

Изобретение относится к способам получения нерастворимого таннина, к способу обработки отходов с применением нерастворимого таннина и к способу адсорбции с применением таннина, которые находят свое практическое применение при обработке жидких отходов, содержащих вещества ядерного топлива, ионы железа и т.д.

Обычно такие ядерные вещества, как уран или торий при химической обработке остаются в отработанной жидкости и сливаются.

Известен способ обработки отработанной жидкости, в котором такие радиоактивные вещества, как уран и торий, удаляются с помощью флокуляции и соосаждения гидроокиси железа. С помощью этого способа, однако, полученные осадки не могут быть уничтожены, так как они являются несгораемыми.

Поэтому более широкое применение находит способ обработки отработанных жидкостей с помощью адсорбента, который после использования легко сжигается с образованием малого количества радиоактивных отходов. При этом обычно используется адсорбент, который адсорбирует радиоактивные вещества, сам при этом не растворяясь в отработанной жидкости.

В заявке на патент Японии с выложенным номером 02032299 для обработки отработанных жидкостей, содержащих радиоактивные элементы, предлагается применение в качестве адсорбента фиксированного таннина, связанного на целлюлозе, и предварительно выдержанного от 30 до 60 мин в растворе аммиака для повышения его адсорбционной эффективности.

В заявке на патент Японии с выложенным номером 01155947 описан способ адсорбции элементов ядерного топлива и органических веществ, содержащих железо, с использованием гидратированной гелевой композиции таннина хурмы, альдегида, воды или таннина хурмы, кислоты, воды. В этом способе в качестве адсорбента применяется гидратированная гелевая композиция, которая изготавливается путем добавления таннина хурмы к водному раствору альдегида, такого как глутаральдегид, ацетальдегид, глиоксаль или формальдегид или к водному раствору кислоты, такой как серная кислота, фосфорная кислота, уксусная кислота или пропионовая кислота. Указанная композиция имеет чрезвычайно высокую способность поглощать элементы ядерного топлива, содержащиеся в отработанной жидкости после обработки или очистки ядерного топлива, в растворе фосфорной кислоты или морской воде. Указанный продукт проявляет также высокую адсорбционную способность к железосодержащим органическим веществам, таким как гаммаглобулин или органические соли железа, и может быть использован для адсорбционного извлечения этих органических веществ.

Наиболее близкий способ обработки жидкостей с отходами, являющимися материалами ядерного топлива, например, урана или тория, описан в выложенной заявке Японии JP-A-63 - 61998. Раскрыт способ обработки жидкостей с отходами, являющимися материалами ядерного топлива, например, урана или тория, или содержащими ионы железа, путем обработки их адсорбентом на основе таннина. Известное гидратизированное гелевое соединение получают в результате взаимодействия альдегида или кислоты, такой как серная или фосфорная, с таннином хурмы для превращения раствора таннина в гель.

Указанный выше способ не свободен от недостатков. В указанном способе только таннины хурмы могут быть использованы в качестве адсорбента при обработке упомянутой отработанной жидкости, так как только таннин хурмы образует "нерастворимый таннин" - гидратированное гелевое соединение - в указанных условиях. Здесь и далее термин "нерастворимый таннин" используется для обозначения таннина, который преобразован в гель, нерастворимый в воде. Если используют какой-либо другой натуральный таннин, а не таннин хурмы, то такой таннин не может превращаться в гель даже при взаимодействии с альдегидом или кислотой.

Кроме того, способ обработки отработанной жидкости согласно прототипу осуществляется с использованием нерастворимого адсорбента, который изготавливается заранее.

Все указанное делает обычный процесс обработки отработанной жидкости трудоемким и дорогостоящим.

В основу изобретения поставлена задача создать способ обработки жидкостей с отходами, являющимися материалами ядерного топлива, например, урана или тория, или содержащими ионы железа, путем обработки их адсорбентом на основе таннина, в котором в качестве адсорбента используют нерастворимый таннин, полученный путем растворения таннина в водном растворе альдегида и осаждения аммиаком осадка, подвергаемого далее старению, что позволяет использовать иные природные таннины, чем таннин хурмы, что упрощает процесс изготовления нерастворимого таннина и делает процесс очистки отработанной жидкости более быстрым и экономичным.

Поставленная задача решена тем, что предложен способ обработки жидкостей с отходами, являющимися материалами ядерного топлива, например, урана или тория, или содержащими ионы железа, путем обработки их адсорбентом на основе таннина, в котором в качестве адсорбента используют нерастворимый таннин, полученный путем растворения таннина в водном растворе альдегида и осаждения аммиаком осадка, подвергаемого далее старению. Такой способ дает возможность использовать помимо таннина хурмы другие природные таннины, при этом целесообразно использовать спущенный (конденсированный) таннин, выбранный из таннина коры квебрахо, таннина австралийской акации, таннина мангового дерева, таннина ели, таннина гамбира, таннина акакатехина или таннина красильного дуба. Такой выбор делает способ более удобным и экономичным. Целесообразно в качестве альдегида использовать формальдегид, ацетальдегид или глутаральдегид, как наиболее эффективные реактивы для быстрого осаждения осадка. Целесообразно при этом, чтобы концентрация водного раствора альдегида была не менее 0,02 мас.% и концентрация растворенного таннина не менее 0,02 мас.% для максимального выхода осадка. Целесообразно также подвергать осадок старению в течение периода времени не менее чем несколько минут, чтобы предотвратить растворение осадка кислотами, используемыми для десорбции радиоактивных элементов.

В отличие от прототипа, в предлагаемом способе может быть использован адсорбент в виде нерастворимого таннина, который может быть получен с использованием помимо таннина хурмы других природных таннинов. Кроме того, чтобы использовать предлагаемый способ, не обязательно изготавливать адсорбенты заранее. При данном способе обработки отработанной жидкости, изготовление адсорбента и процесс адсорбции могут быть осуществлены одновременно. Кроме того, после обработки отработанной жидкости адсорбенты легко сжечь, причем при этом не вырабатываются никакие ядовитые

газы. Наконец, применение таннинов иных, чем таннин хурмы, и отсутствие необходимости предварительного изготовления, обработки и выдержки адсорбентов делают способ более простым, удобным и экономичным, чем способ согласно прототипу.

На фиг.1 изображен график зависимости между pH ураносодержащего раствора и процентом извлечения урана посредством адсорбции в соответствии с примером 1; на фиг.2 - график, подобный графику на фиг.1, показывающий зависимость между pH раствора, содержащего уран и фтористоводородную кислоту, и процентом извлечения урана посредством адсорбции в соответствии с примером 2; на фиг.3 - график, показывающий зависимости между количеством подачи в колонку и содержанием урана в стоке.

В предложенном способе обработки жидкостей с отходами являющимися материалами ядерного топлива, например, урана или тория, или содержащими ионы железа, предлагается их обработка адсорбентом на основе таннина, причем в качестве адсорбента используют нерастворимый таннин, полученный путем растворения таннина в водном растворе альдегида и осаждения аммиаком осадка, подвергаемого далее старению.

Для получения нерастворимого таннина в соответствии с изобретением таннин сначала растворяют в водном растворе альдегида. Предпочтительно используется сгущенный таннин, такой как таннин квебрахо, таннин австралийской акации, таннин ели, таннин гамбира, акацтехин и таннин коры дуба. Кроме того можно использовать любой водный раствор формальдегида, раствор ацетальдегида и раствор глутарового альдегида. Однако водный раствор формальдегида наиболее предпочтителен, так как при этом скорость образования осадков самая большая. Формальдегид является материалом, содержание которого в сточной жидкости оговорено законом. Однако он взаимодействует с аммиаком, который добавляется на следующей стадии для образования гексаметилентетрамина, который не вызывает проблем в соответствии с законами, регулирующими его содержание в сточной жидкости.

Целесообразно, чтобы содержание альдегида в водном растворе альдегида составляло не менее 0,02мас.% и чтобы количество добавляемого таннина соответственно составляло не менее 0,02мас.%. Если содержание как альдегида, так и таннина меньше 0,02мас.%, таннин не будет осаждаться при добавлении аммиака. Поэтому целесообразно увеличить содержание альдегида и таннина для того, чтобы обеспечить большой выход осадка. Однако если это содержание превышает 40мас.%, то во время стадии растворения таннина усиливается характерный раздражительный запах альдегида, что ухудшает рабочие условия в окружающей среде. Следовательно, концентрации альдегида и таннина можно ограничить пределами от 0,02 до 40мас.%.

После этого аммиак добавляют в водный раствор альдегида, содержащий растворенный таннин, для того чтобы образовался осадок, содержащий таннин, как главный составляющий компонент. Количество добавляемого аммиака целесообразно определить таким образом, чтобы полностью выделить таннин, растворенный в растворе. Однако, даже если количество аммиака недостаточно, нерастворимый таннин, который не растворяется даже в водном растворе кислоты, можно получить путем отделения осадка фильтрованием и погружения его в водный аммиак с числом pH 10.

Осадок, содержащий таннин, как главный составляющий компонент, подвергают затем испарению, фильтрованию или подобной обработке для удаления содержащейся в нем воды, а затем оставляют для старения (выдержки). Если кислота, такая как азотная, добавляется сразу после образования осадка, осадок вновь растворяется в ней. Однако этому противодействует указанный процесс старения. Время, необходимое для старения, составляет всего несколько минут, в случае если старение осуществляется при хорошем доступе воздуха.

В результате процесса старения осадок из зеленовато-коричневого становится коричневым или, в некоторых случаях, темно-коричневым. Образованный таким образом коричневый осадок является стабильным и нерастворимым в воде, и он не растворяется даже в кислоте. Следовательно, его можно использовать как в щелочных, так и в кислотных растворах. Кроме того, нерастворимый таннин, полученный таким образом, обладает превосходной адсорбирующей способностью при его использовании в качестве адсорбента и, следовательно, его можно эффективно использовать для адсорбции вещества ядерного топлива, таких как уран или торий, или ионов железа, содержащихся в растворе, таком как отработанная жидкость. При проведении обработки отработанной жидкости для осуществления адсорбции с применением нерастворимого таннина можно применять порционный или колончатый способ.

Как было описано, при получении нерастворимого таннина в соответствии с изобретением можно применять таннины, существующие в природе, и поэтому можно хорошо использовать природные ресурсы. И конкретно, поскольку таннин можно получить с низкими затратами, способ в соответствии с изобретением является очень экономичным.

Настоящее изобретение описано ниже более подробно с помощью примеров.

Пример 1. 8г таннина австралийской акации растворили в водном растворе, содержащем 37% по массе формальдегида. Затем не менее 14мл водного аммиака (13,7н.) было добавлено в раствор для выделения таннина. Затем осажденный таннин, полученный таким образом, отделили посредством фильтрования и подвергли старению для получения нерастворимого таннина.

Приготовили 250мл раствора, содержащего 225 частей на миллиард урана, и 25мг (сухая масса) нерастворимого таннина, полученного как было описано, добавили в качестве адсорбента. Затем измерили количество извлеченного урана для разных значений pH ураносодержащего раствора. Результаты показаны на фиг.1.

Извлечение  $\alpha$  определяли по следующей формуле

$$\alpha = \{(C_0 - C_t)/C_0\} \times 100 (\%),$$

где  $C_0$  и  $C_t$  соответственно обозначают начальное содержание урана в растворе и содержание урана после адсорбции.

Как ясно видно на фиг.1, адсорбент из нерастворимого таннина обладает большой эффективностью при адсорбции урана в области значений pH 4 - 9,5.

Пример 2. 100мг (сухая масса) нерастворимого таннина, приготовленного в примере 1, добавили в качестве адсорбента в 250мл раствора, содержащего 192,5 частей на миллиард урана и 14,6г/л фтористоводородной кислоты, а раствор перемешивали в течение приблизительно 2ч для того, чтобы

адсорбент адсорбировал уран. Результаты показаны на фиг.2.

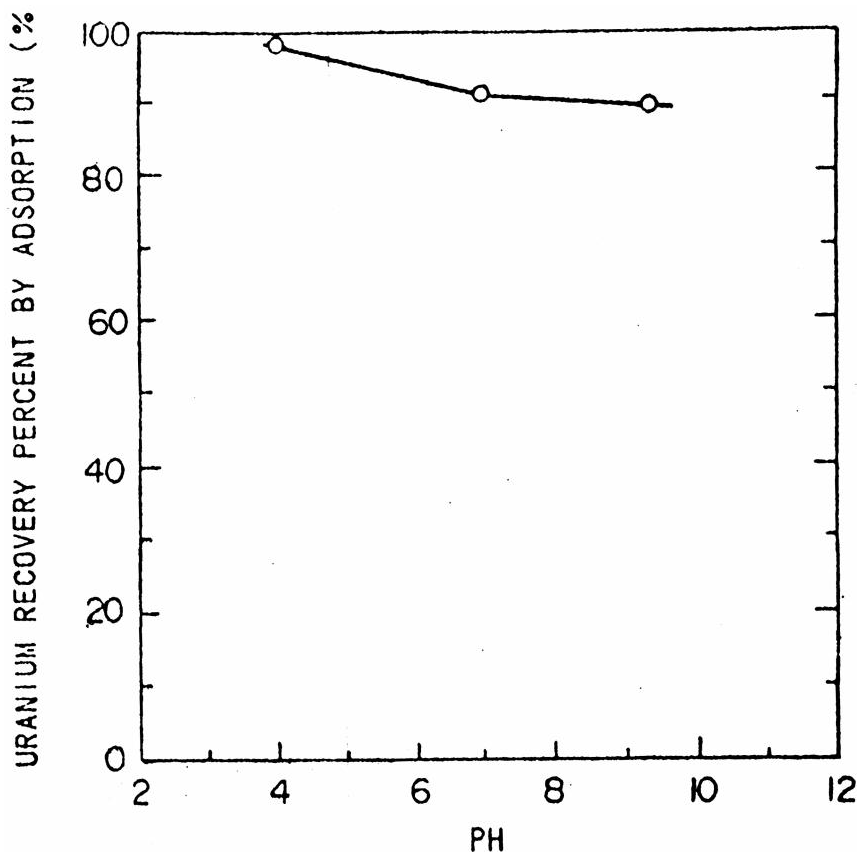
Как видно на фиг.2, адсорбент из нерастворимого таннина обладает большой эффективностью адсорбции урана в щелочном диапазоне.

Пример 3. Нерастворимый таннин, полученный в примере 1, уложили в колонки с внутренним диаметром 10мм таким образом, чтобы высота составила 81мм, и дали течь раствору с содержанием урана 1,215 частей на миллион (при pH 10,3) с объемной скоростью  $17\text{ч}^{-1}$ . Затем во время, когда раствор протекал через колонки через заданные промежутки времени измерили содержание в стоке из колонки. Результаты показаны на фиг.3. Результаты показывают, что содержание урана в стоке колонки всегда меньше 11 частей на миллиард и, следовательно, адсорбент обладает превосходной способностью адсорбции урана.

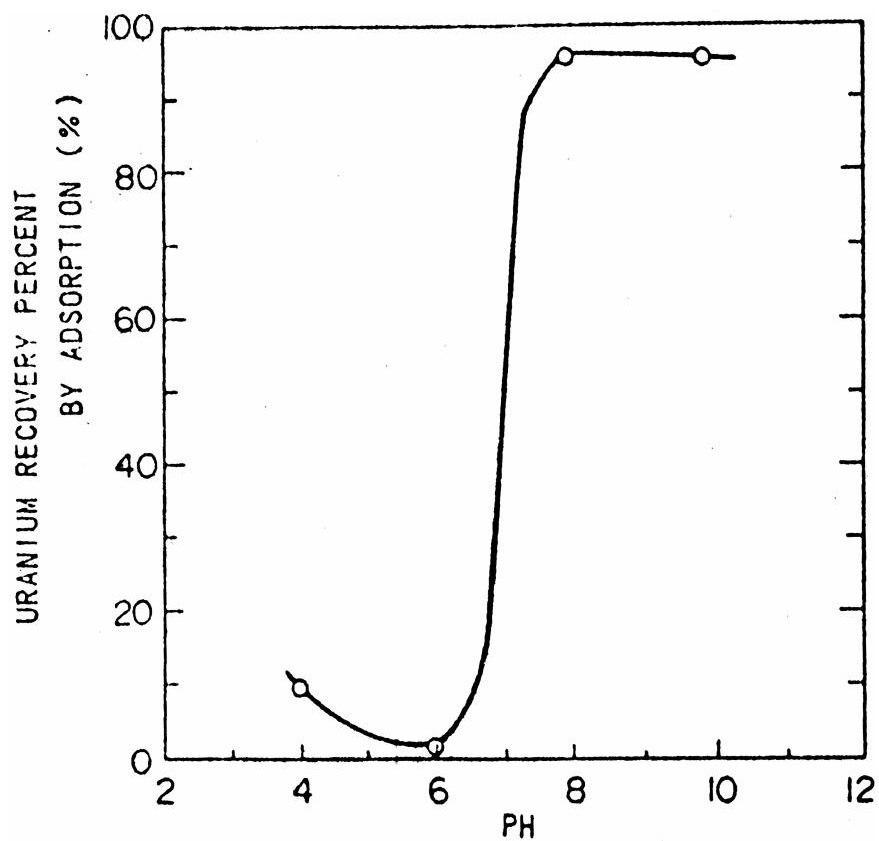
Пример 4. Нерастворимый таннин, полученный как это было описано выше, уложили в колонки так же, как в примере 3, и отработанную жидкость с содержанием тория  $1,81 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$  ( $\text{мкКи}/\text{см}^3$ ) пропустили через колонки. Затем, через 8 часов содержание тория в стоке колонки составляло  $1,51 \times 10\text{Ci}/\text{cm}^3$ . Следовательно, подтверждается, что адсорбент из нерастворимого таннина адсорбировал 91% тория.

Пример 5. 200мг (сухая масса) нерастворимого таннина, полученного как в примере 1, добавили в качестве адсорбента в 1л воды, содержащей 3,6 частей на миллиард ионов железа и подвергли контактному перемешиванию в течение 1ч. После фильтрования измеренное содержание ионов железа в фильтрате составило 0,4 частей на миллиард, что подтверждает, что количество адсорбции ионов железа на 1г нерастворимого таннина составило 16мг.

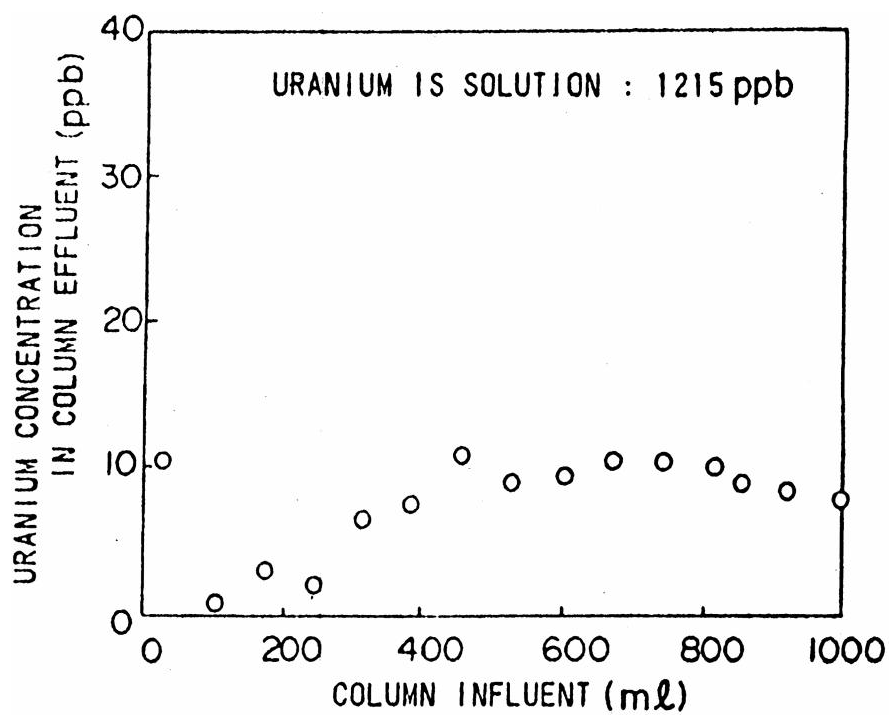
Очевидно, что различные изменения и варианты в настоящем изобретении возможны в отношении указанных примеров. Поэтому следует понимать, что изобретение можно использовать иначе, чем было описано, не выходя за пределы объема предлагаемой формулы изобретения.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3