiednimi związkami są SO_3 i kwas siarkowy, bezwodnik kwasu siarkowego, kwas chlorosulfonowy itd.

Następnie bitum poddaje się suszeniu i można użyć go jako wymiennicza jonowego do odkażania cieczy radioaktywnych, po czym bitum stapia się dla zmniejszenia jego całkowitej objętości i powierzchni właściwej i przez to produkty radioaktywne zatrzymane są i nie dają się wylugować.

Częściowo sulfonowany bitum można również za pomocą mieszania częściowo sulfonowanego nietopliwego bitumu ze świeżym bitumem (niesulfonowanym); przez odpowiedni dobór proporcji tych dwóch składników można uzyskać dobrą strukturę i bardzo dobrą topliwość wymiennicza jonowego.

Ponadto sulfonowany bitum można osadzić na cząstkach wyjściowego bitumu lub produktu podobnego lub nawet całkowicie pokryć cząstki wyjściowego bitumu sulfonowanym bitumem przed użyciem, jako wymiennicza jonowego.

Częściowo sulfonowany bitum można użyć jako wymiennicza jonowego w postaci zawierającej wodór w grupie sulfonowej lub można potraktować go związkami sodowymi (na przykład chlorkiem sodowym) i następnie stosować w postaci sulfonianu sodowego lub nawet w innej odpowiedniej postaci.

Według dalszej cechy znamiennej niniejszego wynalazku, częściowo sulfonowany bitum może być zasadniczo nietopliwy lecz lepki i zdolny przy ogrzaniu do zbicia się w bryłę. W praktyce poddaje się stapianiu wyłącznie bitum całkowicie nasycony radioaktywnymi jonami lecz w zakresie wynalazku przewidziano również topienie częściowo nasyconego bitumu.

Bitum można stosować w różnych postaciach, to znaczy jako ziarna lub proszek, jako gąbki, cienkich arkuszy lub pasków, w konwencjonalnych wymiennikach jonowych.

Najbardziej istotną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces odkażania ulega znacznemu skróceniu, — ten sam materiał stosuje się jako sorbent i jako materiał okrywający radioaktywne jony, przy czym stosuje się wyłącznie tani materiał, gdyż sulfonowany bi-

tum jest mniej kosztowny niż konwencjonalnie używane wymiennicze jonowe, a ponadto ulega znacznemu zmniejszeniu objętość końcowego produktu, który należy przechowywać.

Wynalazek jest bliżej objaśniony na podstawie przykładów, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Otrzymywanie częściowo sulfonowanego, topliwego bitumu: 1 kg bitumu 280/320 ogrzewa się do temperatury 90°C i utrzymuje się w tej temperaturze; podczas mieszania dodaje się mieszaninę zawierającą 15 równoważników kwasu siarkowego i 1 część siarczanu srebrowego. Otrzymaną mieszaninę reakcji podaje się mieszanemu w ciągu 4 minut i potem wylewa się ją do zimnej wody.

Otrzymaną w ten sposób substancję rozdrabnia się pod lustrem wody, wyjmując się z wody i suszy. Tak wytworzony częściowo sulfonowany bitum jest łatwo topliwy powyżej temperatury 80°C.

Przykład II. Otrzymywanie częściowo sulfonowanego, topliwego bitumu: 1 kg bitumu 280/320 ogrzewa się do temperatury 140°C. Podczas mieszania dodaje się 30 równoważników kwasu siarkowego i otrzymaną mieszaninę miesza się w ciągu 4 minut i potem wylewa się do zimnej wody. Uzyskaną substancję przesącza się i następnie suszy w temperaturze 80°C.

Substancję tę ogrzewa się ponownie do temperatury 140°C i ponownie poddaje się sulfonowaniu za pomocą równoważników kwasu siarkowego. Mieszaninę miesza się w ciągu 4 minut, wylewa do zimnej wody, przesącza i suszy w temperaturze 80°C. 50% wytworzonego, sulfonowanego bitumu miesza się z 50% pierwotnego bitumu 280/320, poddaje się przemywaniu, suszy i rozdrabnia do cząstek o wymiarach od 0,4 do 0,7 mm.

Ze względów praktycznych, najlepiej jest przeprowadzać reakcję sulfonowania w 2 etapach, jak to powyżej opisano: najpierw wprowadza się małą ilość grup sulfonowych otrzymując materiał o przewodzie budowy krystalicznej, ułatwiając prowadzenie reakcji z kwasem siarkowym i bitumem w drugiej fazie sulfonowania.

Ze względu na to, że tak wytworzony sulfonowany bitum nie jest topliwy, poddaje się go zmieszaniu ze świeżym (niesulfonowanym) bitumem, w zmiennej proporcji wzajemnej, na przykład od 80 do 20 części wyjściowego bitumu do 20—80 części sulfonowanego bitumu, otrzymując mieszaniny, które są łatwo topliwe. Należy podkreślić, że mieszanie sulfonowanego bitumu z wyjściowym bitumem daje początek bardzo powolnej reakcji sulfonowania wyjściowego bitumu i tej reakcji towarzyszy wywiązywanie gazu. W konsekwencji wyjściowy i nietopliwy sulfonowany bitum należy zmieszać przed wymianą jonową; gdyby nietopliwy bitum mieszało z wyjściowym bitumem (zmieszanie daje topliwy bitum) po wymianie jonowej, wywiązywanie gazu mogłoby wyzwolić część energii promienistej.

Przykład III. Otrzymywanie częściowo sulfonowanego bitumu, który nie jest topliwym lecz można przekształcić go w substancję topliwą. 1 kg bitumu 155/7 poddaje się zmieleniu do cząstek o średnicy 0,7 mm. Cząstki te dodaje się podczas mieszania do 90 równoważników/kg kwasu siarkowego w pobliżu temperatury 20°C. Podczas okresu trwania reakcji wynoszącej około 3 godzin, od czasu do czasu składniki poddaje się mieszanemu. Otrzymaną substancję wylewa się do wody i potem suszy się w temperaturze 100°C.

Wytworzony produkt stanowi częściowo sulfonowany bitum, który już nie jest topliwy. Jakkolwiek bitum ten „kleisty” to przy ogrzaniu po wymianie jonowej można go zbijać w bryłę.

Przykład IV. Traktowanie radioaktywnych cieczy. Wodę zawierającą 32 części na milion Ca i 4,8 części na milion Mg, śladowy Sr^{85} , dodaje się w ilości wystarczającej do wywołania liczenia wynoszącej 20 zliczeń/sek/ml.

Wodę tą z prędkością równą 30-krotnej objętości złoża na godzinę, przepuszcza się przez kolumnę zawierającą złożę cząstek częściowo sulfonowanego bitumu, o średnicy cząstek 0,7—0,4 mm, wytworzonego według sposobu opisanego powyżej w przykładzie II.

Po przepływie wody w ilości równej 300-krotności objętości złoża stwierdzono zaabsorbowanie 10% Sr^{85} . Potem cząstki częściowo sulfonowanego bitumu suszy się i stapia, po wymianie jonowej radioaktywne jony są więc unieruchomione w sposób nie dający ich wyługować. Stopienie zmniejsza pięciokrotnie objętość bitumu. Całkowity współczynnik zmniejszenia objętości wynosi 1500 to znaczy pod wpływem bitumu ulega odkażeniu 300-krotna objętość wody przed osiągnięciem nasycenia, a cząstki bitumu ulegają przy stopieniu dalszemu, pięciokrotnemu zmniejszeniu objętości i zajmują dużo mniejszą powierzchnię.

Objętość można dodatkowo zmniejszyć przez utworzenie związków kompleksowych pewnych nieradioaktywnych kationów w roztworze tak, aby w wymienniku jonowym występowały tylko swobodne kationy radioaktywne.

Przykład V. Powtarza się sposób postępowania z przykładu IV lecz dodaje się do wody kwasu cztero-etylenodwuaminoctowego w takiej ilości, aby 0,2 równoważnika molowego Ca/l wody pozostała nie związana, to znaczy, że jony Mg i Ca tworzą związek kompleksowy za wyjątkiem 0,2 równoważnika molowego Ca/l. Przy przepuszczaniu tej wody przez kolumnę, następuje zatrzymanie 10% występujące dopiero po przepływie przez kolumnę 1600-litrowej objętości w stosunku do objętości złoża, a całkowity współczynnik zmniejszenia objętości wynosi 8000.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odkażania cieczy radioaktywnych za pomocą wymienniaczy jonowych, **znamienny tym**, że ciecz wprowadza się w kontakt z częściowo sulfonowanym, topliwym bitumem a skutkiem wymiany jonowej radioaktywne jony przechodzą z cieczy do bitumu, który następnie poddaje się stopieniu dla pokrycia jonów radioaktywnych otoczką bitumu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że częściowo sulfonowany bitum wytwarza się sulfonowaniem przez wprowadzenie takiej ilości grup sulfonowych, aby otrzymany produkt pozostał topliwy.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że częściowo sulfonowany, topliwy bitum wytwarza się przez traktowanie SO_3 , w okresie czasu nie przekraczającym 10 minut, w proporcji od 5 do 20 równoważników SO_3 na kilogram bitumu prowadząc reakcję w temperaturze 50—120°C.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że częściowo sulfonowany, topliwy bitum wytwarza się przez zmieszanie zasadniczo nietopliwego co najmniej częściowo sulfonowanego bitumu z niesulfonowanym topliwym bitumem.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że sulfonowanie bitumu prowadzi się w dwóch etapach.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciecz wprowadza się w kontakt z częściowo sulfonowanym bitumem i wskutek wymiany jonowej radioaktywne jony przechodzą z cieczy do bitumu mającego dużą powierzchnię właściwą a następnie bitum poddaje się zgęszczeniu działaniem ciepła do wytworzenia postaci o małej powierzchni właściwej w celu otoczenia radioaktywnych jonów cząstkami bitumu.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się bitum, który zasadniczo jest nietopliwy lecz wskutek ogrzewania staje się spoisty.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się wymienniacz jonowy zawierający cząstki lub granulki.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że częściowo sulfonowany bitum jest w postaci zawierającej wodór w grupie sulfonowej.
10. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że częściowo sulfonowany bitumin jest w postaci zawierającej sód w grupie sulfonowej.