



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79944 (13) C2
(51) МПК (2006)
G21F 9/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТА УСТАНОВКА ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

1

(21) 20040604260
(22) 04.11.2002
(24) 10.08.2007
(86) РСТ/BG02/00027, 04.11.2002
(31) 106097
(32) 09.11.2001
(33) BG
(46) 10.08.2007, Бюл. №12, 2007р.
(72) Владіміров Владімір Асенов, BG
(73) Владіміров Владімір Асенов, BG
(56) BG 51265A, 15.03.1993, G21F 9/06.
(57) 1. Спосіб переробки радіоактивних відходів атомних електростанцій з водою під тиском та борним регулюванням активності, що включає роздільне збирання кислих, таких що не містять борних солей, та лужних, що містять борні солі, радіоактивних стічних вод, роздільне концентрування рідких радіоактивних відходів з рН менше 5,5 та більше 5,5, який характеризується тим, що радіоактивні відходи, що містять борну кислоту, концентрують при рН більше 5,5 до досягнення вмісту борної кислоти від 35 до 200г/л, а радіоактивні відходи з рН, меншим за 5,5, що не містять борної кислоти, концентрують до досягнення загального сольового вмісту від 400г/л до 500г/л, після чого концентрати змішують у співвідношенні від 0,5:1 до 1:2 у перерахованих грам-еквівалентах гідроксиду натрію та борної кислоти, що містяться у відході, таке співвідношення приводить до одержання суміші з рН від 8,0 до 10,1, при якому здійснюють кристалізацію бораксу, послідовне фільтрування, промивання, рекристалізацію та виділення кристалічного, радіоактивно безпечного для навколишнього середовища бораксу, з одного боку, та виділення фільтрату, що містить 20-25г/л борної кислоти, з іншого боку, одну частину якого змішують з солями лужноземельних металів, причому виділяють нерозчинні, радіоактивно безпечні для навколишнього середовища борати лужноземельних металів та рідкий радіоактивний відхід, що містить 2-4г/л борної кислоти, а іншу частину фільтрату, із вмістом від 20 до 25г/л борної кислоти, та розчин бораксу з подібним вмістом борної кислоти переробляють шляхом електродіалізу до одержання розчину гідроксиду натрію з концентрацією до 150г/л та розчину борної кислоти з концентрацією до 60г/л.

2

2. Спосіб за п. 1, який характеризується тим, що як солі лужноземельних металів використовують кальцієві та/або магнієві солі, та/або суміші з них.
3. Спосіб за п. 1, який характеризується тим, що електродіаліз розчину бораксу здійснюють із використанням температуростійких мембран з електричним струмом напругою від 5,0 до 55В та силою струму від 0,2 до 45А.
4. Установа для переробки радіоактивних відходів атомних електростанцій, що складається з реактора-гомогенізатора, що живиться від з'єднаних з ним резервуарів радіоактивних відходів із значенням рН нижче 5,5 та рН вище 5,5, а також резервуара з добавками для коригування рН, сепаратора для кристалічної фази бораксу та рідкого радіоактивного відходу, який характеризується тим, що рідкий радіоактивний відхід, що містить 20-25г/л борної кислоти, виділений у сепараторі 5, надходить до змішувача-відстійника 6, з яким у верхній частині з'єднаний резервуар 7 для подачі розчинів солей лужноземельних металів, а у нижній частині змішувач-відстійник 6 з'єднаний із сепаратором для боратів 8, з якого кристалічна фаза лужноземельних боратів надходить для очистки до роздільника 9, після чого її подають до пакетувального пристрою 21, а рідкий радіоактивний відхід, із вмістом борних солей, що дорівнює 2-4г/л, подають до резервуара для перероблених радіоактивних відходів 10, а з іншого боку, кристалічну фазу бораксу, одержану у сепараторі 5, подають і розчиняють у резервуарі 11, фільтрують на фільтрі 12, транспортують до реактора 13 та сепаратора 14, з якого перекристалізований боракс надходить до роздільника 16, маточний розчин збирають у резервуарі 15 і повертають до буферного резервуара 11, а одну частину перекристалізованого бораксу з роздільника 16 подають до пакетувального пристрою 21, в той час, як другу частину перекристалізованого бораксу з роздільника 16 подають для розчинення у резервуарі 17, або сюди також подають і розчин бораксу з реактора 13, після чого розчинений боракс надходить до електродіалізного вузла 18, з якого після електродіалізу подають розчин борної кислоти до резервуара 19 та розчин гідроксиду натрію до резервуара 20.

(13) C2

(11) 79944

(19) UA

Винахід відноситься до способу та установки для переробки радіоактивних відходів, одержаних при експлуатації атомних електростанцій з реакторами із водою під тиском та борним регулюванням реактивності і може бути застосований для одержання продуктів таких як боракс, кальцієво-магнієві борати, розчини борної кислоти та гідроксиду натрію із припустимим вмістом радіоактивних ізотопів, придатних для вторинного використання та більш якісного захисту навколишнього середовища.

Є відомим спосіб переробки радіоактивних стічних вод [BG 32683], які концентрують до практично сухої солі, після чого обробляють спиртами з якомога довшим вуглецевим ланцюгом. При обробці солей, що містять борну кислоту, спиртами відбувається естерифікація борної кислоти та спирту. Одержаний естер обробляють шляхом дистиляції при високій температурі (більше 100°C) до одержання борної кислоти.

Недоліком способу є те, що він потребує використання високих температур, а також спиртів з якомога довшим вуглецевим ланцюгом і передбачає використання дистиляції естерів борної кислоти за умов значних витрат теплової енергії. В цілому процес є достатньо складним та трудомістким.

Також є відомим спосіб переробки радіоактивного відходу [BG 51265A] до одержання розчину борної кислоти, що містить радіонукліди у концентрації, припустимої для навколишнього середовища. Спосіб складається з кількох етапів - концентрування радіоактивних відходів із різними показниками рН, менше 4.5 та більше 8.5 і наступного змішування концентратів. За умов використання прийнятного температурного режиму одержують радіоактивний відхід, що містить борну кислоту з концентрацією 15-20г/л та боракс із припустимим для навколишнього середовища вмістом радіоактивних ізотопів, що є нерадіоактивним відходом. За допомогою придатної технології - іонообміну або електродіалізу з бораксу одержують розчин борної кислоти.

Недоліком методу є одержання радіоактивного відходу, що підлягає довготривалому зберіганню, і містить 15-20г/л нерадіоактивної борної кислоти, що займає об'єм у сховищах для радіоактивних відходів, знижує якість цементної матриці та сприяє вимиванню радіоактивних ізотопів з матриці за умов використання способу цементування радіоактивних відходів.

Метою даного винаходу є створення способу та установки для переробки рідких радіоактивних відходів, що дозволяють здійснювати підготовку радіоактивних відходів для довготривалого зберігання за умов мінімального вмісту нерадіоактивної борної кислоти і одержання придатних для вторинного використання матеріалів, без небезпеки для навколишнього середовища.

Зазначена мета вирішується у спосіб, при якому після окремого збору кислих та лужних радіоактивних відходів здійснюють окреме концентрування радіоактивних відходів, що з одного боку мають рН більше 8.5 до досягнення вмісту борної

кислоти від 35 до 200г/л та з іншого боку радіоактивних відходів, що мають рН менше 6.0 і не містять борної кислоти, до досягнення загального сольового вмісту від 400 до 500 г/л. Після чого концентрати змішують в співвідношенні від 0.5:1 до 1:2 у перерахованих грам-еквівалентах гідрооксиду натрію до борної кислоти, що містяться у відході. Вищевказані співвідношення призводять до зміни рН суміші від 8.0 до 10.1. У разі необхідності додаткової корекції рН використовують коригувальні добавки - азотну або іншу кислоту, карбонат або гідроксид натрію. При цьому відбувається процес виділення бораксу, а концентрація борної кислоти у маточному розчині сягає 20-25г/л. Виділені кристали бораксу розчиняють та фільтрують з метою виділення спільних осадів солей. З очищеного розчину перекристалізують боракс із таким вмістом радіоактивних ізотопів, що він є радіаційно безпечним для навколишнього середовища і може зберігатися у стандартних сховищах для хімікатів.

Після фільтрації кристалів бораксу, можливим є використання частини фільтрату з концентрацією 20-25г/л або з виділених кристалів бораксу можна приготувати розчин з тією ж самою концентрацією для переробки шляхом електродіалізу до одержання розчинів борної кислоти з концентрацією від 0.1 до 60г/л та гідрооксиду натрію з концентрацією до 150г/л. Електродіалізний вузол працює при використанні температуростійких мембран та електричного струму з напругою від 5.0 до 55 В і сили струму від 0.2 до 45 А.

Основну частину одержаного радіоактивного відходу (фільтрату), що містить борну кислоту з концентрацією 20-25г/л обробляють солями лужноземельних металів, при цьому відбувається виділення нерозчинних боратів. У цій реакції одержують радіоактивний відхід - фільтрат, що містить 2-4г/л борної кислоти.

Як солі лужноземельних металів використовують кальцієві і магнієві солі або їх суміші.

Способом очистки радіоактивних відходів відповідно до винаходу одержують:

- боракс із припустимим для навколишнього середовища вмістом радіоактивних ізотопів, що містить тільки ізомери цезію з максимальною сумарною концентрацією 800Бк на один кілограм бораксу;

- кальцієві, магнієві або кальцієво-магнієві борати із припустимим для навколишнього середовища вмістом радіоактивних ізотопів;

- розчин борної кислоти із припустимим для навколишнього середовища вмістом радіоактивних ізотопів;

- розчин гідрооксиду натрію, що містить тільки ізомери цезію з максимальною сумарною концентрацією до 800Бк на кілограм натрієвої основи;

- радіоактивний відхід, що містить близько 5г/л борної кислоти. Спосіб за даним винаходом реалізують за допомогою установки для обробки радіоактивних відходів.

Установка містить реактор-гомогенізатор, що живиться від з'єднаних з ним резервуарів для радіоактивних відходів з рН нижчим 5.5 та рН біль-

шим 5.5, а також резервуару для коригуючих рН домішок.

Реактор-гомогенізатор також з'єднаний із сепаратором для кристалічної фази бораксу та рідкого радіоактивного відходу, що містить 20-25г/л борної кислоти.

Рідкий радіоактивний відхід надходить до змішувача-відстійника, що у верхній своїй частині з'єднаний із резервуаром для подачі розчинів солей лужноземельних металів, а у нижній частині - із сепаратором для лужноземельних боратів. Від останньої кристалічної фази лужноземельні борати надходять для очистки у розділювач, після чого подаються до пакетувального пристрою, а рідкий радіоактивний відхід із вмістом 2-4г/л борних солей надходить до резервуару для перероблених радіоактивних відходів.

Інший продукт, що виходить із сепаратора з'єданого із реактором-гомогенізатором, а саме кристалічну фазу бораксу, подають та розчиняють у буферному резервуарі для розчину бораксу, фільтрують через фільтр, транспортують до реактору та сепаратору, з яких перекристалізований боракс надходить у розділювач, а маточний розчин збирають у резервуар та повертають до буферного проміжного резервуара для розчину бораксу.

Одну частину від перекристалізованого бораксу з розділювача подають до пакетувального пристрою, а іншу частину подають для нового розчинення у резервуарі, після чого розчин надходить до електродіалізного вузла, де отримують розчини борної кислоти та гідрооксиду натрію.

Переваги способу та установки для переробки радіоактивних відходів відповідно до винаходу полягають у наступному:

- з радіоактивних відходів одержують придатні для використання продукти - боракс, кальцієво-магнієві борати, розчини борної кислоти та натрієвої основи із припустимим для навколишнього середовища вмістом радіоактивних ізоотопів;

- радіоактивний відхід, одержаний внаслідок запропонованих способу та установки придатний для довготривалого зберігання і містить дуже малі кількості борної кислоти, таким чином нерадіоактивні продукти не займають великі об'єми у сховищах для радіоактивних відходів.

Винахід пояснений доданою технологічною схемою установки для переробки радіоактивних відходів від атомних електростанцій зображеної на фігурі 1.

Пояснювальний список позначень Установка складається з наступних споруд:

1 - резервуар для радіоактивних відходів з рН меншим за 5.5

2 - резервуар для радіоактивних відходів з рН більшим за 5.5

3 - резервуар для коригувальних домішок для регулювання рН

4 - реактор-гомогенізатор

5 - сепаратор для кристалічної фази бораксу та рідкого радіоактивного відходу

6 - змішувач-відстійник

7 - резервуар для розчинів солей лужноземельних металів

8 - сепаратор для боратів (кальцієвих та магнієвих)

9 - розділювач

10 - резервуар для перероблених радіоактивних відходів з концентрацією 2-4г/л борних солей

11 - буферний резервуар для розчину бораксу

12-фільтр

13 - реактор-кристалізатор

14 - сепаратор для перекристалізованого бораксу

15 - проміжний резервуар

16 - розділювач бораксу

17 - резервуар для розчинення перекристалізованого бораксу

18 - електродіалізний вузол

19 - резервуар для розчину борної кислоти

20- резервуар для розчину натрієвої основи 21 - пакувальний пристрій.

Установка працює наступним чином:

Радіоактивний відхід з рН меншим за 5.5. з резервуара 1 та радіоактивний відхід з рН більшим за 5.5. з резервуара 2 змішують у реакторі-гомогенізаторі 4 з добавками з резервуару 3. В результаті взаємодії виділяють боракс у сепараторі 5. Кристалічну фазу бораксу перекидають та розчиняють у буферному резервуарі 11, фільтрують через фільтр 12, транспортують до реактора-кристалізатора 13 і перекидають до сепаратора для перекристалізованого бораксу 14, після чого для відокремлення бораксу подають у розділювач 16 та пактують у пакетувальному пристрої 21. Маточний розчин з сепаратора 14 збирають у резервуарі 15 і подають для вторинного використання у буферному резервуарі 11.

Рідкий радіоактивний відхід після виділення бораксу у сепараторі 5 транспортують до змішувача-відстійника 6, де його змішують із розчином лужноземельних солей з резервуару 7, виділяють борати в сепараторі 8, очищують у розділювачі 9 та пактують у пакетувальному пристрої 21. Одержаний у відстійнику 6 рідкий радіоактивний відхід, що містить борні солі з концентрацією від 2 до 4г/л через сепаратор 8 подають для зберігання до резервуару перероблених радіоактивних відходів 10.

Перекристалізований боракс з розділювача 16, після розчинення у резервуарі 17 подають до електродіалізного вузла 18, після чого у резервуарі 19 одержують розчини борної кислоти із концентрацією до 60г/л, а у резервуарі 20 - розчини натрієвої основи із концентрацією до 150г/л.

Приклади використання винаходу

Приклад 1

Беруть 1л радіоактивного відходу з рН 8.0, що містить 35г/л борної кислоти (борні солі) та змішують із радіоактивним відходом з рН 10.1 допоки суміш сягне значення рН, що дорівнює 9.1. Після виділення бораксу у вигляді твердої кристалічної маси, до залишку рідкого радіоактивного відходу додають 9.0мл розчину нітрату кальцію з концентрацією 900г/л. Одержаний нерозчинний борат кальцію виділяють із суміші, а рідкий радіоактивний відхід підлягає концентруванню до одержання останнього з концентрацією 2.2г/л борної кислоти. Окремі кальцієві борати піддають неодноразовій промивці водою і виділяють як нерадіоактивні продукти. Із виділеного та кристалізованого бораксу виготовляють розчин з концентрацією 20г/л та направляють на електродіаліз. У електродіалізно-

концентрацією 500 г/л. Одержані нерозчинні магнієві борати виділяють із суміші, а рідкий радіоактивний відхід концентрують до одержання останнього з концентрацією 3.4 г/л борної кислоти.

Виділений боракс подають на перекристалізацію після чого з очищеного бораксу виготовляють розчин з концентрацією 25г/л, який направляють на електродіаліз за умови використання температуростійких мембран та електричного струму з напругою 55В та силою струму 45А. Виробляють: розчин борної кислоти з концентрацією 59г/л та розчин гідрооксиду натрію з концентрацією 150г/л.

Беруть 1л радіоактивного відходу з рН 10.0, що містить 200г/л борної кислоти (борні солі) та змішують з радіоактивним відходом з рН 4.0 допоки суміш сягне значення рН, що дорівнює 8.2. Після виділення бораксу у вигляді твердої кристалічної маси, до залишку рідкого радіоактивного відходу додають 9.4мл розчину хлориду магнію з

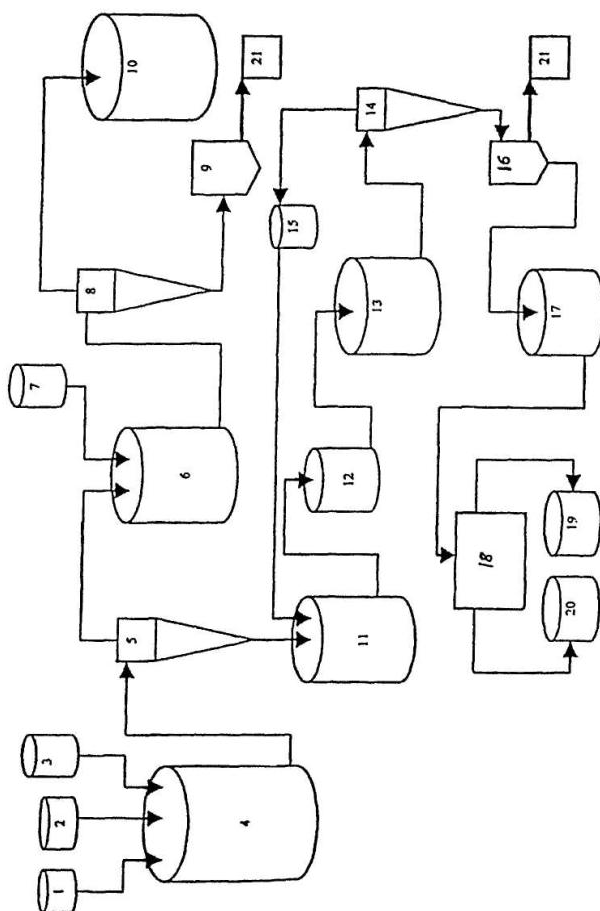


Fig. 1