



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14319 (13) U
(51) МПК (2006)
G21F 9/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

1

2

(21) u200510301

(22) 01.11.2005

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Тюкавін Володимир Олександрович, Близнюкова Людмила Володимирівна, Бронніков Володимир Костянтинович, Александровська Алла Олександрівна, Новак Володимир Миколайович, Осадчук Микола Романович, Присяжний Микола Федорович, Бодяковський Микола Олексійович, Світцов Алексей Александрович, RU, Прілепо Юрій Петрович, RU, Хубецов Сослан Борисович, RU, Красніков Пьотр Владімірович, RU

(73) Тюкавін Володимир Олександрович

(57) Спосіб переробки рідких радіоактивних відходів, що містять радіонукліди в іонній і колоїдній формах і баластні компоненти мінеральної й органічної природи в розчиненому й зваженому станах, який полягає в тому, що органічні компоненти рідких радіоактивних відходів окисляють до газоподібного стану, а мінеральні іонні компоненти, у тому

числі й радіонукліди, переводять у зважений стан у вигляді гідроокисів металів шляхом подачі в потік відходів озону, потік окислених відходів розділяють на згущений шлам і рідку фазу, на селективних сорбентах проводять доочищення рідкої фази від радіонуклідів, що залишилися в іонній формі, а шлам, що утворився, і відпрацьовані сорбенти переводять у тверду форму й відправляють на тривале зберігання, який **відрізняється** тим, що перед обробкою озоном потік відходів шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі очищають від зважених часток, обробку озоном проводять у циркуляційному режимі, поділ окисленого потоку на згущений шлам і рідку фазу проводять шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі, а перед доочищенням рідкої фази на селективних сорбентах проводять мембранну мікрофільтрацію з відділенням від рідкої фази радіонуклідів у колоїдній формі, які повертають у потік рідких радіоактивних відходів після подачі в нього озону.

Корисна модель відноситься до області охорони навколишнього середовища від радіоактивного забруднення, а точніше до технології поводження з рідкими радіоактивними відходами. Даний спосіб може бути використаний для переробки низько- і середньо-активних рідких радіоактивних відходів на різних об'єктах атомної промисловості, у тому числі на атомних електростанціях.

У силу неможливості знищити радіоактивні елементи (радіонукліди) якими-небудь технічними методами, промислові способи переробки рідких радіоактивних відходів полягають лише в зниженні вмісту радіонуклідів у рідких радіоактивних відходах шляхом їхнього виділення з рідких радіоактивних відходів, щоб вміст радіонуклідів не перевищував гранично допустимих концентрацій. При цьому радіонукліди необхідно сконцентрувати в мінімально можливому об'ємі.

Рідкі радіоактивні відходи, як правило, містять, крім радіонуклідів, що знаходяться або в іонній, або в колоїдній формах, різні баластні компоненти

мінеральної й органічної природи, що перебувають або в розчиненому, або у зваженому стані. Для досягнення максимального концентрування радіонуклідів при переробці рідких радіоактивних відходів бажано в ході переробки мінімізувати або зовсім виключити введення в рідкі радіоактивні відходи додаткових хімічних реагентів, а також постаратися вивести з використання максимальну кількість нерадіоактивних баластних компонентів.

Відомий спосіб переробки рідких радіоактивних відходів, заснований на виділенні основної маси радіонуклідів на різного роду колекторах з наступним виділенням сольових компонентів осадженням їхньою коагуляцією й поділом суміші на шламову частину й рідку фазу [А.С. Никифоров и др., Обезвреживание жидких радиоактивных отходов, Москва, Атомиздат, 1985]. Використання колекторів у вигляді гідроокисів металів або селективних сорбентів забезпечує невисокий коефіцієнт очищення рідкої фази, утворення великої кількості шламу, що вимагає для організації його зберігання

(13) U

(11) 14319

(19) UA

спеціальних сховищ.

Відомий також спосіб переробки рідких радіоактивних відходів атомних електростанцій, у якому сольові відходи піддають озонуванню й наступному відділенню радіоактивного шламу, що утворюється при окислюванні [патент RU №2066493, кл. G21F 9/08, 10.09.1996]. До вад даного способу відноситься невисокі коефіцієнти очищення від радіонуклідів, що залишаються після окислювання в іонному стані.

Найбільш близьким до корисної моделі по технічній сутності й досягаемому результату, є спосіб переробки рідких радіоактивних відходів, що містять радіонукліди в іонній і колоїдній формах і баластні компоненти мінеральної й органічної природи в розчиненому й зваженому станах, який полягає в тім, що органічні компоненти рідких радіоактивних відходів окисляють до газоподібного стану, а мінеральні іонні компоненти, у тому числі й радіонукліди, переводять у зважений стан у вигляді гідроокисів металів шляхом подачі в потік відходів озону, потік окислених відходів розділяють на згущений шлам і рідку фазу, на селективних сорбентах проводять доочищення рідкої фази від радіонуклідів, що залишилися в іонній формі, а шлам, що утворився, і відпрацьовані сорбенти переводять у тверду форму й відправляють на тривале зберігання [патент RU №2122753, кл. G21F 9/06 27.11.1998].

Однак у даному способі переробки радіоактивних відходів на окислювання озonom подають потік рідких радіоактивних відходів, забруднених суспензіями, що приводить до збільшення витрати озону на окислювання органічних компонентів рідких радіоактивних відходів, оскільки тверді частки утрудняють взаємодію озону, що перебуває у вигляді газових пухирців, з рідкої фази рідких радіоактивних відходів. Через коливання в концентраціях компонентів рідких радіоактивних відходів, що піддаються окислюванню, немає гарантії повного насичення рідини озonom в умовах проточного режиму обробки. Тому можливо проскакування колоїдної форми радіонуклідів в очищену рідку фазу через селективний сорбент, оскільки ні відділення згущеного шламу, ні селективна сорбція не затримують радіонуклідів.

Технічним результатом, на досягнення якого спрямована дана корисна модель, є збільшення коефіцієнта зменшення об'єму радіоактивного концентрату, формованого у вигляді шламу, за рахунок виключення введення в рідкі радіоактивні відходи додаткових реагентів, а також підвищення коефіцієнта очищення рідкої фази рідких радіоактивних відходів від радіонуклідів за рахунок більше повного витягу радіонуклідів, які перебувають у колоїдній формі.

Зазначений технічний результат досягається за рахунок того, що спосіб переробки рідких радіоактивних відходів, що містять радіонукліди в іонній і колоїдній формах і баластні компоненти мінеральної й органічної природи в розчиненому й зваженому станах, який полягає в тім, що органічні компоненти рідких радіоактивних відходів окисляють до газоподібного стану, а мінеральні іонні компоненти, у тому числі й радіонукліди перево-

дять у зважений стан у вигляді гідроокисів металів шляхом подачі в потік озону, потік окислених відходів розділяють на згущений шлам і рідку фазу, на селективних сорбентах проводять доочищення рідкої фази від радіонуклідів, що залишилися в іонній формі, а шлам, що утворився, і відпрацьовані сорбенти переводять у тверду форму й відправляють на тривале зберігання, при цьому перед обробкою озonom потік відходів шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі очищають від зважених часток, обробку озonom проводять у циркуляційному режимі, поділ окисленого потоку на згущений шлам і рідку фазу проводять шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі, а перед доочищенням рідкої фази на селективних сорбентах проводять мембранну мікрофільтрацію з відділенням від рідкої фази радіонуклідів у колоїдній формі, які повертають у потік рідких радіоактивних відходів після подачі в нього озону.

У ході проведеного дослідження було встановлено, що вихідний потік рідких радіоактивних відходів може бути попередньо звільнений від зважених компонентів, що дозволяє інтенсифікувати реакцію окислювання в потоці рідких радіоактивних відходів озonom, при цьому введення озону в потік рідких радіоактивних відходів проводять у циркуляційному режимі, що дозволяє гарантувати повне окислювання компонентів рідких радіоактивних відходів, що окисляють. Розділення окисленого потоку на шлам і рідку фазу шляхом фільтрування на сітчастому матеріалі, що легко регенерується, дозволяє одержати більше згущений шлам. Проведення мембранної мікрофільтрації рідкої фази після фільтрування на сітчастому матеріалі дозволяє повністю очистити рідку фазу від радіонуклідів у колоїдній формі й вивести їх у вигляді шламу на стадії розділення.

Коефіцієнт зменшення об'єму одержуваного шламу є одним з основних параметрів технології переробки рідких радіоактивних відходів. Зменшення об'єму одержуваного шламу досягається за рахунок виключення введення в рідкі радіоактивні відходи додаткових реагентів на стадії озонування, оскільки повне окислювання компонентів досягається за рахунок циркуляційного режиму введення озону, а не за рахунок додавання додаткових хімічних реагентів, наприклад гідроокису металів. Крім того, по світління рідкої фази мікрофільтраційними мембранами дозволяє істотно підвищити обмінну ємність селективних сорбентів і пропорційно цьому зменшити витрати відпрацьованого сорбенту на загущення.

Таким чином, коефіцієнт очищення від радіонуклідів підвищується завдяки тому, що всі радіонукліди, що перебувають у колоїдній формі, видаляються з рідкої фази за допомогою мікрофільтраційних мембран, чого раніше неможливо було досягти ні на стадії розділення, ні на стадії селективної сорбції.

На кресленні представлена блок-схема способу переробки рідких радіоактивних відходів.

Установка по переробці рідких радіоактивних відходів містить фільтр 1 попереднього очищення рідких радіоактивних відходів від зважених часток, збірну ємність 2 фільтрату, блок 3 генерації й вве-

дення озону в потік рідких радіоактивних відходів при здійсненні циркуляції потоку між збірною ємністю 2 і блоком 3 генерації й введення озону, фільтр 4 розділення окисленого потоку на шлам і рідку фазу, проміжну ємність 5 збору рідкої фази, мембранний мікрофільтраційний апарат 6, лінію 7 повернення концентрованого потоку радіонуклідів після відділення на стадії мікрофільтрації на фільтр 4 розділення окисленого потоку, фільтр-контейнер 8 із селективним сорбентом, блок 9 переведення у твердий стан шламу, блок 10 переведення у твердий стан відпрацьованого сорбенту.

Спосіб переробки рідких радіоактивних відходів, що містять радіонукліди в іонній і колоїдній формах і баластні компоненти мінеральної й органічної природи в розчиненому й зваженому станах, реалізується наступним чином.

Потік відходів шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі фільтра 1 очищають від зважених часток, які направляють у блок 9, а фільтрат направляють у збірну ємність 2. Далі проводять обробку фільтрату озоном за допомогою використання блоку 3 генерації й введення озону в збірну ємність 2 фільтрату, причому обробку проводять у циркуляційному режимі. Шляхом подачі в потік відходів озону органічні компоненти рідких радіоактивних відходів окисляють до газоподібного стану, а мінеральні іонні компоненти, у тому числі й радіонукліди, переводять у зважений стан у вигляді гідроокисів металів. Потік окислених відходів розділяють на фільтрі 4 на згущений шлам і рідку фазу. Розділення окисленого потоку на згущений шлам і рідку фазу проводять шляхом фільтрації на сітчастому фільтруючому матеріалі. У проміжній ємності 5 збору рідкої фази завершують процес відділення шламу від рідкої фази з одержанням проясненої рідкої фази. Далі за допомогою мембранного мікрофільтраційного апарата 6 проводять мембранну мікрофільтрацію з відділенням від рідкої фази радіонуклідів у колоїдній формі, які по лінії 7 повертають у потік рідких радіоактивних відходів після подачі в нього озону. Після цього у фільтр-контейнері 8 на селективних сорбентах проводять доочищення рідкої фази від радіонуклідів, що залишилися в іонній формі, а шлам, що утворився, у блоці 9 і відпрацьовані сорбенти в блоці 10 переводять у тверду форму й відправляють на тривале зберігання.

Приклад. Пропонований спосіб був застосований для переробки рідких радіоактивних відходів наступної складу:

| | |
|--|-------------------------------------|
| - сухий залишок (висушування при $t=105^{\circ}\text{C}$) | - 324г/л; |
| - прожарений залишок (мінеральна частина) | - 286г/л; |
| - зважена частина (на фільтрі «синя стрічка») | - 62г/л; |
| - загальна питома активність | - $1,2 \cdot 10^{-6} \text{Ки/л}$; |
| - ^{137}Cs | - $0,8 \cdot 10^{-6} \text{Ки/л}$; |
| - ^{60}Co | - $1,2 \cdot 10^{-6} \text{Ки/л}$; |

Вихідний потік рідких радіоактивних відходів надходить на фільтр попереднього очищення 1, де

відбувається звільнення потоку від основної частини суспензії. Тонкість фільтрування - $< 50 \text{мкм}$. Періодично фільтр регенерується. Шлам, що утворився з відділених зважених часток, з фільтра 1 акумулюється в блоці 9, де після його заповнення роблять переведення шламу у твердий стан шляхом додавання цементу. Потік фільтрату надходить у збірну ємність 2, що одночасно є відстійником. Вона обладнана нижнім спуском для періодичного виводу шламу, що надходить у блок 9. З ємності 2 розчин насосом прокачується через блок 3 генерування й введення озону й повертається в ємність 2. Введення озону здійснюється за допомогою ежектора. При цьому відбувається окислювання органічних компонентів до CO_2 і H_2O і мінеральних іонних компонентів до гідроокисів. Повнота окислювання визначається відбором проб на наявність ізотопу ^{60}Co у фільтраті проби (на фільтрі «синя стрічка»).

Озонування рідких радіоактивних відходів провадилося при $\text{pH } 12,5$, витрата озону склала 6,5г на 1л розчину. При відсутності попереднього фільтрування витрата озону становила би 10,5г на 1л розчину.

Окислений потік надходить на сітчастий фільтр 4 з тонкістю фільтрування $< 5 \text{мкм}$, що так само періодично регенерується імпульсом зворотного струму фільтрату, а шлам надходить у блок 9. Прояснена рідка фаза насосом під тиском 0,25МПа подається на мембранний апарат 6, оснащений керамічними мікрофільтраційними мембранами з порами 0,2мкм. Фільтрат передається далі на фільтр-контейнер 8 селективної сорбції, концентрований потік радіонуклідів повертається на повторне розділення у фільтрі 4. За рахунок асоціювання колоїдних часток, у тому числі й радіоколоїдів, при концентруванні розчину з'являється можливість їхнього втримання на сітчастому фільтрі 4, після чого вони попадають у шлам.

Параметри виділеної рідкої фази після мембранного апарата наступні:

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| - сухий залишок | -216г/л; |
| - прожарений залишок | - 201г/л; |
| - зважена частина | - не визначається; |
| - загальна питома активність | - $1,05 \cdot 10^{-6} \text{Ки/л}$; |
| - ^{137}Cs | - $0,78 \cdot 10^{-6} \text{Ки/л}$; |
| - ^{60}Co | - $< 1 \cdot 10^{-9} \text{Ки/л}$; |

При відсутності мікрофільтрації загальна питома активність розчину залишається підвищеною до рівня $1,15 \cdot 10^{-9} \text{Ки/л}$ за рахунок проскакування через фільтр 4 колоїдної фракції радіонуклідів.

Після селективної сорбції на сорбенті НЖА (фероціанід нікелю) питома активність розчину знижується до величини $0,5 \cdot 10^{-10} \text{Ки/л}$, що нижче граничного рівня й дозволяє поводитися з розчином як зі звичайним хімічним відходом.

Пропонований спосіб закладений у проект промислової установи для АЕС.

