



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G21F 9/16 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018144142, 12.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2018

Дата регистрации:
04.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2018

(45) Опубликовано: 04.10.2019 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр-кт, 28, АО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина"

(72) Автор(ы):

Петров Юрий Юрьевич (RU),
Покровский Юрий Германович (RU),
Демидов Юрий Тихонович (RU),
Марарица Валерий Федорович (RU),
Кицай Александр Андреевич (RU),
Бураков Борис Евгеньевич (RU),
Гарбузов Владимир Михайлович (RU),
Петрова Марина Алексеевна (RU),
Зубехина Белла Юрьевна (RU),
Рябков Дмитрий Викторович (RU),
Исаков Антон Игоревич (RU),
Богданова Оксана Геннадиевна (RU),
Кудренко Алексей Леонидович (RU),
Околелов Игорь Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина" (RU)

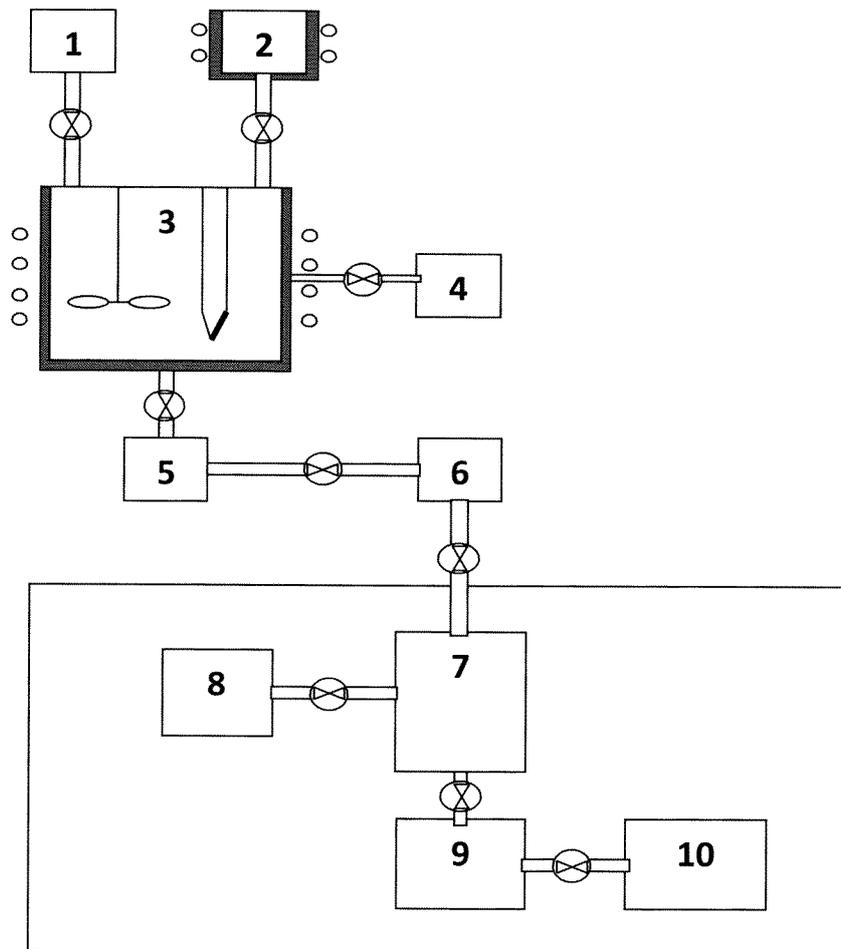
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2432631 C1, 27.10.2011. RU 2340968 C1, 10.12.2008. RU 2271587 C2, 10.03.2006. RU 2203513 C2, 27.04.2003. US 4483789 A1, 20.11.1984.

(54) Комплекс для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к комплексу для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО. Комплекс для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО включает последовательно расположенные установку для синтеза неселективного сорбента, средства подачи сорбента, блок сорбции, систему отделения высокоактивного осадка от низко- или очень низкоактивного раствора, блок компактирования осадка. Блок компактирования состоит из узла сушки, механического пресса и печи для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику. Установка для синтеза сорбента содержит три реакторных сосуда, два из которых имеют

фторопластовую футеровку, также снабжена системами подогрева и терморегуляции, по меньшей мере, одним перемешивающим устройством и механизмом слива. Печь для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику снабжена системой газоулавливания и приспособлением для продува газом. Блок сорбции и блок компактирования выполнены с возможностью расположения в «горячей камере». Имеется также способ переработки отходов, содержащих технеций, на комплексе иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО. Группа изобретений позволяет осуществлять одностадийную иммобилизацию радионуклидов



Фиг. 1

RU 2702096 C1

RU 2702096 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G21F 9/16 (2019.05)

(21)(22) Application: **2018144142, 12.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
12.12.2018

Registration date:
04.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: **12.12.2018**

(45) Date of publication: **04.10.2019** Bull. № 28

Mail address:

**194021, Sankt-Peterburg, 2-oj Murinskij pr-kt, 28,
AO "Radievyj institut im. V.G. Khlopina"**

(72) Inventor(s):

**Petrov Yuriy Yurevich (RU),
Pokrovskij Yuriy Germanovich (RU),
Demidov Yuriy Tikhonovich (RU),
Mararitsa Valerij Fedorovich (RU),
Kitsaj Aleksandr Andreevich (RU),
Burakov Boris Evgenevich (RU),
Garbuzov Vladimir Mikhajlovich (RU),
Petrova Marina Alekseevna (RU),
Zubekhina Bella Yurevna (RU),
Ryabkov Dmitrij Viktorovich (RU),
Isakov Anton Igorevich (RU),
Bogdanova Oksana Gennadievna (RU),
Kudrenko Aleksej Leonidovich (RU),
Okolelov Igor Evgenevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aksionernoe obshchestvo "Radievyj institut
imeni V.G. Khlopina" (RU)**

(54) **COMPLEX FOR IMMOBILISATION OF RADIONUCLIDES FROM LIQUID HLW**

(57) Abstract:

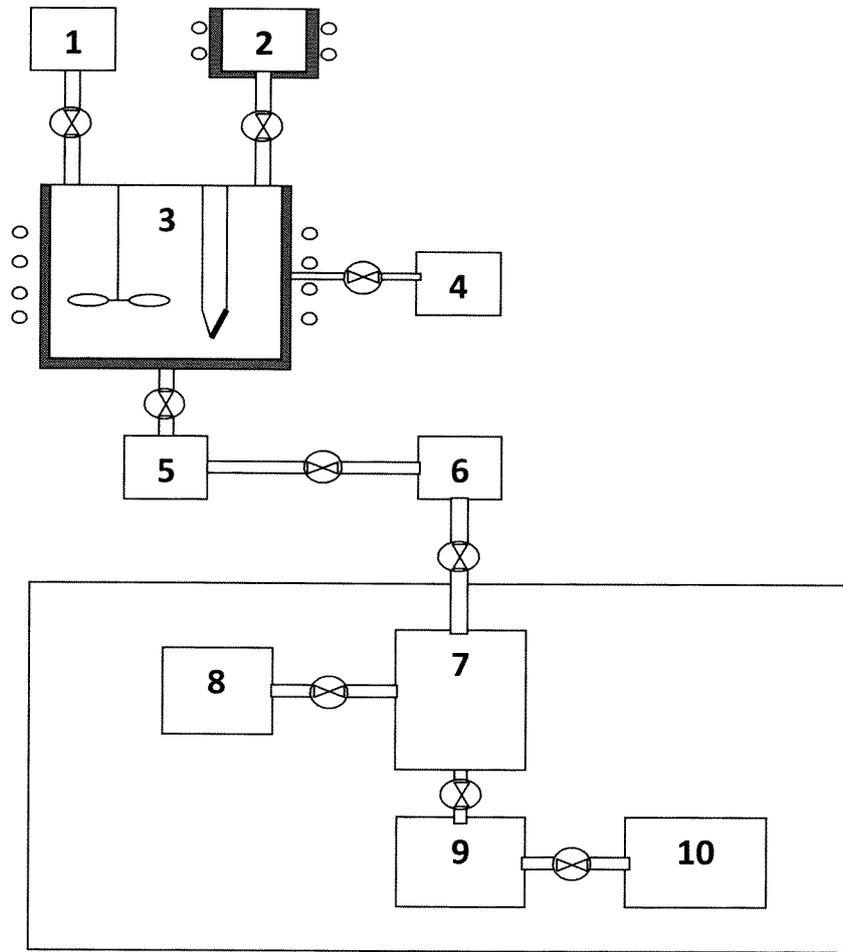
FIELD: processing and recycling wastes; technological processes.

SUBSTANCE: group of inventions relates to a complex for immobilisation of radionuclides from liquid HLW. Complex for immobilisation of radionuclides from liquid HLW includes serially arranged plant for synthesis of non-selective sorbent, facilities of sorbent supply, sorption unit, system of high-active sediment separation from low- or very low-active solution, unit of precipitation compaction. Compacting unit consists of a drying unit, a mechanical press and a sintering furnace and converting the residue into a stable ceramic. Sorbent synthesis plant comprises three reactor vessels,

two of which have fluoroplastic lining, it is also equipped with heating and thermal regulation systems with at least one mixing device and drain mechanism. Furnace for sintering and transfer of precipitate into stable ceramics is equipped with gas catching system and device for blowing with gas. Sorption unit and compacting unit are arranged in "hot chamber". There is also a method for processing wastes containing technetium on a complex for immobilisation of radionuclides from liquid HLW.

EFFECT: group of inventions enables single-step immobilisation of wide nomenclature radionuclides.

3 cl, 1 dwg, 6 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к атомной энергетике, а именно к обезвреживанию жидких высокоактивных отходов, и может быть реализовано при утилизации радиоактивных отходов методом отверждения в стабильную форму матриц, полученных сорбцией ВАО на неселективном универсальном сорбенте.

5 Объединение в единый комплекс процессов синтеза сорбента, сорбции ВАО на этом сорбенте и последующего отверждения с одновременным компактированием высокоактивных отходов позволяет перерабатывать ВАО в промышленных масштабах, что весьма актуально при накопленных количествах радиоактивных отходов.

10 Известные способы концентрирования и отверждения жидких ВАО связаны, как правило, с большой избирательностью предлагаемых матриц (Алой А.С., Трофименко А.В., Исхакова О.А., Колычева Т.И. «Разработка состава матрицы для остекловывания концентрата Sr и Cs из ВАО», «Радиохимия», 1997, т. 39, №6, стр. 562-568; Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т. «Очистка высокосолевых жидких радиоактивных отходов методом селективной сорбции». В сб. «Радиоактивные отходы. Хранение, 15 транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду. Тезисы докладов «Материалы международной конференции 14-18 октября 1996 г. С.-Петербург, ЦНИИ КМ «Прометей»). Недостатком селективного включения радионуклидов в матрицы отверждения является высокая цена такого фракционирования перерабатываемых РАО и существенное увеличение объемов отходов.

20 Технология комплексной иммобилизации ВАО в кристаллокерамику типа СИНРОК является весьма затратной, так как для нее требуется сложное дорогостоящее оборудование и использование высоких температур (Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E. "Immobilization of high-level nuclear reactor wastes in SYNROC". "Nuclear and Chemical Waste Management" 1981. V. 2, p. 287-305).

25 В патенте RU №2432631 описывается комплексная иммобилизация радионуклидов в фосфатную керамику, основной матрицей которой является натрий-циркониевый фосфат со структурой природного коснарита. В эту керамику могут быть включены такие элементы как Na, Cs, Sr, Ln, An, Fe. Но возможность включения Mo, Tc и других элементов не анализировалась. Кроме того, для полной фиксации цезия необходима 30 информация о составе отходов, чтобы скорректировать содержание цезия в коснарите.

Существующие лабораторные и промышленные установки по переработке ВАО представляют собой комплексы оборудования для остекловывания ВАО. Технология остекловывания, как правило, включает стадии предварительного фракционирования и упаривания, что усложняет и укрупняет конструкцию установки (Сб. «90 лет Радиевому 35 институту им. В.Г. Хлопина», 2013 г., АНО «ИЦАО»). Кроме того, при остекловывании не все радионуклиды могут быть иммобилизованы в стекло в одну стадию. Имеющиеся установки по иммобилизации ВАО в керамику и стеклокерамику очень габаритны, энергоемки, а используемые матрицы избирательны по отношению к включаемым радионуклидам (Сб. «90 лет Радиевому институту им. В.Г. Хлопина», 2013, АНО 40 «ИЦАО»).

В предлагаемом комплексе иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО используют сорбент - слоистый титанат гидразиния, свойства которого описаны в патенте RU 2560407, а также охарактеризованы ранее в нескольких публикациях (Patent WO 2011/116788 A1; журнал «Санкт-Петербургский Университет», №6 (3864) от 16 45 апреля 2013 г.). В этом материале, получаемом в виде наноразмерного порошка, для сорбции самых разных элементов очень удачно сочетаются большая величина поверхности, ионообменные и окислительно-восстановительные свойства. Возможность сорбции этим сорбентом радионуклидов, так же как и многих других элементов,

опробована и описана в приведенных выше публикациях. Однако, о компактных, простых в изготовлении и эксплуатации единых комплексах, использующих неселективный сорбент и позволяющих осуществлять процесс иммобилизации ВАО в промышленных масштабах, авторам заявки в настоящее время не известно.

5 Задачей предлагаемого изобретения является разработка автономного комплекса для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО с последующим переводом их в отвержденную керамику.

Работающий комплекс может позволить осуществлять одностадийную иммобилизацию альфа-, бета-, гамма-радионуклидов широкой номенклатуры, в
10 промышленных масштабах, как в условиях непрерывной работы, так и с прерыванием процесса на любой стадии. Заявляемый комплекс обеспечивает максимальное сокращение первоначального объема ВАО: объем высокоактивных отвержденных отходов сокращается ~ в 100 раз, а жидкие отходы переводятся в разряд низкоактивных или очень низкоактивных; обладает невысокой себестоимостью и низким
15 энергопотреблением; простота конструкции всех элементов комплекса обеспечивает возможность компактного демонтажа загрязненных узлов комплекса и утилизацию каждого узла по отдельности.

Технический результат достигается использованием предлагаемого комплекса для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО, содержащего последовательно
20 расположенные установку для синтеза неселективного сорбента, средства подачи сорбента, блок сорбции, систему отделения высокоактивного осадка от низкоактивного раствора, блок компактирования осадка, включающий узел сушки, пресс и печь для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику. При этом установка для
производства сорбента содержит три реакторных сосуда, два из которых имеют
25 фторопластовую футеровку, системы подогрева и терморегуляции, по меньшей мере одно перемешивающее устройство и механизм слива. Печь для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику снабжена системой газоулавливания, а также приспособлением для продува газом, если необходимо создать восстановительную
среду, например, при спекании таблеток, содержащих технеций. Кроме того, блок
30 сорбции и блок компактирования выполнены с возможностью расположения в «горячей камере».

При переработке отходов, содержащих технеций, на предлагаемом комплексе иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО, сорбцию технеция проводят без
предварительного восстановления растворенных технетатов, а полученные таблетки
35 с технецием спекают с одновременным продувом сухим аргоном.

При переработке отходов, содержащих технеций, на предлагаемом комплексе иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО, полученные таблетки с технецием спекают при температуре 1100°C.

После осуществления иммобилизации отходов на описанном комплексе
40 радионуклидные осадки переводятся в компактную химически устойчивую керамику, а растворы - в низкоактивные или очень низкоактивные отходы.

Блок-схема полупромышленного комплекса для иммобилизации жидких ВАО представлена на рисунке (фиг. 1). Цифрами 1 и 2 обозначены реакционные сосуды с растворами гидразина и фтортитановой кислоты, причем температура сосуда 2
45 поддерживается на уровне 90°C; 3 - реактор для синтеза сорбента (который проводят при 110°C и при постоянном перемешивании); сосуд 2 и реактор 3 имеют внутреннюю фторопластовую футеровку. Раствор после прошедшего синтеза сорбента с помощью специального устройства выливается из реактора в сосуд 4, а сорбент отделяется в блок

5. В блоке 6 путем добавления воды сорбент доводят до состояния пульпы. В условиях «горячей камеры» необходимое количество пульпы сорбента подается в емкость с жидкими ВАО 7. После прохождения блока сорбции происходит удаление жидких отходов, перешедших в разряд НАО или ОНАО, в емкость 8, а высокоактивные, отвержденные на сорбенте отходы, собираются в приемном блоке 9. Далее они поступают в блок компактирования 10, который состоит из узла сушки, прессы и смонтированной в «горячей камере» печи, которая снабжена системой газоплавнения. При необходимости в печи можно выполнять работы с продувом газом. Оборудование блока 10 может быть установлено в соединенных друг с другом цепочкой боксах. Из печи высокоактивные отходы извлекаются в виде компактных химически прочных таблеток.

Следующие примеры иллюстрируют использование предлагаемого комплекса для извлечения содержащихся в жидких ВАО различных радионуклидных элементов и перевод их в устойчивую керамику. Для проведения экспериментов был смонтирован полупромышленный комплекс иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО. Производительность реактора для синтеза - 2 кг сорбента в сутки. При масштабировании процесса производительность наработки сорбента и непрерывной иммобилизации может быть увеличена. Для проверки работы всех узлов изготовленного комплекса проведено отверждение модельных и реальных жидких ВАО (по составу радионуклидов близких к отходам АЭС, в том числе АЭС в Фукусиме) путем осаждения их на предложенном сорбенте и перевода в керамику. Контроль активности исходных жидких ВАО, конечных отвержденных продуктов и маточного раствора показал, что остаточная общая активность маточного раствора составила 0,08 - 3% от первоначальной, по Cs - 10^{-3} - 10^{-4} %, по Pu, Am, Np - 10^{-5} - 10^{-6} %.

Кроме того, для увеличения эффективности работы комплекса, подобраны условия оптимального количественного осаждения радионуклидов на сорбенте в зависимости от pH исходного раствора, номенклатуры нуклидов, времени старения осадков и проведена оценка реального сокращения первоначальных объемов жидких ВАО после перевода их в отвержденную высокоактивную керамику.

Пример 1.

Предлагаемый комплекс использовали для иммобилизации компонентов модельного раствора с содержанием соответствующих элементов в тех же количествах, в которых они присутствуют в реальных ВАО (Ca - 7,0; Mg - 6,0; Sr - 4,5; K - 9,0; Zr - 5,5; Cs - 11,0, La - 12 г/л). Для сорбции готовили водную суспензию сорбента с содержанием титаната гидразиния ~ 80 г/л. Суспензию вливали в модельный раствор - имитатор ЖРО. После перемешивания, отстаивания (1-30 часов) и фильтрования осадка проводился анализ маточного раствора на содержание контрольных элементов. Результаты анализа продемонстрировали, что сорбция на предлагаемом комплексе с использованием селективного сорбента прошла для Ca на 94%, для Mg на 97%, для Sr на 96%, для K на 96%, для Zr на 98%, для Cs на 92%, для La на 99,2%. Повторное добавление сорбента к раствору после отделения осадка улучшает очистку этого раствора до содержания каждого из элементов в количестве не более 0,8% от первоначального.

Пример 2.

Комплекс испытан для иммобилизации реальных радионуклидов. Готовились растворы, содержащие ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{238}U , ^{243}Am , ^{237}Np в виде нитратных и хлоридных солей в количествах от 80 до 140 МБк/л для ^{90}Sr , ^{243}Am , ^{137}Np и ^{137}Cs и от 5 до 30 г/л для ^{239}Pu и ^{238}U . Очень кислые исходные растворы подщелачивались аммиаком до

значения pH=6-7. Далее объединение раствора с нуклидами и суспензии сорбента, а также процесс сорбции осуществлялись как описано в примере 1. Если в растворе после добавления аммиака образовывался осадок, проводили сорбцию без отделения осадка. Доказано, что, обладая ионообменными свойствами, слоистый титанат гидразиния может сорбировать катионы не только из растворов, но и из пульп с осадками. Четкая граница раздела между раствором и осадком образовывалась в опытах по сорбции цезия и стронция за 2-5 часов, а в опытах с ураном, америцием и плутонием за 24-30 часов. Весь процесс сорбции и отстаивания осадка осуществлялся в емкости 7 комплекса. При необходимости более полного извлечения компонентов отходов из раствора добавлялось дополнительное количество сорбента; возможно также проведение повторной сорбции из уже отфильтрованного раствора. После отделения высокоактивного осадка активность маточного раствора понижалась в 1000-10000 раз. Отфильтрованный осадок высушивался, из сухого осадка прессовались таблетки, которые подвергались кальцинации в печи. Разработанная специально для эксплуатации в боксе или горячей камере печь позволяет проводить спекание активных образцов по заданной программе в диапазоне температур от комнатной до 1500°C. При сорбции нуклидов в этом примере спекание таблеток проводилось на воздухе при 1100°C. Содержание нуклидов в растворе после отделения его от осадка составило для ^{90}Sr - 0,04%, для ^{137}Cs - 0,82%, для Am, Pu, Np, U - 0,8-1,2% от первоначального.

Пример 3.

В предложенном комплексе была проведена иммобилизация растворов с плутонием с различным валентным составом. Использовались растворы, содержащие ^{238}Pu или ^{239}Pu в четырехвалентном состоянии и ^{239}Pu в трехвалентной форме. Оказалось, что время отстаивания до появления четкой границы между раствором и сформировавшимся осадком для разных валентных форм плутония не одинаково. Сорбция из раствора четырехвалентного плутония проходит за 30-32 часа, тогда как максимальная сорбция трехвалентного плутония осуществлялась за 24-30 часов, о чем свидетельствовало полное обесцвечивание голубого раствора. Было доказано, что за пределы комплекса во внешнюю среду выхода радионуклидов не происходило.

Пример 4.

Были испытаны возможности комплекса для иммобилизации технеция, содержащегося в исходном растворе в семивалентном состоянии. Все предыдущие работы по иммобилизации технеция в ту или иную прочную матрицу приводили к необходимости перевода технеция в четырехвалентную форму, что требовало использования восстановительных условий и усложнения технологических операций. С применением предлагаемого комплекса и используемого сорбента появилась возможность сорбции технеция без предварительного восстановления растворенных технетатов. Лучше всего технеций сорбировался из растворов с pH=6-8. Восстановлению технеция в процессе сорбции способствуют восстановительные свойства содержащегося в сорбенте межслоевого гидразина в сочетании с очень большой удельной поверхностью порошка. Полное разделение раствора и осадка с адсорбированным технецием проходит за 24-28 часов. При дальнейшей обработке таблетки сорбента с технецием спекаются при 1100°C с одновременным продувом сухим аргоном, после чего остаются устойчивыми в виде керамики, состоящей в основном из рутилоподобных фаз (Ti, Tc)O₂.

Дозиметрическим контролем рабочих поверхностей доказано, что при спекании описанным способом высокоактивных образцов улетучивания технеция и загрязнения оборудования не происходит.

Пример 5.

Определены условия наиболее эффективного осаждения радионуклидов выбранным сорбентом в условиях работы предлагаемого комплекса. Осадок после сорбции состоит из титанатно-гидратных и гидразиновых слоев. При этом металлы с небольшими ионными радиусами входят в титанатные слои, а атомы металлов с большими размерами, как правило, осаждаются в межслоевых областях. Большие ионные радиусы имеют атомы щелочных и щелочноземельных металлов. Атомы с меньшими ионными радиусами, существующие в разных валентных состояниях, в связях которых с другими атомами присутствует ковалентная составляющая, с большой вероятностью входят в титанатные слои. К таким атомам относятся An, Ln, Mo, Zr, Tc. Выявлено различие в скорости осаждения на сорбенте между ионами щелочных и щелочноземельных металлов и ионами многовалентных, иногда имеющих переменную валентность, металлов. Первые осаждаются с большей скоростью, чем вторые. Так, при сорбции цезия четкая граница между осадком и раствором появлялась через 2-3 часа, стронция - через 4-6 часов, а осадок, содержащий актиниды, лантаниды, технеций полностью сформировывался за 24-38 часов. Так как растворы ВАО чаще всего имеют сильноокислую реакцию, были определены оптимальные значения pH жидких отходов перед сорбцией. Оказалось, что зависимость полноты осаждения от pH, так же как и скорость осаждения, связаны с видом сорбируемых атомов. Ионы более крупных атомов с валентностью +1 - +2 почти полностью сорбируются при значении pH 3-6, а для более полной сорбции актинидов, лантанидов, технеция раствор следует предварительно подщелочить до значения pH 6-8.

Пример 6.

Проведена оценка эффективного сокращения объема жидких имитаторов ВАО после отверждения их в предлагаемом комплексе иммобилизации. В двух литрах приготовленного азотнокислого модельного раствора содержалось La - 12, Cs - 10, Mo - 8, Rb - 0,6, Zr - 4 г/л. Аммиаком pH раствора был доведен до значения 5, после чего образовался рыхлый осадок. Без отделения осадка в емкость было добавлено 1,8 л суспензии сорбента, в которой количество самого сорбента было 150 г. После отстаивания в течение полутора суток прозрачный раствор был отделен от осадка. Анализ этого раствора показал, что некоторое количество лантана и циркония не целиком перешло в осадок, а осталось в растворенном виде. Дополнительное введение в раствор 600 мл суспензии сорбента привело к тому, что после объединения двух осадков сорбентов с включенными модельными элементами в растворе практически не осталось лантана и циркония. Более полному осаждению лантанидов способствовало также повышение pH модельного раствора перед введением сорбента до значения 6-7. Осадок после постепенного высушивания при температурах 80→380°C прессовался в таблетки, которые затем спекались при 1100°C с выдержкой при этой температуре 1 час. После остывания был измерен общий объем керамизированных таблеток. Он составил 20,5 см³. Таким образом, объем первоначального модельного раствора - имитатора жидких ВАО - сократился в 97,6 раза. При соблюдении технологического регламента на проведение сорбции в предлагаемом комплексе иммобилизации отделенный от осадка раствор по содержанию в нем радионуклидов должен перейти в разряд низкоактивных (НАО) или очень низкоактивных (ОНАО) отходов.

(57) Формула изобретения

1. Комплекс для иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО, отличающийся тем, что включает последовательно расположенные установку для синтеза неселективного

сорбента, средства подачи сорбента, блок сорбции, систему отделения высокоактивного осадка от низко- или очень низкоактивного раствора, блок компактирования осадка, состоящий из узла сушки, механического пресса и печи для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику, при этом установка для синтеза сорбента содержит три
5 реакторных сосуда, два из которых имеют фторопластовую футеровку, также снабжена системами подогрева и терморегуляции, по меньшей мере, одним перемешивающим устройством и механизмом слива; печь для спекания и перевода осадка в устойчивую керамику снабжена системой газулавливания, а также приспособлением для продува газом, а блок сорбции и блок компактирования выполнены с возможностью
10 расположения в «горячей камере».

2. Способ переработки отходов, содержащих технеций, на комплексе иммобилизации радионуклидов из жидких ВАО, отличающийся тем, что сорбцию технеция проводят без предварительного восстановления растворенных технетатов, а полученные таблетки с технецием спекают с одновременным продувом сухим аргоном.

15 3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что полученные таблетки с технецием спекают при температуре 1100°C.

20

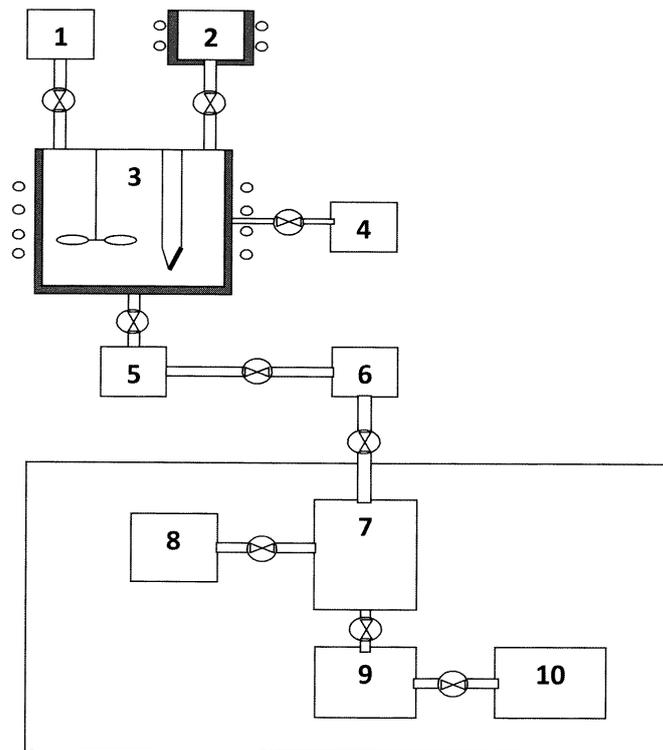
25

30

35

40

45



Фиг. 1