



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1587851**

A1

(51)5 C 02 F 1/42

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4471964/24-26

(22) 01.08.88

(71) Предприятие "Донтехэнерго" Производственного объединения по наладке, совершенствованию технологии и эксплуатации электростанций и сетей "Союзтехэнерго"

(72) С.П.Высоцкий, В.Н.Ружинский и Г.А.Заблуда

(53) 541.183.12(088.8)

(56) Информационный материал фирмы "JGC Corporation" wet oxidation of radioactive sludges using hydrogen peroxide, p. 5, 1980.

(54) СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ ИОНИТНЫХ СМОЛ СПЕЦВОДОЧИСТОК

(57) Изобретение относится к переработке радиоактивных отходов атомных электростанций и позволит повысить степень разрушения ионитовых смол при одновременном снижении расхода перекиси водорода в качестве окислителя. Способ разрушения ионитовых смол спецводоочисток атомных электростанций осуществляют путем их окисления перекисью водорода в присутствии катализатора, которым насыщают влажную смолу перед окислением, а ввод окислителя осуществляют ступен-

2
чато до полного растворения ионита. При окислении катионита в качестве катализатора используют Fe^{2+} в количестве 0,1 моль/дм³ влажного катионита, при окислении высокоосновного анионита - ионы меди в количестве 0,35 моль/дм³ влажного ионита, а при окислении низкоосновного анионита - 0,04 моль/дм³. Перекись водорода при разрушении катионита вводят сначала в количестве 10-20% от объема пульпы, а после резкого повышения температуры смеси дозирования перекиси водорода осуществляют с объемной скоростью 0,25-0,50 дм³/(ч·кг) сухого ионита или 0,4-0,8 дм³/(ч·дм³) влажного ионита. При разрушении высокоосновных анионитовых смол перекиси водорода дозируют сначала со скоростью 0,15 дм³/ч кг сухого ионита или 0,30 дм³/ч дм³ влажного ионита, а при появлении обильной пены скорость дозирования окислителя снижают в три раза. При разрушении низкоосновных смол перекись водорода сначала вводят в количестве 20-25% от объема пульпы, а после повышения температуры окислитель дозируют со скоростью 0,1 дм³/(ч·кг) сухого ионита или 0,4 дм³/(ч·дм³) влажного ионита. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.

Изобретение относится к переработке радиоактивных отходов атомных электростанций и может быть использовано в атомной энергетике и на водоочистных установках среднего машиностроения.

31-90

Цель изобретения - повышение степени разрушения ионитных смол при одновременном снижении расхода перекиси водорода на их разрушение.

Способ разрушения ионитных смол (катионитов или анионитов) спецво-

(19) **SU** (11) **1587851** **A1**

доочисток атомных электростанций осуществляют путем их окисления перекисью водорода в присутствии катализатора в виде соли двухвалентного металла, при этом смолу перед вводом окислителя насыщают катализатором, а ввод окислителя в обрабатываемую смолу осуществляют ступенчато, сначала в количестве, достаточном для начала реакции, а затем после истечения индукционного периода - остальную часть H_2O_2 до полного растворения ионита. В качестве катализатора при окислении катионита используют соль двухвалентного сернокислого железа в количестве 0,1 моль/дм³ влажного катионита в пересчете на Fe^{+2} , а при окислении высокоосновного анионита сернокислую медь в количестве 0,35 моль/дм³ влажного ионита и низкоосновного анионита 0,04 моль/дм³ в пересчете на Cu^{2+} . При разрушении катионитных смол перекись водорода вводят сначала в количестве 10-20% от объема пульпы и после истечения индукционного периода, сопровождаемого резким повышением температуры смеси, осуществляют дозирование перекиси водорода с объемной скоростью 0,25-0,50 дм³/ч кг сухого катионита или 0,04-0,8 дм³/ч дм³ исходного влажного катионита.

При разрушении анионитных высокоосновных смол перекись водорода дозируют поэтапно с выдержкой во времени вначале со скоростью не более 0,15 дм³/ч кг сухого анионита или 0,30 дм³/ч дм³ исходного влажного анионита, а при появлении обильной пены скорость дозирования окислителя снижают в три раза. При разрушении анионитных низкоосновных смол перекись водорода вводят сначала в количестве 20-25% от объема пульпы, а после повышения температуры окислитель дозируют со скоростью 0,1 дм³/ч кг сухого анионита или 0,4 дм³/ч дм³ исходного влажного анионита.

Применение концентрации катализатора. 0,1 моль/дм³ влажного катионита с предварительным насыщением катионита катализатором путем воздушного или другого типа перемешивания позволяет упростить технологию за счет вступления в реакцию большего количества частиц ионита с выделением в процессе реакции такого количества

тепла, которое достаточно для автоматического протекания реакции. Вследствие этого исключается необходимость выполнения сложных операций по предварительному разогреву ионитной пульпы. Первоначальный ввод перекиси водорода в количестве, необходимом для начала реакции, например 1/6 об. от исходного объема влажного ионита, обеспечивает спокойное протекание реакции без сильного разогрева, появления обильной пены и выбросов продуктов реакции из реактора. Этому же способствует выдержка ионитной загрузки с частью перекиси в течение индукционного периода, например 3-5 ч, и последующая подача перекиси водорода с объемным расходом 0,25-0,5 дм³/ч на 1 кг первоначальной массы сухого ионита 0,4-0,8 дм³ (ч·дм³) исходного влажного ионита. Во влажном катионите содержится такое количество воды, которое обеспечивает заполнение межзернового объема загрузки - заполнение водой порозности слоя. Применение в качестве катализатора соединений меди, например, в количестве 0,35 моль/дм³ влажного высокоосновного анионита и 0,04 моль/дм³ влажного низкоосновного анионита позволяет увеличить степень разрушения анионитов и снизить расход перекиси водорода на его окисление. При этом процесс разрушения высокоосновных анионитов сначала со скоростью 0,15 дм³/(ч·кг) веса сухого анионита (0,30 дм³/(ч·дм³) исходного влажного ионита). При появлении обильной пены скорость дозирования окислителя снижают в три раза. При разрушении низкоосновных смол перекись водорода сначала вводят в количестве 20-25% от объема пульпы, а после повышения температуры окислитель дозируют со скоростью 0,1 дм³/(ч·кг) ионита. В качестве примеров конкретного выполнения процесса окисления ионитов приведены технологии разрушения катионита КУ-2-8, высокоосновного анионита АВ-18-8 и низкоосновного анионита АН-31.

Пример 1. Разрушение катионита КУ-2-8. Для разрушения было взято 2 кг сухого (3,2 дм³ влажного) катионита КУ-2-8. К катиониту было добавлено 80 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, после чего катионит перемешивают с раствором сульфата железа в течение 15 мин

и в ионитную пульпу вводят $0,3 \text{ дм}^3$ перекиси водорода. После выдержки в течение 4 ч началась реакция окисления катионита с выделением тепла, резким повышением температуры и продуктов реакции. В реагирующую пульпу с объемным расходом $0,5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ на 1 кг ионита подают перекись водорода до полного растворения катионита, при этом израсходовано $5,7 \text{ дм}^3$ перекиси водорода.

П р и м е р 2. Разрушение высокоосновного анионита АВ-17-8. Для разрушения взято 1 кг сухого АВ-17-8 ($1,8 \text{ дм}^3$ влажного). К влажному аниониту добавлено 140 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После перемешивания шихты в течение 15-20 мин к ней постепенно с объемной скоростью $0,15 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{кг})$ исходного сухого анионита ($0,30 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ исходного влажного ионита) в течение 8 ч подают перекись водорода. После выдержки во времени (16 ч) повторно введено то же количество перекиси водорода и с той же скоростью. Через 16 ч выдержки проведены еще три этапа в разрушении смолы, отличающиеся от двух описанных выше уменьшенной в три раза скоростью дозирования перекиси водорода, что было вызвано обильным пенообразованием. Растворение прошло за 7 сут. При этом израсходовано 6 дм^3 перекиси водорода.

П р и м е р 3. Разрушение низкоосновного анионита АН-31. Для разрушения взято 1 кг сухого анионита АН-31 (2 дм^3 влажного). К влажному аниониту добавлено 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После перемешивания шихты в течение 15-20 мин к ней добавлено порциями $1,5 \text{ дм}^3$ перекиси водорода, сначала 20-25% от объема пульпы, а после повышения температуры окислитель дозируют со скоростью $0,1 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{кг})$ сухого ионита или $0,4 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ влажного ионита, реакция растворения анионита заканчивается за 1,5 ч.

В таблице приведены основные характеристики процесса разрушения ионообменных смол, принятые в предлагаемом способе, и представлены сравнительные данные с прототипом. По сравнению с прототипом предлагаемый способ позволяет осуществить без предварительного подогрева разрушение ионообменных смол на 99% и значительно снизить расход дорогостоящего реагента перекиси водорода. Радиоактив-

ность ионообменных смол при переводе смол в растворенное состояние остается такой же, как и в прототипе. Однако предлагаемый способ позволяет значительно уменьшить удельные объемы радиоактивных веществ, подлежащих захоронению в хранилищах, затраты на процесс переработки радиоактивных отходов и унифицировать процесс переработки за счет приведения отходов к одному гомогенному состоянию - растворенные отходы. Далее эти отходы упариваются и отверждаются по известным технологиям.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ разрушения ионитных смол спецводоочисток атомных электростанций путем их окисления перекисью водорода в присутствии катализатора в виде соли двухвалентного металла, отличающийся тем, что, с целью повышения степени разрушения смол при одновременном снижении расхода перекиси водорода, ионитную смолу перед вводом окислителя смешивают с катализатором, а ввод перекиси водорода в обрабатываемую смолу осуществляют ступенчато, сначала в количестве, достаточном для начала реакции окисления, а после истечения индукционного периода постепенно вводят остальную часть перекиси водорода до полного растворения ионитной смолы.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве катализатора при окислении катионитной смолы используют соль двухвалентного железа в количестве $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ влажной смолы в пересчете на Fe^{2+} , а при окислении высокоосновной или низкоосновной анионитной смолы - соль сернокислой меди в количестве - $0,35 \text{ моль}/\text{дм}^3$ для влажной высокоосновной анионитной смолы и $0,04 \text{ моль}/\text{дм}^3$ для влажной низкоосновной анионитной смолы в пересчете на Cu^{2+} .

3. Способ по пп. 1, 2, отличающийся тем, что при разрушении катионитных смол после истечения индукционного периода, сопровождаемого повышением температуры, осуществляют дозирование перекиси водорода с объемной скоростью $0,50 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{кг})$ сухой смолы или $0,8 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ влажной.

4. Способ по пп. 1, 2, отличающийся тем, что при разрушении анионитных высокоосновных смол перекись водорода дозируют со скоростью не более $0,15 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{кг})$ сухой смолы или $0,30 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ влажной.

5. Способ по пп. 1, 2, отличающийся тем, что при разрушении анионитных низкоосновных смол после повышения температуры окислитель дозируют со скоростью $0,1 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{кг})$ сухой смолы или $0,4 \text{ дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{дм}^3)$ влажной.

Параметры процесса	Способ	
	известный	предлагаемый

Для катионита КУ-2-8ЧС

Удельный расход перекиси, г/г, катионита	10	2
Тип катализатора	FeSO_4	FeSO_4
Концентрация катализатора	$0,02 \text{ моль/дм}^3$	$0,1 \text{ моль/дм}^3$ влажного ионита
Подогрев шихты, °С	100°C	-
Степень разрушения катионита, %	95	99

Для анионита АВ-17-8ЧС

Удельный расход перекиси, г/г, анионита	10	6
Тип катализатора	FeSO_4	$\text{CuSO}_4; \text{CuCl}_2$
Концентрация катализатора	$0,02 \text{ моль/дм}^3$	$0,35 \text{ моль/дм}^3$ влажного ионита
Подогрев шихты	100°C	-
Степень разрушения ионита, %	95	99

Редактор Т.Шагова Составитель В.Вилинская Техред А.Кравчук Корректор М.Самборская

Заказ 2722/ДСП Тираж 578 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул.Гагарина, 101