



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **251**

(51) G 21 F 9/04, 9/12

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К ПАТЕНТУ

(21)98000520

(22) 20.05.98

(46) 23.12.99, Бюл.№4 (16)

(76) Рустамов Сухроб

(56) RU 2125745, 27.01.99

(54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

(57) Изобретение относится к области обработки жидких радиоактивных отходов соосадительно - сорбционными методами.

Целью изобретения является повышение эффективности очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов, что обеспечивает улучшение экологии.

Сущность изобретения заключается в том, что производят четырехступенчатую обработку жидких радиоактивных отходов, водорастворимыми солями железа, кремниевой кислотой, водорастворимыми солями меди и кальция.

Изобретение относится к области утилизации жидких радиоактивных отходов, а точнее к области обработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) соосадительно-сорбционными методами.

Наиболее эффективно изобретение может быть использовано на атомных электростанциях и всех других системах, в которых получают ЖРО, содержащие всевозможные металлоизотопы, обладающие активностью, начиная от низкой активности до высокой активности.

Известен способ дезактивации радиоактивных жидкостей, включающий извлечение из раствора радионуклидов станция, радия, цезия, кальция, кобальта, рутения, сурьмы и цезия сорбцией на смешанном сорбенте, состоящем из сульфата бария, сульфида и ферроцианида меди [1].

Недостатками известного способа являются присутствие токсичных компонентов ферроцианидов и сульфидов и очистка раствора от ограниченного числа радионуклидов.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ обработки радиоактивных сточных вод прачечных ядернотехнических установок [2], включающий обработку ЖРО с помощью методов флокуляции, т. е. путем двухступенчатого соосаждения радионуклидов железогексацианоферратом и гидроксидом железа (III).

Недостатками известного способа являются очищение раствора только от изотопов Co^{60} ; Co^{58} ; Cs^{134} ; Cs^{137} ; Mn^{54} ; Ag^{110} ; Zr^{95} ; Nb^{95} и от фосфатов и поверхностно-активных веществ, а также присутствие токсичных компонентов ферроцианидного осадителя в очищенных водах.

Целью изобретения является повышение безопасности окружающей среды за счет обеспечения очистки ЖРО от радионуклидов до величины остаточной их активности (ПДК) при одновременной очистке ЖРО от сульфатов, фосфатов, ферроцианидов и поверхностно-активных веществ. Способ позволяет выделить из ЖРО всевозможные радионуклиды, т. е. изотопы следующих химических элементов: Y-48; Cr-51; Mn-52; Mn-54; Fe-56; Co-58; Co-60; Ni-63; Ni-65; Cu-64; Zn-65; Sr-89; Sr-90; Y-90; Y-91; Zr-95; Nb-95; Mo-99; Tc-97; Tc-99; Ru-103; Ru-105; Rh-105; Rh-103; Pd-104; Ag-110; Cd-115; Jn-I 14; Bi-210; Sn-113; Sb-122; Te-123m; J-131; Cs-131; Cs-134; Cs-137; Ba-131; Ba-137; La-140; Ce-141; Ce-143; Ta-182; W-185; Re-186; Re-188; Os-191; Os-193; J-192; J-194; Pt-197; Au-198; Au-199; Hg-197; Hg-203; Tl-204; Pb-209, а также изотопов урана и плутония.

Поставленная цель достигается за счет того, что сначала в ЖРО вводят водорастворимые соли железа в количестве 560 г ионов железа (III) на 1 м³ ЖРО и обрабатывают раствор ЖРО при перемешивании насыщенным раствором натриевой щелочи до pH 9,0-9,5, и раствор над осадком выдерживают в течение 24 часов. При этом происходит соосаждение и последующая сорбция почти всех радионуклидов тяжелых металлов с осадком гидроксида железа (III).

Во 2-й ступени процесса в отдельной емкости готовят сорбент-гель кремниевой кислоты путем смешивания насыщенного раствора силиката натрия, содержащего 280 г ионов кремния Si^{4+} в расчете на 1 м³ ЖРО. К раствору силиката натрия Na_2SiO_3 при перемешивании стеклянной палочкой постепенно добавляют раствор соляной кислоты HCl (1:1) до достижения pH раствора в пределе pH 1,0-2,0 и для полной коагуляции кремниевой кислоты H_2SiO_3 в раствор вводят 100 мл насыщенного при нагревании раствора желатины. Добавлением натриевой щелочи при перемешивании осадка H_2SiO_3 с раствором корректируют pH раствора с осадком в пределах pH 5,0-8,0. Значение pH измеряют с помощью pH-метра ЛПУ-01 и вводят его в раствор ЖРО, в котором была проведена 1-я ступень осаждения. Сорбционную смесь выдерживают в течение 24 часов. В этот период происходит полная сорбция кислородсодержащих анионов амфотерных элементов типа MoO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; ZnO_2^{2-} ; AlO_3^{3-} ; VO_3^- и других аналогичных ионов, которые не осаждаются с гидроокисью железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В 3-й ступени проведения процесса в отдельной емкости готовят сорбент-медьгексацианоферрат (II) путем смешения раствора, содержащего 640 г Cu^{2+} в расчете на каждый 1 м³ ЖРО из водорастворимой соли сульфата меди с pH 3,0-4,0 с насыщенным раствором калийгексацианоферрата $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до образования красно-бурого осадка медьгексацианоферрата $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученный осадок медьгексацианоферрата добавляют к раствору ЖРО, из которого был осажден $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 . Осадок с раствором выдерживают в контакте до просветления раствора над осадками.

В этих условиях происходит полное выделение цезия -137 из ЖРО за счет протекания ионообменной сорбции и образования смешанного кристалла цезиймедьгексацианоферрата $\text{Cs}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В 4-й ступени осаждения к осветленному раствору над осадками $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и H_2SiO_3 вводят водорастворимые соли кальция в количестве 400 г ионов кальция на 1 м³ ЖРО и осаждают карбонат кальция постепенным добавлением насыщенного раствора карбоната натрия (в течение 10-15 мин.) при перемешивании верхней части раствора. Через 1,5-2,0 часа проверяют полноту осаждения осадка карбоната кальция CaCO_3 путем введения 100 мл раствора карбоната натрия Na_2CO_3 к прозрачному раствору ЖРО над осадком. Для полноты осаждения осадка CaCO_3 содержание хлорида кальция CaCl_2 и Na_2CO_3 берут в соотношениях 1:1,5. Как достигнуто полное осаждение CaCO_3 , раствор над осадком выдерживают в течение 48 часов. При этом происходит полное осаждение стронция и других щелочноземельных металлов, выделение в осадок анионов ферроцианида, фосфата, сульфата и поверхностно-активных веществ.

Последняя 4-я ступень осаждения с помощью карбоната кальция и выдерживание маточного раствора над осадками в течение 48 часов проводится с целью полного осаждения всех оставшихся в растворе радионуклидов и токсичных компонентов осадителей радионуклидов и, с другой стороны, с целью покрытия других аморфных осадков кристаллическим осадком CaCO_3 , который со временем выдерживания под раствором созревает, приобретает кристаллическую структуру и твердость и при отсасывании и отделении раствора от осадков не происходит их пептизация и загрязнение раствора.

Маточный раствор, очищенный от всех радионуклидов и других вредных веществ, имеет среду, близкую к нейтральной (pH 6,0-8,0) и в таком виде отделяется от осадков отсасыванием или методом декантации и сбрасывают его в водоприемник или в коммунальную канализацию.

По первому варианту образующиеся осадки - концентраты во влажном виде надо перевести в контейнерах из стали или пластика и захоронить вместе с твердыми радиоактивными отходами или захоронить глубоко в землю, покрывая их слоем битума, асфальта и цемента.

По второму варианту осадки в той же емкости, где были осаждены, можно покрывать слоем цемента, битума и асфальта, каждого слоем по 20 см. Две последние, которые являются гидрофобными веществами и не пропускают воду и влагу к осадкам, и они не выщелачиваются. Данную емкость можно и в дальнейшем использовать для хранения новых порций ЖРО.

Предложенный способ утилизации жидких радиоактивных отходов по сравнению с известными способами является наиболее эффективным и универсальным и может быть использован при утилизации всех известных радионуклидов и из всевозможных систем радиоактивных растворов и ЖРО. К достоинствам способа можно отнести то, что все ступени выделения радионуклидов и их концентрирование на осадках сорбентов проводится поэтапно в той же емкости, где они хранятся, и операции способа можно выполнить дистанционными способами. Полученный осадок-концентрат имеет незначительную массу и объем и легко поддается дальнейшему хранению. Способ пригоден при утилизации ЖРО с большим объемом 100 м³ и более и с большой активностью, и все ступени утилизации можно проводить последовательно в тон же емкости, где хранились ЖРО.

После выделения активность отдельных радионуклидов в осветленном растворе лежит ниже границы обнаружения, составляя $5\text{В } 1^{-1}$. Одновременно остаточные концентрации P_2O_5 и других анионов снижаются до $2 \text{ мг.} 1^{-1}$, железа, кальция и кремния - до $2 \text{ мг.} 1^{-1}$ и анионноактивных поверхностно-активных веществ до $20 \text{ мг.} 1^{-1}$.

Пример. К жидкому радиоактивному отходу в объеме 1 м³, содержащему вышеуказанные радиоизотопы, поверхностно-активные вещества и токсичные анионы, вводили водорастворимые соли железа (III) хлорид железа $-\text{FeCl}_3$ в количестве 560 г ионов железа Fe^{3+} . Постепенным добавлением

насыщенного раствора натриевой щелочи при перемешивании осаждают гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до достижения $\text{pH} = 9,5$. В этих условиях происходили соосаждение и последующая сорбция ионов почти всех изотопов тяжелых металлов. Для полной коагуляции гидроксида железа (III) раствор над осадком выдерживали в течение 24 часов.

К маточному раствору над осадком $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добавляли гель кремниевой кислоты H_2SiO_3 , который получали взаимодействием раствора силиката натрия Na_2SiO_3 с содержанием 280 г. ионов кремния Si^{4+} в расчете на 1 м³ ЖРО с раствором HCl (1:1). Осаждение кремниевой кислоты H_2SiO_3 производили постепенным добавлением HCl (1:1) к раствору силиката натрия Na_2SiO_3 при перемешивании раствора до достижения $\text{pH} = 1,0$. Для полной коагуляции кремниевой кислоты H_2SiO_3 к раствору добавляли рассчитанный объем раствора желатины (в зависимости от объема раствора Na_2SiO_3). Например, на 1 м³ добавляли 20 мл насыщенного водного раствора желатины. После коагуляции H_2SiO_3 раствор отделяли от осадка и гель H_2SiO_3 при перемешивании добавляли к раствору ЖРО. С гелем кремниевой кислоты происходит сорбция кислородсодержащих анионов типа MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^- и анионы других амфотерных элементов, которые не соосаждаются с $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

После полного перехода H_2SiO_3 в твердую фазу к раствору над осадком $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2SiO_3 добавляли осадок (сорбент) медьгексацианоферрата $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который получали при $\text{pH} = 4,0$ взаимодействием раствора сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с содержанием 640 г ионов меди Cu^{2+} в расчете на 1 м³ раствора ЖРО с насыщенным раствором гексацианоферрата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до образования красно-бурого осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученный осадок отделяли от раствора и его при перемешивании добавляли к раствору ЖРО, выдерживали раствор над осадками до полного осаждения осадка цезиймедьгексацианоферрата $\text{Cs}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В этих условиях происходит ионообменная сорбция изотопов цезия - 137 с ионами меди Cu^{2+} осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и отделением его из раствора ЖРО.

К осветленному раствору над осадками $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 и $\text{Cs}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ добавляли водорастворимую соль кальция хлорид кальция CaCl_2 в расчете 400 г ионов кальция Ca^{2+} на 1 м³ ЖРО. Осадок карбоната кальция CaCO_3 осаждали постепенным добавлением насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 при $\text{pH} = 6,0$. Раствор карбоната натрия Na_2CO_3 добавляли при перемешивании верхнего слоя раствора ЖРО в течение 15-20 мин. Через 1,5-2,0 часа проверяли полноту осаждения карбоната кальция CaCO_3 путем введения в осветленный раствор определенного объема раствора Na_2CO_3 . Для полного осаждения осадка карбоната кальция содержание CaCl_2 и Na_2CO_3 в общем растворе ЖРО брали в соотношениях 1:1,5. После осаждения CaCO_3 раствор над осадками выдерживали в течение 2 суток. При этом происходит полное соосаждение изотопов стронция Sr-90 и других щелочно-земельных металлов, выделение из раствора и осаждение анионов типа ферроцианидов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и поверхностно-активных веществ. Маточный осветленный раствор, очищенный от всех радионуклидов и токсичных веществ, нейтрализовали до $\text{pH} \approx 7$ и сбрасывали в коммунальную канализацию.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ утилизации жидких радиоактивных отходов, включающий их обработку свежесосажденными неорганическими сорбентами и нейтрализацию pH среды, **отличающийся тем, что** в раствор жидких радиоактивных отходов вводят водорастворимые соли железа (III) из расчета 500-560 г ионов железа Fe^{3+} на 1 м³ жидких радиоактивных отходов и осаждают гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ постепенным добавлением насыщенного раствора натриевой щелочи NaOH до достижения $\text{pH} = 9,0 - 9,5$, после осветления маточного раствора к нему добавляют гель кремниевой кислоты H_2SiO_3 , который получают взаимодействием HCl с силикатом натрия Na_2SiO_3 (1:1) с содержанием 250 - 280 г ионов кремния Si^{4+} в 1 м³ жидких радиоактивных отходов, после коагуляции кремниевой кислоты H_2SiO_3 к раствору жидких радиоактивных отходов добавляют суспензию медьгексацианоферрата $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которую получают смешиванием сульфата меди CuSO_4 , содержащую 600-640 г ионов меди Cu^{2+} в 1 м³ жидких радиоактивных отходов с гексацианоферритом калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:1,2 при $\text{pH} = 3,0 - 4,0$, после отслаивания осадка цезиймедьгексацианоферрата $\text{Cs}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ к осветленному раствору жидких радиоактивных отходов вводят хлорид кальция CaCl_2 из расчета 350 - 400 г ионов кальция Ca^{2+} на 1 м³ жидких радиоактивных отходов и осаждают карбонат кальция CaCO_3 действием насыщенного раствора Na_2CO_3 при соотношении хлорида кальция CaCl_2 и карбоната натрия Na_2CO_3 равном 1:1,5, и выдерживают раствор над осадком в течение 2 - * суток, отделяют его от осадка, нейтрализуют до $\text{pH} = 7$ и сбрасывают в водоприемник.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** в качестве растворимых солей железа (III) используют хлорид железа (III) FeCl_3 или сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** нейтрализацию pH среды проводят добавлением натриевой щелочи NaOH и/или соляной кислоты HCl , а замер значений pH проводят pH - метром или универсальной индикаторной бумагой.