



(19) KG (11) 303 (13) C2

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики

(21) 970097.1
(22) 20.06.1997
(31) 9426023.9
(32) 22.12.1994
(33) GB
(86) PCT/GB 95/02919 (14.12.1995)
(46) 29.12.2000, Бюл. №4
(71)(73) Брэдтек Лимитед (GB)
(72) Брэдбери Дэйвид, Элдер Джордж Ричард (GB)
(56) US 5322644 A, 21.06.1994
SU 1797387 A1, 10.02.1997
US 4690782 A, 01.09.1987
US 4681705 A, 21.07.1987
JP 63-34999, 13.07.1988

(54) Способ дезактивации радиоактивных материалов

(57) Способ дезактивации радиоактивных материалов относится к физике, в частности, к обработке материалов с радиоактивным заражением. Способ дезактивации радиоактивных материалов состоит в использовании растворяющих некислотных композиций, выборочно растворяющих радиоактивные примеси. Способ включает контактирование материала, подлежащего дезактивации, с разбавленным раствором, содержащим карбонат, в присутствии ионообменных частиц, и отделение ионообменных частиц от указанного разбавленного раствора, при этом ионообменные частицы имеют присоединенную к ним хелатную функциональную группу. Способ может использоваться для обработки природных материалов, например, почвы или искусственных материалов, таких как бетон или сталь, которые содержат радиоактивные загрязнения. 11 з.п. ф-лы, 2 пр.

Изобретение относится к способу дезактивации радиоактивных материалов.

Загрязнение окружающей среды радиоактивными материалами является общей проблемой. Она может возникать, в частности, при добыче урана, или вследствие эксплуатации ядерных устройств при отсутствии соответствующего экологического контроля, а также при захоронении радиоактивных отходов. В альтернативном случае загрязнение может появиться в результате рассеивания урановых элементов, используемых в качестве

материала высокой плотности в устройствах военного или гражданского назначения, в результате военных действий или несчастного случая.

В добывающей промышленности найдены практические и экономичные способы извлечения некоторых радиоактивных элементов из загрязненных материалов. Однако задачей добывающей промышленности обычно является экономичное получение материалов, и вторичные отходы редко играют в этом главную роль. Экономической задачей экологической очистки является полная эффективная очистка при минимальном количестве вторичных отходов и минимальных расходах, а стоимость извлеченных радиоактивных отходов имеет второстепенное значение. При этом технология и химикаты, неэкономичные или неприемлемые для добывающей промышленности, могут оказаться практическими для экологической очистки.

Известно, что радиоактивные элементы можно извлекать из окружающих материалов путем механической промывки водой, содержащей или не содержащей поверхностно-активные добавки. Однако такие операции обычно ограничиваются механическим разделением твердых тел и не удаляют загрязнений, имеющих химическую связь с твердой фазой.

Существуют химические способы растворения нерастворимых радиоактивных примесей в концентрированных растворителях, в частности, в сильных кислотах, по способу, известному как кислотное выщелачивание. Такие способы эффективны, однако являются невыгодными, если расходуемый концентрированный раствор в свою очередь превращается в отход. Во многих случаях сами концентрированные расходы являются вредными, кроме того, что содержат радиоактивную примесь, которая должна быть сконцентрирована в результате реализации способа. Еще один недостаток кислотного выщелачивания и других способов, использующих концентрированные растворы для растворения радиоактивной примеси, заключается в одновременном растворении других примесей, удаление которых не предусмотрено данными способами, в частности, не-радиоактивных металлов.

При дезактивации внутренних поверхностей контуров ядерных реакторов ранее известные способы использовали промывку концентрированными химическими растворами с целью растворения радиоактивного загрязнения и получения его концентрированного раствора. Обработка этих растворов оказалась сложной и неудобной, и в результате ее они превращались в отходы, требующие захоронения. Совершенствование технологии позволило извлекать радиоактивные компоненты, как правило, путем ионного обмена, в рециркуляционной системе разбавленных кислот. Эти растворы, являясь разбавленными и кислотными, не содержат карбоната и не особенно полезны или пригодны для растворения актинидных элементов, поскольку не образуют растворимых комплексов с актинидными элементами.

При дезактивации реакторов установлено, что определенные органические реактивы можно использовать для растворения радиоактивного загрязнения и с помощью рециркуляционного способа осаждать его на ионообменную смолу при непрерывном повторном использовании указанного органического реагента. Примерами растворов, используемых при дезактивации реакторов, являются муравьинокислый ванадий, никелиновая кислота и гидроксид натрия. В других способах обычно используются смеси лимонной и щавелевой кислоты. Эти растворы для дезактивации реактора невыгодны тем, что не обеспечивают одновременного растворения актинидов, радия и некоторых продуктов расщепления, в частности, технеция.

Известные ранее растворы для дезактивации не содержат карбоната и являются кислотными, растворяя окислы железа, которые содержат радиоактивные элементы, обычно присутствующие в загрязненных контурах реактора. Такое свойство неизбежного растворения металлов является недостатком кислотных растворов и делает их непригодным для дезактивации, в частности, такого материала, как почва, содержащего железо и другие металлы, извлечение которых является нежелательным. Еще один недо-

статок кислотных растворов заключается в том, что такие материалы, как бетон или известняк, повреждаются или растворяются в кислой среде. Кроме того, при обработке почвы известными ранее промывочными растворами, эти растворы получают слишком много неизбирательно растворенных примесей, которые препятствуют извлечению радиоактивных загрязнений и рециркуляции раствора для дальнейшего проведения дезактивации.

Установлено, что уран и трансурановые радиоактивные элементы могут быть растворены в концентрированных кислотных ($\text{pH} < 1$) системах. Кислотность среды создает описанные выше проблемы. Уран и в некоторых случаях торий при добыче извлекают в концентрированной щелочной среде, содержащей карбонат. Применение концентрированных растворов вызвано необходимостью растворять материалы со скоростью, экономически обоснованной при добыче, однако такие растворы не особенно пригодны в тех случаях, когда первостепенной задачей является отсутствие образования вторичных отходов.

В некоторых работах предлагается растворение урана и плутония в разбавленном щелочном растворе, содержащем карбонат, цитрат (в качестве хелатного агента), а также окисляющий или восстанавливающий агент.

Патент US (№ 5322644, кл. G21F 9/00, 1995) описывает способ растворения радиоактивных загрязнений в разбавленном растворе, имеющем щелочное значение pH и содержащем достаточное количество хелатного агента. Кроме того, патент описывает операции извлечения загрязнения из раствора, которые включают анионный или катионный обмен или селективный катионный обмен, а также использование магнитных ионообменников в качестве средств для отделения радиоактивных загрязнений от контактирующего материала.

Известно, что уран можно растворить в щелочной карбонатной среде и извлечь путем анионного обмена (это является основой так называемого способа "смола в шламе", при котором пористые пакеты с анионообменной смолой можно использовать для удаления карбонатных комплексов урана из шлама, включающего контактирующий материал и растворенный состав). Однако, как указано в патенте US (№ 5322644), оказалось, что карбонатные растворы при отсутствии хелатного агента не очень эффективны для растворения плутония.

Предполагалось, что причина такой неспособности растворять плутоний в отсутствии хелатного агента связана с относительно низкой растворимостью и стабильностью карбонатного комплекса плутония (IV), при этом была выдвинута гипотеза, что присутствие в составе растворителя хелатного агента, в частности, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ), способствует растворению за счет стабилизации растворенного плутония (IV) в виде комплекса ЭДТУ. Термодинамические расчеты поддерживают эту гипотезу. Было показано также, что присутствие окисляющего агента является благоприятным для растворения как урана, так и плутония. В случае урана известно, что окисляющий агент обеспечивает перевод урана (IV) в окисленное состояние, в котором он переходит в раствор. Улучшенная кинетика растворения, которая проявляется в изменении окисленного состояния металла в решетке твердого тела, хорошо известна.

Разработан способ дезактивации радиоактивных материалов с использованием растворяющего состава, содержащего карбонат и при этом не содержащего хелатного агента.

В соответствии с этим в изобретении предложен способ дезактивации радиоактивных материалов, который включает операции:

- 1) контактирование дезактивируемого материала с разбавленным раствором, содержащим карбонат, в присутствии ионообменных частиц, которые содержат хелатную функциональную группу или к которым присоединена такая группа, и

- 2) отделение ионообменных частиц от разбавленного раствора, содержащего карбонат.

Радиоактивные материалы, которые подвергают обработке по способу, согласно изобретению, могут представлять собой природные материалы, в частности, почву или

искусственные материалы, в частности, бетон или сталь, которые радиоактивно загрязнены.

Изобретение является особенно полезным для растворения и извлечения актинидных элементов и обеспечивает гораздо большую эффективность при растворении и извлечении актинидных элементов по сравнению со способом, описанным в патенте US № 5322644. Одна из причин повышенной избирательности способа, согласно изобретению, по сравнению с патентом US №5322644, заключается в том, что в связи с отсутствием хелатного агента в растворе, устраняется тенденция хелатного агента растворять нерадиоактивные ионы, в частности, железо.

Высокая эффективность способа, согласно изобретению, заключается в том, что радиоактивное загрязнение удаляется из растворяющего состава одновременно с его растворением, что способствует поддержанию концентрации растворенных загрязнений на минимальном уровне, снижая тем самым требования к промывке и улучшая степень достигаемой дезактивации.

При реализации способа, согласно изобретению, осуществляют контакт дезактивируемого материала со смывающим раствором, и одновременно контакт раствора с твердыми ионообменными частицами, которые содержат хелатную функциональную группу или к которым присоединена такая группа. Устройство для контактирования должно в общем случае обеспечивать адекватное перемешивание твердых частиц в растворе, однако не создавать усилий, вызывающих повреждение ионообменных частиц. Ионообменные частицы могут быть суспендированы в пористой оболочке в смывающем растворе или (если они содержат магнитный материал) могут быть добавлены непосредственно в смесь смывающего раствора и контактирующего материала. Если дезактивируемый материал представляет собой крупный объект, то смывающий раствор можно подавать для контакта с объектом и быстро возвращать в резервуар, где осуществляется контакт между смывающим раствором и ионообменным материалом. Контактирование между ионообменным материалом и смывающим раствором продолжается до тех пор, пока радиоактивное загрязнение не будет перенесено из контактирующего материала путем растворения в смывающем растворе к ионообменному материалу.

Следующая операция включает отделение ионообменного материала. Если ионообменная смола содержится в растворе в пористой оболочке, то эту оболочку вместе с ионообменной смолой можно просто вынуть из раствора. Если ионообменный материал перемешан с контактирующим материалом, то их можно отделить один от другого путем, например, магнитной сепарации, если ионообменные частицы содержат магнитный материал. Смывающий раствор и материал (практически немагнитный) пройдут через магнитный сепаратор, в то время как ионообменный материал будет задержан.

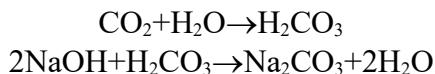
В определенных случаях применения может не требоваться отделение контактирующего материала от смывающего раствора. Карбонатные соли широко представлены в природных материалах и могут быть приемлемыми для возврата контактирующего материала в окружающую среду. При необходимости отделение контактирующего материала можно осуществить с помощью стандартных устройств для сепарации твердое тело/жидкость, в частности, перфораторного напорного фильтра или ленточного напорного фильтра. После этого, отделенный смывающий раствор может быть рециклирован для повторного контактирования с дезактивируемым материалом.

Смывающий раствор содержит эффективное количество разбавленного щелочного карбонатного раствора, достаточное для растворения радиоактивного загрязнения, содержащегося в материале. Источники карбоната включают газообразную двуокись углерода, угольную кислоту, карбонат натрия, бикарбонат натрия и другие карбонатные соли. Карбонатные соли образуют растворимые комплексы с различными актинидами. Однако могут использоваться и другие анионные радикалы, способные образовывать растворимые комплексы с актинидами.

Смывающий раствор имеет щелочное значение pH, т.е. от 7 до 11, предпочтительно в диапазоне от 9 до 11 и наиболее предпочтительно иметь значение pH около 9. Способ включает операцию корректировки значения pH смывающего раствора около 9 путем добавления достаточного количества основания, в частности, гидроокиси натрия. Под используемым здесь понятием "основание" понимается любое вещество, которое может повышать значение pH раствора более 7, не оказывая иного влияния на функцию растворения смывающего раствора. Другие основания, которые могут использоваться в растворе, включают гидроокись калия, гидроокись аммония и карбонат аммония. Карбонат аммония довольно вреден, однако имеет дополнительное преимущество с точки зрения утилизации отходов, поскольку его можно извлечь из раствора путем выпаривания последнего. Согласно приведенному выше определению, можно использовать любое основание. Количество основания, которое потребуется для корректировки pH с целью достижения предпочтительного диапазона, будет зависеть от конкретно применяемого основания, других компонентов раствора и характеристик конкретной почвы или другого обрабатываемого материала.

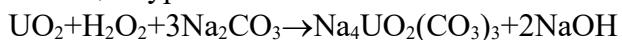
В альтернативном варианте карбонатный раствор, согласно способу, может быть использован также для растворения некоторых актинидов при нейтральном pH.

Способ, согласно изобретению, может включать также операцию получения карбоната путем добавления достаточного количества газообразной двуокиси углерода к смывающему раствору перед операцией контактирования. Газообразная двуокись углерода барботирует через смывающий раствор, который содержит все компоненты, за исключением карбоната, с получением раствора карбоната согласно, например, следующим уравнениям:



Способ барботирования газообразной двуокиси углерода через смывающий раствор можно также использовать для корректировки pH раствора до соответствующего уровня. Эффективное количество газообразной двуокиси углерода, достаточное для получения карбоната и корректировки pH раствора при непрерывном процессе, можно определить стандартными аналитическими способами. В альтернативном варианте раствор карбоната, используемый в способе, согласно изобретению, можно получить путем добавления достаточного количества карбонатной соли к смывающему раствору. Предпочтительным является раствор с одномолярной концентрацией карбоната.

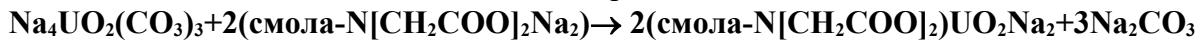
Раствор, используемый в способе, согласно изобретению, может также содержать достаточное количество окисляющего агента, в частности, перекиси водорода, предпочтительно с 0.005-молярной концентрацией. Окисляющий агент может повышать степень окисления определенных актинидов, способствуя их растворению в смывающем растворе, как показано следующим общим уравнением:



Присутствие окисляющих агентов в смывающем растворе также необходимо для растворения плутония. Другие эффективные окисляющие агенты включают озон, воздух и перманганат калия. Предпочтительный смывающий раствор изобретения имеет одномолярную концентрацию карбоната, примерно 0.005-молярную концентрацию перекиси водорода и содержит достаточное количество гидроокиси натрия для корректировки pH раствора до значения, равного 9. Растворы, содержащие другие количества указанных выше компонентов, достаточные для растворения актинидов в почве и в других материалах, также включаются в данное изобретение. Такие растворы могут содержать карбонат с молярностью от 0.01 до 1 и перекись водорода с молярностью от 0.005 до 0.3.

Повышение температуры относительно температуры окружающей среды оказалось эффективным. Можно использовать любую температуру в пределах от температуры окружающей среды до 100°C, предпочтительно - около 50°C.

Следующей операцией способа, согласно изобретению, является отделение загрязнений от смывающего раствора путем абсорбции на ионообменной среде. Абсорбция, применяемая в данном способе, включает использование хелатной реакции на ионообменной смоле, как показано ниже для функциональной группы иминодиуксусной кислоты, химически связанной с частицей твердого тела:



Благодаря стабильности комплексов, сформированных таким образом, по сравнению с карбонатными комплексами, хелатная реакция позволяет удалять актиниды из смывающего раствора в присутствии концентраций карбоната, достаточно высоких для того, чтобы обеспечить растворение актинидов из почв, прошедших старение и имеющих высокую степень поглощения загрязнений.

Указанная выше хелатная реакция приведена только в качестве примера, при этом другие аналогичные хелатные реакции могут также использоваться (в частности, функциональные группы резорциноларсоновой кислоты, 8-гидроксихинолина или амидоксима). Основное требование к хелатной функциональной группе - это образование термодинамически стабильного комплекса с актинидными элементами, которые требуется удалить.

Хелатная функциональная группа может быть присоединена физическим способом или ионным обменом к твердому абсорбенту для использования, согласно изобретению, однако предпочтительный вариант реализации данного способа включает встраивание хелатной группы в частицу твердого тела посредством образования химической связи. В качестве примеров, подходящих поставляемым на рынок хелатных ионообменных соединений такого типа, можно назвать DOWEX A1, DUOLITE ES346, C466 и 467, а также CHELEX 100. Использование таких ионообменных соединений в способе, согласно изобретению, как правило, требует, чтобы твердые частицы, суспендированные в смывающем растворе, были заключены в пористую оболочку.

Хелатную функциональную группу можно также присоединить путем физической абсорбции, ионного обмена или образования химической связи с твердым телом, которое является магнитным, как это описано в EP №0522856. В этом случае твердый магнитный материал, содержащий поглощенные примеси, можно извлечь из смывающего раствора с помощью магнитной сепарации.

В способ, согласно изобретению, можно включить дополнительную операцию извлечения радиоактивных загрязнений из хелатного ионообменного соединения. Вымывание загрязнений осуществляют с помощью раствора, удаляющего загрязнения из абсорбента. Можно заранее выбрать вымывающий раствор, называемый также элюэнтом, селективный по отношению к конкретному загрязнению, исходя из известных характеристик загрязнения и абсорбента. Типичным элюэнтом является кислота, в частности, азотная кислота, со средней, примерно одномолярной концентрацией. Степень, в которой концентрируется загрязнение в элюэнте, может изменяться в зависимости от конкретного используемого элюэнта, однако в любом случае она будет более высокой, чем в необработанном загрязненном материале.

Кроме того, операция извлечения радиоактивных загрязнений может включать возврат смывающего раствора, отделенного от контактирующего материала, на операцию контактирования.

Изобретение обеспечивает также средства регулирования объема жидкости в операции контактирования. Так, например, почва после окончания процесса может иметь более высокое содержание влаги, чем перед началом процесса, или для извлечения чистой воды из смывающего раствора может использоваться испарение. Один из этих или иных пригодных способов может быть использован для предотвращения образования избыточного объема жидкости.

Следующие неограничивающие примеры иллюстрируют изобретение.

Пример 1

Приготовили магнитную смолу, содержащую функциональную группу иминоди-ацетатной кислоты, согласно способу, описанному в ЕР № 0522856.

Смолу перевели в аммонийную форму путем обработки ацетатом аммония (0.1 М). Почву (6 г), полученную с определенного участка в США, загрязненную плутонием и прошедшую старение, смешали со смывающим раствором (100 мл), который содержал 1М карбоната и был откорректирован до pH 9. Добавили перекись водорода (51 мкл, 30 % раствор) и магнитную смолу (сухой вес – 0.8 г) и смесь перемешивали в течение 2 ч при 50°C. Отделили смолу от почвы с помощью магнитной сепарации и промыли водой. Смывающий раствор отделили от почвы путем фильтрации. Магнитную смолу регенерировали промывкой азотной кислотой с концентрацией 8М. Провели анализ на содержание плутония в почве, элюэнте, полученным от регенерации смолы, и смывающем растворе.

Средние результаты трех комплектов образцов показали, что 27 % плутония, первоначально присутствовавшего в почве, сохранилось в почве, 68 % плутония, первоначально присутствовавшего в почве, перешло в элюэнтный раствор, и 5 % плутония, первоначально присутствовавшего в почве, было извлечено из смывающего раствора.

Пример 2

Приготовили магнитную смолу, содержащую функциональную группу иминодиуксусной кислоты, так же, как в примере 1. Смолу использовали в водородной форме. Почву (6 г), полученную с определенного участка в США, загрязненную плутонием и прошедшую старение, смешали со смывающим раствором (100 мл), который содержал 1М карбоната и был откорректирован до pH 9. Добавили перекись водорода (51 мкл, 30 % раствор) и магнитную смолу (сухой вес - 0.8 г) и смесь перемешивали в течение 2 ч при 50°C. Отделили почву от раствора и смолы. Ту же самую почву обработали еще четыре раза свежими порциями смолы и раствора, используя ту же самую процедуру. После 5 контактов средние результаты из двух дубликатов образцов показали, что концентрация плутония в почве, которая первоначально составляла 35.8 Бк г⁻¹, снизилась до 3.7 Бк г⁻¹, т.е. >90 % плутония было удалено из почвы.

Формула изобретения

1. Способ дезактивации радиоактивных материалов, включающий контактирование материала, подлежащего дезактивации с разбавленным раствором, содержащим карбонат, в присутствии хелатного агента, отличающийся тем, что хелатный агент присутствует в виде ионообменных частиц, которые содержат хелатную функциональную группу или к которым она присоединена, а ионообменные частицы после указанного контактирования материала с раствором отделяют от разбавленного раствора, содержащего карбонат.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что разбавленный раствор, содержащий карбонат, имеет pH в пределах от 7 до 11.

3. Способ по пп.1 или 2, отличающийся тем, что разбавленный раствор, содержащий карбонат, дополнительно содержит окисляющий агент.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что окисляющий агент является перекисью водорода.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что хелатная функциональная группа содержит иминодиацетатную кислоту, резорциноларсоновую кислоту, 8-гидрохинолин или амидоксимные группы.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что ионообменные частицы являются магнитными и/или содержат магнитный материал.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что ионообменные частицы содержатся в пористой оболочке.

8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что магнитные ионообменные частицы отделяют с помощью устройства магнитной сепарации.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что контактирующий материал отделяют от разбавленного раствора, содержащего карбонат.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что отделение производят с помощью перфорированного напорного или ленточного напорного фильтров.

11. Способ по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что радиоактивные загрязнения извлекают из хелатного ионообменного соединения.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что загрязнения извлекают вымыванием с помощью пригодного элюента.

Составитель описания

Суртаева Э.Р.

Ответственный за выпуск

Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03