

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043871**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.30

(51) Int. Cl. **G21F 9/16 (2006.01)**

(21) Номер заявки
202100077

(22) Дата подачи заявки
2019.09.19

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ
В ТОМ ЧИСЛЕ ИЗОТОПЫ ТРИТИЯ**

(31) **2018133705**

(32) **2018.09.21**

(33) **RU**

(43) **2021.09.24**

(86) **PCT/RU2019/000652**

(87) **WO 2020/060444 2020.03.26**

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и
патентовладелец:

РЕМЕЗ ВИКТОР ПАВЛОВИЧ (RU)

(74) Представитель:

Галикаева О.А. (RU)

(56) **RU-U1-126185**

**S.V. BARBASHIN, Molodezh-yadenoi
energetike Ukrainy, Ukrainskaya yadernoe
Obshchestvo, T,JU. Baibuzenko, Dezaktivatsia
i otverzhenie kubovykh ostatkov CHAES
(UA900056), g. Odessa, 1995, p. 15-16**

RU-C1-2040480

FR-A1-2545638

RU-S1-2360313

(57) Изобретение относится к технологии переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), содержащих, в том числе, изотопы трития, для максимального сокращения их объемов и может быть использовано на различных объектах атомной промышленности, а также при выводе таких объектов из эксплуатации. Технический результат заключается в упрощении технологического процесса переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих, в том числе, изотопы трития, за счет исключения сложных и энергоемких операций кондиционирования очищенного от радионуклидов низкоактивного раствора, а также в повышении экологической безопасности за счет сокращения площадей для хранения отходов, полученных при переработке жидких радиоактивных отходов. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих, в том числе, изотопы трития, включает удаление из жидких радиоактивных отходов радиоактивных веществ с получением низкоактивного раствора, кондиционирование удаленных радиоактивных веществ в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения. В полученный низкоактивный раствор вводят вяжущее и заполнитель для приготовления бетонной смеси, соответствующей строительным, радиозэкологическим и санитарно-гигиеническим требованиям.

B1

043871

043871

B1

Изобретение относится к технологии переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), содержащих в том числе изотопы трития, для максимального сокращения их объемов и может быть использована на различных объектах атомной промышленности, а также при выводе таких объектов из эксплуатации.

В настоящее время в мире более 130 исследовательских, демонстрационных и промышленных ядерных реакторов выработали свой ресурс, а в период до 2020 г. во всем мире будет снято с эксплуатации более 200 энергоблоков. По оценкам экспертов при снятии с эксплуатации 125 энергоблоков в странах ЕЭС общий объем радиоактивных отходов составит 1 миллион 600 тысяч тонн. На большинстве объектов атомной промышленности во временных хранилищах находятся жидкие радиоактивные отходы, форма которых неприемлема для длительного хранения (кубовые остатки, растворимые солевые плавы и т.д.). В связи с этим возникла необходимость решить эту проблему так, чтобы за счет экономически и технически приемлемых технологий свести к минимуму объем отходов, подлежащих длительному хранению. Особенно трудно очистить водные растворы от трития, так как это требует очень сложного, дорогого и энергоемкого оборудования. При этом тритий является очень слабым бета-излучателем с энергией излучения 5,7 кэВ, а санитарные нормы содержания трития в растворах, сбрасываемых в окружающую среду, допускают его количества более 7000 Бк/кг.

Существуют способы переработки радиоактивных отходов путем их фиксации в устойчивой твердой среде, а именно, их цементирование (см. патенты РФ №№ 2132095, 2218618, 2309472). При этом радиоактивные отходы надежно кондиционированы, однако их объем при цементировании увеличивается более чем в 2,5 раза с учетом объема контейнеров, используемых для хранения цементного компаунда, что приводит к очень большим затратам для надежной изоляции и хранения, полученных твердых радиоактивных отходов, в специальных хранилищах, что снижает их экологическую безопасность в целом.

Также существуют способы переработки жидких радиоактивных отходов, в процессе которых максимально осуществляется сокращение их объемов с получением радиоактивного шлама, отработанных сорбентов в пригодном для утилизации виде и жидких нерадиоактивных отходов (низкоактивных растворов), которые далее подвергаются переработке (кондиционированию).

Известны способы переработки жидких радиоактивных отходов (см. патент РФ № 2122753, патент US 8753518), включающие очистку растворов от радионуклидов с последующим кондиционированием упариванием очищенных от радионуклидов низкоактивных растворов до получения сухих солей или солевого плава, подлежащих хранению как нерадиоактивные химические отходы.

Общим недостатком этих способов является то, что образуется большой объем химических отходов за счет упарки нерадиоактивных химических отходов, но и то, что требуется особый контроль при их транспортировке и хранении на спецполигонах, что снижает их экологическую безопасность. Кроме того, наличие сложного и энергоемкого кондиционирования упариванием очищенных от радионуклидов низкоактивных растворов усложняет известные способы переработки жидких радиоактивных отходов.

Известен способ очистки жидких радиоактивных отходов от трития, включающий испарение и кондиционирование, холодный и горячий изотопный химический обмен, электролиз с образованием водорода, очищенной от трития воды (остаточное содержание трития менее 7600 Бк/л), тритиевого концентрата и солевого концентрата (см. патент на полезную модель РФ № 126185 "Установка для очистки жидких радиоактивных отходов от трития", 8 МПК G21F 9/04, приоритет 27.08.2012 г., опубл. 20.03.2013 г.).

Недостатком известного способа является то, что это очень сложный, энергоемкий и дорогой способ, причем не предназначенный для переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих значительное количество нитратов и боратов. Кроме того, в результате сложной многоступенчатой энергоемкой технологии образуются конечные продукты, каждый из которых требует свой вид утилизации, а именно, сжигание полученного при электролизе водорода, для исключения выброса в атмосферу содержащего тритий водорода, захоронение в контейнере тритиевого концентрата, который фиксируется в виде гидрида титана, цементирование и передача на захоронение солевого концентрата (радиоактивный отход), что в целом усложняет этот способ и снижает его экологическую безопасность. При этом полученная очищенная от трития вода (остаточное содержание трития менее 7600 Бк/л) сбрасывается, что также не повышает экологическую безопасность этого способа, поскольку влияние трития, даже содержащегося в пределах нормы, может иметь пагубное и непредсказуемое воздействие на экологию.

Известен способ разделения низкоактивного раствора, полученного после удаления из жидких радиоактивных отходов основного количества радиоактивных веществ, на кислую и щелочную составляющие методом электролиза, при этом кислая составляющая направляется в бак отстойник для дальнейшего использования в технологии переработки жидких радиоактивных отходов, а щелочная - для использования в производстве бетонных контейнеров на основе шлакоцемента (см. Молодежь - ядерной энергетике Украины: сборник материалов 2-й конференции г. Одессы, 12-13 сентября 1995 года/под ред. С.В. Барабашева. - Одесса: Украинское ядерное общество, 1995. с. 15).

Недостатком известного способа является то, что это очень сложный, энергоемкий и не универсальный способ, особенно в промышленном масштабе, поскольку в результате разделения низкоактивного раствора получают щелочную и кислую составляющие, которые, при этом, используются в конкретной технологии переработки жидких радиоактивных отходов.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ переработки жидких радиоактивных отходов, включающий окисление отходов, отделение от жидкой фазы шламов, коллоидов и взвешенных частиц и удаление из жидкой фазы радионуклидов для последующей утилизации с применением селективных сорбентов и фильтров, при этом очищенный от радионуклидов низкоактивный раствор кондиционируют упариванием до образования твердых солей, которые хранят как нерадиоактивные химические отходы (см. патент на изобретение РФ № 2577512 "Способ переработки жидких радиоактивных отходов и их утилизации", 8 МПК G21F 9/00, приоритет от 29.12.2014 г., опубл. 20.03.2016 г.).

К недостаткам данного способа относятся высокая энергоемкость при кондиционировании упариванием очищенного от радионуклидов низкоактивного раствора до образования твердых нерадиоактивных солей, что технологически усложняет этот способ. Также недостатком этого способа является получение вторичных химических отходов (твердых нерадиоактивных солей), хранение которых осуществляется на спецполигонах и требует особого контроля, что снижает его экологическую безопасность.

Задача заявляемого изобретения заключается в разработке технически приемлемой технологии, позволяющей свести к минимуму объем отходов, полученных при переработке жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития.

Технический результат заявляемого изобретения заключается в упрощении технологического процесса переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, за счет исключения сложных и энергоемких операций кондиционирования очищенного от радионуклидов низкоактивного раствора, а также в повышении экологической безопасности за счет сокращения площадей для хранения отходов, полученных при переработке жидких радиоактивных отходов.

Заявляемый технический результат достигается тем, что в способе переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, включающем удаление из жидких радиоактивных отходов радиоактивных веществ с получением низкоактивного раствора, кондиционирование удаленных радиоактивных веществ в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения, согласно изобретению, в полученный низкоактивный раствор вводят вяжущее и заполнитель для приготовления бетонной смеси, соответствующей строительным, радиоэкологическим и санитарно-гигиеническим требованиям.

При этом состав полученного низкоактивного раствора, перед его использованием в качестве раствора для бетонной смеси, корректируют по значению pH для обеспечения требуемых параметров. Причем низкоактивный раствор дополнительно может быть разбавлен технической водой, конденсатом, морской водой и т.п.

В качестве вяжущего может быть использован цемент, силикаты, гипс, асфальтобетон, пластобетон, серобетон, зола, бентонит и др., а в качестве заполнителя может быть использован песок, щебень, галька и др. Кроме того, в низкоактивный раствор могут быть дополнительно введены добавки, а именно, минеральные наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и др.

Полученная бетонная смесь может быть использована для производства бетона обычного и специального назначения, используемого для строительных блоков и разнообразных строительных конструкций.

Введение вяжущего и заполнителя в полученный после удаления из жидких радиоактивных отходов основного количества радиоактивных веществ низкоактивный раствор позволяет не только исключить сложную и энергоемкую технологию кондиционирования, что значительно упрощает технологический процесс переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, в целом, но и повышает экологическую безопасность за счет сокращения площадей для хранения отходов, поскольку фиксация низкоактивного раствора, именно в такой устойчивой твердой форме, как бетон, не требует особого контроля при хранении и дальнейшем использовании, поскольку полученная бетонная смесь соответствует строительным, радиоэкологическим и санитарно-гигиеническим требованиям.

Перед стадией удаления из жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, радионуклидов процесс переработки жидких радиоактивных отходов может включать стадии окисления отходов, отделения от жидкой фазы шламов, коллоидов и взвешенных частиц, а удаление из жидкой фазы радионуклидов для последующей утилизации осуществляют преимущественно с применением селективных сорбентов и фильтров, после чего кондиционируют удаленные радиоактивные вещества в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения. Кондиционированные радиоактивные отходы, удовлетворяющие критериям приемлемости для захоронения, направляют на захоронение в специальные хранилища. Все эти стадии переработки и захоронения могут быть осуществлены любым известным способом.

При этом полученные низкоактивные растворы не рационально хранить в жидком виде, поскольку они объемны и могут быть химически активны, что экологически небезопасно (вероятность попадания в почву, водоемы), поэтому их кондиционируют, например, упариванием. После осуществления сложной и энергоемкой технологии кондиционирования низкоактивных растворов (например, упариванием) до получения сухих солей, концентрация радиоактивных веществ в сухих солях увеличивается в разы, что и приводит к необходимости хранить эти отходы на спецполигонах. Так, если после удаления радиоактивных веществ из жидких радиоактивных отходов низкоактивный раствор будет содержать радионуклиды в количестве, например, 100 Бк/кг, то после его упаривания в 10 раз, для получения сухих солей, направ-

ляемых на полигон химических отходов, активность сухого вещества составит 1000 Бк/кг, что неприемлемо, следовательно, очищать жидкие радиоактивные отходы необходимо до уровня 10-20 Бк/кг, а это требует большого количества сорбентов, реагентов и сложных технологий. Причем, в ряде случаев, для получения сухого вещества, направляемого на полигон химических отходов, жидкие радиоактивные отходы необходимо упаривать в 100-200 раз, что делает задачу очистки жидких радиоактивных отходов в целом еще более сложной.

По заявляемому способу низкоактивный раствор, полученный после дезактивации жидких радиоактивных отходов, и, содержащий радионуклиды в количестве, например, 100 Бк/кг не концентрируется, а разбавляется различными компонентами (вяжущим, заполнителем, добавками), необходимыми для получения качественной бетонной смеси, с содержанием несколько десятков Бк/кг, что соответствует нормально допустимому значению содержания радионуклидов для открытого использования и хранения (см. таблицу).

Кроме того, необходимо отметить, что ЖРО, содержащих в том числе изотопы трития, накапливаемые на АЭС, содержат, в основном, бораты (на АЭС с реакторами типа ВВР) и нитраты (на АЭС с реакторами типа РБМК), а эти вещества широко применяются в промышленном строительстве для улучшения качества бетонов - придания им бактерицидных свойств (защита бетона от биологической деструкции) и для корректировки времени схватывания бетонной смеси, особенно при низких температурах.

Технических решений, совпадающих с совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения, не выявлено, что позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого изобретения условию патентоспособности "новизна".

Заявляемые существенные признаки, предопределяющие получение указанного технического результата, явным образом не следуют из уровня техники, что позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого изобретения условию патентоспособности "изобретательский уровень".

Условие патентоспособности "промышленная применимость" подтверждается следующими примерами конкретного выполнения.

Пример 1.

В низкоактивный раствор, полученный после удаления из него по способу, описанному в патенте РФ № 2577512, всех радионуклидов цезия, кобальта, железа, урана, с остаточной суммарной активностью гама- и альфа-излучающих изотопов менее 100 Бк/кг, и содержащих тритий в количестве $2,1 \times 10^8$ Бк/кг, а углерод-14 в количестве 120 Бк/кг, с солесодержанием 82 г/дм^3 , рН 10,5, внесли портландцемент (М500), керамзитовый песок (20-40 мм), известняковую крошку (0,5-1 мм) и перемешали. Приготовленную бетонную смесь уложили в металлические формы ЗФБ-40 по ГОСТ 310.4-81. Через 28 суток провели испытания полученных изделий.

Пример 2.

Очищенный от радионуклидов низкоактивный раствор с остаточной суммарной активностью гамма- и альфа-излучающих изотопов менее 100 Бк/кг, содержащий $3,5 \times 10^8$ Бк/кг трития с общим солесодержанием $17,8 \text{ г/дм}^3$, с рН 9,8 смешали с портландцементом М500, вермикулитом, суперпластификатором С-3 и золой ТЭЦ. Изделия из бетона для испытаний приготовили как в примере 1.

Пример 3.

В низкоактивном растворе, полученном после удаления из него всех радионуклидов цезия, кобальта, железа, урана, с остаточной суммарной активностью гамма- и альфа-излучающих радионуклидов менее 80 Бк/кг, с солесодержанием $20,6 \text{ г/дм}^3$, содержащем $4,1 \times 10^8$ Бк/кг трития, с рН 4,0, провели корректировку рН до 9,5 добавлением натриевой щелочи, внесли портландцемент (М500), бентонит, золу ТЭЦ и суперпластификатор С-3. Изделия из бетона для испытаний приготовили как в примере 1.

Пример 4.

В низкоактивный раствор, полученный после удаления всех радионуклидов цезия, кобальта, железа, урана, с остаточной суммарной активностью гамма- и альфа-излучающих изотопов менее 100 Бк/кг, и содержащих углерод-14 в количестве 150 Бк/кг, с солесодержанием 82 г/дм^3 , рН 10,5, внесли портландцемент (М500), керамзитовый песок (20-40 мм), известняковую крошку (0,5-1 мм) и перемешали. Приготовленную бетонную смесь уложили в металлические формы ЗФБ-40 по ГОСТ 310.4-81. Через 28 суток провели испытания полученных изделий.

Пример 5.

Очищенный от радионуклидов низкоактивный раствор с остаточной суммарной активностью гамма- и альфа-излучающих изотопов менее 100 Бк/кг с общим солесодержанием $10,8 \text{ г/дм}^3$, с рН 10,2 смешали с портландцементом М500, вермикулитом, суперпластификатором С-3 и золой ТЭЦ. Изделия из бетона для испытаний приготовили как в примере 1.

Пример 6.

В низкоактивном растворе, полученном после удаления из него всех радионуклидов цезия, кобальта, железа, урана, с остаточной суммарной активностью гамма- и альфа-излучающих радионуклидов менее 90 Бк/кг, с солесодержанием $10,6 \text{ г/дм}^3$, с рН 4,6, провели корректировку рН до 9,6 добавлением натриевой щелочи, внесли портландцемент (М500), бентонит, золу ТЭЦ и суперпластификатор С-3. Изде-

лия из бетона для испытаний приготовили как в примере 1.

Исследования образцов бетона, полученных по примерам 1-6 показали, что класс полученных бетонов по прочности В35 (42-46 МПа), марка бетона по морозостойкости F200, влагопоглощение (в % по массе) 1,23-1,25, водонепроницаемость (в МПа) 1,73-1,75 (W4). Выщелачивание радионуклидов, из исследуемых образцов, оцененное с помощью стандартных методик, не превышает нормативных значений.

Характеристики получаемых бетонных смесей подтверждают, что получаемые бетоны могут быть использованы как бетоны обычные (для промышленных и гражданских зданий), так и как бетоны специальные (гидротехнические, дорожные, теплоизоляционные, декоративные, а также бетоны специального назначения (химически стойкие, жаростойкие, звукопоглощающие, для хранилищ радиоактивных отходов и др.).

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансураниевые)	Трансураниевые радионуклиды
Твердые отходы				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10^1 до 10^2
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие отходы				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

При переработке 100 м^3 жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития по предлагаемому способу, получится около $3,5 \text{ м}^3$ (объем вместе с упаковкой) кондиционированных радиоактивных отходов, которые будут отправлены в невозвратных контейнерах в спецхранилища радиоактивных отходов и около 450 м^3 бетона обычного и специального назначения, используемого для строительных блоков и разнообразных строительных конструкций.

Таким образом, заявляемое изобретение, а именно, способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития обеспечивает упрощение технологического процесса переработки жидких радиоактивных отходов за счет исключения сложных и энергоемких операций кондиционирования очищенного от радионуклидов низкоактивного раствора, а также повышает экологическую безопасность за счет сокращения площадей для хранения отходов, полученных при переработке жидких радиоактивных отходов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, включающий удаление из жидких радиоактивных отходов радиоактивных веществ с получением низкоактивного раствора, содержащего радионуклиды трития в количестве, не превышающем 10^8 Бк/кг, кондиционирование удаленных радиоактивных веществ в форму, удовлетворяющую критериям приемлемости для захоронения, отличающийся тем, что в полученный низкоактивный раствор вводят вяжущее и заполнитель для приготовления бетонной смеси и готовят бетонную смесь, соответствующую строительным, радиоэкологическим и санитарно-гигиеническим требованиям.

2. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, по п.1, отличающийся тем, что состав полученного низкоактивного раствора, перед его использованием в качестве раствора для бетонной смеси, корректируют по значению pH для обеспечения требуемых параметров.

3. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, по п.1, отличающийся тем, что низкоактивный раствор дополнительно разбавляют технической водой, конденсатом, морской водой и т.п.

4. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, по п.1, отличающийся тем, что в качестве вяжущего используют цемент, силикаты, гипс, асфальтобетон, пла-

стобетон, серобетон, золу, бентонит и др., а в качестве заполнителя используют песок, щебень, гальку и др.

5. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, по п.1, отличающийся тем, что в низкоактивный раствор дополнительно вводят добавки, а именно минеральные наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и др.

6. Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих в том числе изотопы трития, по п.1, отличающийся тем, что полученная бетонная смесь может быть использована для производства бетона обычного и специального назначения, используемого для строительных блоков и разнообразных строительных конструкций.

