



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00208

(22) Data de depozit: 28/10/2021

(30) Prioritate:
30/10/2020 US 63/107, 977

(41) Data publicării cererii:
30/10/2023 BOPI nr. 10/2023

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. CA 2021/051522 28/10/2021

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 2022/087738 05/05/2022

(71) Solicitant:
• KINECTRICS INC., 800 KIPLING AVE,
M8Z 5G5, TORONTO, ONTARIO, CA

(72) Inventatori:
• PROKOPOWICZ RICHARD A., 4408-2191
YONGE ST., TORONTO, ONTARIO
M4S3H8, CA

(74) Mandatar:
PETOSEVIC S.R.L., STR.DIONISIE LUPU
NR.54, ET.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(20) din HG nr. 547/2008*

(54) **PROCEDEU PENTRU ELIMINAREA SELECTIVĂ
A RADIONUCLIZILOR ANIONICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din deșeurile radioactive, cum sunt rășinile schimbătoare de ioni uzate. Procedeu, conform invenției, cuprinde amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclid, unde reactivul are formula generală: $(R_1)_n H_{(4-n)} XY$, în care R_1 este o grupare C1-C12 alchil liniar sau ramificat, o grupare C1-C12 alchenil liniar sau ramificat, cicloalchil, fenil sau o

grupare C1-C12 alchil sau alchenil liniar sau ramificat substituit cu cicloalchil sau fenil, n este 1...4, X este N, P sau As și Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfid, benzen-sulfonat, salicilat, citrat și fenat. Radionuclidul poate fi îndepărtat din reactivul legat de radionuclid cu un agent de precipitare, astfel fiind regenerat reactivul pentru utilizare ulterioară în procedeu.

Revendicări: 21
Figuri: 2



PROCEDEU PENTRU ELIMINAREA SELECTIVĂ A RADIONUCLIZILOR ANIONICI

Domeniul invenției

Prezenta invenție se referă, în general, la un procedeu și la un sistem pentru îndepărtarea selectivă a radionuclizilor anionici din deșeurile reactoarelor nucleare, cum ar fi rășinile schimbătoare de ioni. În special, prezenta invenție se referă la un procedeu de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășina schimbătoare de ioni cu ajutorul unui reactiv și apoi la eliberarea ulterioară a radiocarbonului din reactiv, care regenerează reactivul.

Contextul invenției

Deșeurile radioactive sunt un produs secundar al diferitelor procese de tehnologie nucleară. Gestionarea și eliminarea deșeurilor radioactive sunt reglementate de agențiile guvernamentale pentru a proteja sănătatea umană și mediul înconjurător. Deșeurile radioactive au fost împărțite în categorii în funcție de nivelul de radioactivitate intrinsecă, care reflectă pericolul pe care îl pot reprezenta. Aceste categorii includ deșeurile de activitate slabă, deșeurile de activitate medie și deșeurile de activitate înaltă. Nivelul de clasificare a deșeurilor dictează măsurile de precauție care trebuie luate în timpul gestionării și eliminării acestora.

Deșeurile de activitate slabă (Low-level waste - LLW) reprezintă de departe cel mai răspândit tip de deșeuri produse și includ materiale generate de spitale, laboratoare de cercetare etc., care au de obicei cantități mici de radioactivitate de scurtă durată. Eliminarea poate necesita o ecranare în timpul manipulării și transportului, dar majoritatea deșeurilor de activitate slabă sunt adecvate pentru îngroparea la mică adâncime.

Deșeurile de activitate medie (ILW) conțin cantități mai mari de radioactivitate în comparație cu deșeurile de activitate slabă și pot include materiale precum rășini, nămoluri chimice și învelișuri metalice de combustibil nuclear, precum și materiale contaminate provenite din dezafectarea reactoarelor. Eliminarea acestora poate necesita solidificarea în beton sau bitum sau amestecarea cu nisip silicios și vitrificarea în vederea eliminării.

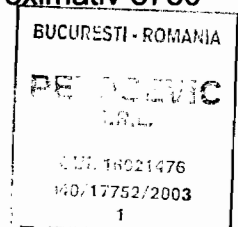
Deșeurile de activitate înaltă (HLW) sunt produse de reactoarele nucleare. Deși definiția exactă a deșeurilor de activitate înaltă diferă la nivel internațional, aceasta ar include, de exemplu, o bară de combustibil nuclear după ce aceasta a efectuat un ciclu de combustibil și este îndepărtată din miez. Deși nu există un consens clar cu privire la cel mai bun mod de a elimina deșeurile de activitate înaltă, minimul este, de obicei, îngroparea geologică la mare adâncime, fie într-o mină, fie într-un foraj adânc.

Trecerea volumului de generare a deșeurilor de la HLW și ILW la LLW va reduce efortul asociat cu depozitarea, ceea ce va face ca, în cele din urmă, generarea de energie nucleară să fie mai rentabilă.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt un produs rezidual important creat de reactoarele nucleare. Rășinile schimbătoare de ioni pot fi sub formă de bile sau granule și elimină materialul radioactiv din deșeuri prin schimbul de ioni între faza lichidă sau gazoasă și rășina schimbătoare de ioni solidă. În reactoarele nucleare, rășinile schimbătoare de ioni pot fi utilizate pentru purificarea agentului de răcire primar (apă), tratarea efluenților primari, tratarea apei din bazinele de stocare a combustibilului, demineralizarea generatorului de abur, tratarea deșeurilor lichide și a apelor de drenaj, purificarea acidului boric pentru reciclare și lustruirea condensatului, pentru a numi doar câteva dintre acestea. În unele tipuri de reactoare, deșeurile de carbon iradiat (grafit) conțin, de asemenea, ^{14}C , care pot fi prelucrate prin incinerare sau prin tehnici de ablație cu laser pentru a produce dioxid de carbon radioactiv $^{14}\text{CO}_2$. Acest gaz poate fi captat și purificat cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt foarte eficiente în ceea ce privește transferul conținutului radioactiv dintr-un volum mare de lichid într-un volum mic de solid. Tratarea și condiționarea materialelor schimbătoare de ioni radioactive uzate este un proces complex care cuprinde o analiză detaliată a caracteristicilor materialelor și a compatibilității acestora cu diferitele opțiuni de prelucrare, depozitare și/sau eliminare.

Aceste rășini schimbătoare de ioni utilizate în sistemele reactoarelor nucleare conțin în cele din urmă niveluri ridicate de carbon-14 (^{14}C) atunci când sunt scoase din uz. Din cauza timpului de înjumătățire lung al acestui radioizotop, adică aproximativ 5730



de ani, deșeurile de rășini schimbătoare de ioni sunt clasificate în mod obișnuit ca deșeuri de activitate medie (ILW).

Pe lângă dorința de a reduce volumul și costurile asociate eliminării ILW, există o nevoie actuală de a atenua emisiile de ^{14}C (sub formă de dioxid de carbon radioactiv) provenite de la deșeurile de rășini care se află în prezent în depozitare intermediară în întreaga lume. În mod ideal, rășina schimbătoare de ioni contaminată este purificată pentru a elimina în mod substanțial ^{14}C , astfel încât să se califice pentru clasificarea ca deșeu de activitate slabă.

Există în principal patru tehnologii existente care încearcă să abordeze gestionarea rășinilor schimbătoare de ioni radioactive uzate. Acestea sunt: (1) procese termice, (2) procese de decapare cu acid, (3) utilizarea dioxidului de carbon supercritic pentru a extrage carbonul și (4) procese neselective de schimb de săruri.

Procedeul termic constă în încălzirea rășinilor schimbătoare de ioni uzate în condiții de temperatură controlată, astfel încât să se elimine mai întâi apa și apoi radiocarbonul. Acest proces necesită multă energie, produce subproduse radioactive și urât mirositoare sub formă gazoasă și are nevoie de sisteme complexe de spălare a gazelor pentru a reduce emisiile în mediu.

Procesul de decapare acidă utilizează acizi minerali puternici pentru a elimina aproape toți radionuclizii din rășinile uzate. Acesta separă ^{14}C , deoarece este singurul radionuclid care emană sub formă de gaz. Dezavantajele sale constau în faptul că utilizează substanțe chimice periculoase (corozive și generatoare de fum) și generează volume mari de deșeuri mixte radioactive. În plus, deșeurile radioactive secundare sunt produse atât sub formă lichidă, cât și sub formă de gaz.

Procedeul cu dioxid de carbon supercritic funcționează la temperaturi de peste 31°C și presiuni de peste 7,4 MPa, eliminând ^{14}C din rășinile schimbătoare de ioni uzate prin schimb izotopic. Principalele sale dezavantaje sunt faptul că necesită un echipament de înaltă presiune, iar rata de prelucrare a deșeurilor este lentă.

Procesul de schimb de sare utilizează o soluție de sare neutră (de exemplu, NaCl) pentru a elua toți radionuclizii din rășina reziduală, fără o separare simplă a ^{14}C de

ceilalți radionuclizi. Un alt dezavantaj este acela că generează volume mari de deșeuri secundare radioactive, a căror eliminare este costisitoare.

Areva, C-14 - Recovery from spent resin, *37th Annual Conference of the Canadian Nuclear Society and 41st Annual CNS/CNA Student Conference* (2017) prezintă utilizarea acizilor organici nenumiți pentru a elimina C-14 din rășinile uzate. În absența regenerării acizilor organici, procesul se poate dovedi costisitor în timp.

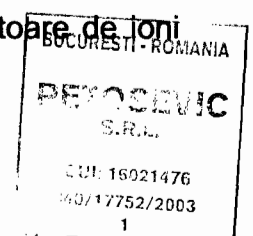
University of Michigan, Relative determination of ^{14}C on spent ion-exchange resins by resin regeneration and sample combustion, *Applied Radiation and Isotopes* (1993), Volume 44, Number 4, pp. 701-705, analizează pe scurt două tehnici de recuperare a C-14 din rășinile schimbătoare de ioni de la centralele nucleare. Prima metodă este combustia și oxidarea. A doua metodă este decaparea cu acizi sau baze.

The Ontario Hydro, Determination of carbon-14 in spent ion exchange resins, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* (1982), Volume 33, Number 7, pp. 584-585 prezintă utilizarea regenerării cu acid pentru a elimina C-14 din rășinile uzate.

US2017/148535 pentru Korea Atomic Energy prezintă utilizarea căldurii pentru tratarea deșeurilor de rășini schimbătoare de ioni. KR101624453 pentru Universitatea Națională Sunchon prezintă utilizarea acizilor pentru a trata schimbul de săruri ionice pentru tratarea rășinilor. US2016/247589 pentru Hitachi GE Nuclear Energy prezintă utilizarea electrodepunerii pentru decontaminarea rășinilor.

US2016/289790 pentru Kurion Inc. prezintă utilizarea filtrelor submersibile pentru separarea izotopilor radioactivi din deșeurile radioactive. US2012/088949 pentru Electric Power Research Institute prezintă utilizarea fracționării deșeurilor radioactive pe baza densității. EP1786000 pentru Areva NP GmbH prezintă condiționarea rășinilor schimbătoare de ioni cu radicali hidroxi.

EP1564188 pentru INER AEC prezintă o metodă de tratare a rășinilor schimbătoare de ioni prin oxidare umedă, folosind H_2O_2 , hidroxid de bariu și căldură. JP2005181256 pentru Institutul de cercetare în domeniul energiei nucleare prezintă utilizarea căldurii, a acizilor și a H_2O_2 pentru tratarea rășinilor schimbătoare de ioni.



reziduale. US6407143 pentru Sandia Corp. prezintă eliminarea percloraților din rășinile schimbătoare de ioni.

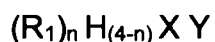
US4687581 pentru Macedo prezintă utilizarea schimbului de ioni pentru decontaminarea fluxurilor de deșeuri toxice, cum ar fi fluxurile de deșeuri radioactive. Această metodologie se bazează pe sticlă poroasă de silicat sau pe un gel. US4628837 pentru Hitachi Ltd. prezintă utilizarea pirolizei pentru îndepărtarea materialelor radioactive din rășinile schimbătoare de ioni. JP50121700 prezintă utilizarea căldurii și fie a acidului formic, fie a acetatului de amoniu pentru tratarea deșeurilor radioactive.

US5286468 pentru Ontario Hydro prezintă utilizarea dioxidului de carbon lichid pentru a elimina C-14. CA1250378 pentru Atomic Energy prezintă utilizarea căldurii, a dioxidului de carbon și a calciului sau bariului pentru îndepărtarea C-14 din rășinile schimbătoare de ioni. US4122048 pentru Commissariat a l'Energie Atomique prezintă utilizarea bazelor pentru a bloca situsurile active de pe rășinile cationice în vederea condiționării rășinilor de schimb ionic contaminate.

Este nevoie de un proces mai eficient pentru îndepărtarea selectivă a radiocarbonului din deșeurile de reactor.

Rezumatul invenției

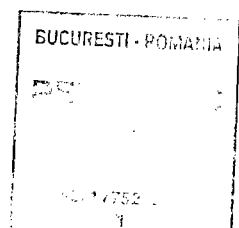
Conform unui aspect al prezentei invenții, este prevăzut un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată, care cuprinde amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclizi, unde reactivul are următoarea formulă generală:



AGENT

unde

R_1 este un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, cicloalchil, fenil sau un grup alchil sau alchil liniar sau ramificat în C1-C12 substituit cu cicloalchil sau fenil;



$$1 \leq n \leq 4;$$

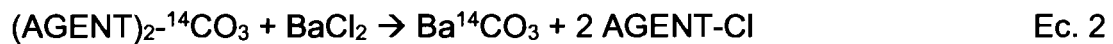
X este N, P sau As; și

Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfid, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Folosind un exemplu unde Y este o halogenură, agentul se leagă de carbon:



Etapa 2 constă în regenerarea agentului selectiv. Radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului. Reactivul poate fi refolosit.



Etapa 3 este uscarea. Rășina fără radiocarbon se usucă pentru a reduce și mai mult volumul de deșeuri. Această etapă este opțională.

În plus, reactivul poate fi acidul citric, acidul salicilic, acidul benzensulfonic și sărurile solubile în apă ale acestora (cum ar fi, de exemplu, cele de sodiu sau potasiu); și nitrați, sulfați și ioduri solubile în apă. În unele exemple de realizare, reactivul poate fi un reactiv sub formă de săruri sau acizi solubili în apă care conțin ionii benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Compușii de sodiu și potasiu pot fi compuși preferați.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde în continuare separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde, de asemenea, uscarea rășinii prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

Într-un exemplu de realizare, separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec se face prin una sau mai multe metode dintre gravitație, centrifugare și filtrare.

Într-un exemplu de realizare, reactivul este cel puțin una dintre halogenurile de alchilamoniu, alchilbenzilamoniu, alchilbenzilfosfoniu și derivații substituiți ai

acestora. Într-un exemplu de realizare, reactivul este cel puțin unul dintre: o halogenură de alchilamoniu, o halogenură de alchilfenilamoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilfenilfosfoniu, halogenuri de alchil arsoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de arilfenilamoniu, o halogenură de arilfosfoniu, o halogenură de arilfenilfosfoniu, o halogenură de arilarsoniu, o halogenură de fenilamoniu, o halogenură de fenilfosfoniu, o halogenură de fenilarsoniu și derivații substituiți ai acestora.

Într-un exemplu de realizare, procedeul mai cuprinde amestecarea reactivului legat de radionuclizi cu un agent de precipitare pentru a forma un al doilea amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din reactivul legat de radionuclizi pentru a obține un produs de reacție legat de radionuclizi și un reactiv regenerat, unde agentul de precipitare este cel puțin unul dintre halogenura de calciu, hidroxidul de calciu cu halogenură de bariu și hidroxidul de bariu.

Într-un exemplu de realizare, agentul de precipitare este clorura de bariu.

Într-un exemplu de realizare, produsul de reacție legat cu radionuclizi al reactivului legat cu radionuclizi și al agentului de precipitare este precipitat din cel de-al doilea amestec.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde în continuare separarea produsului de reacție precipitat legat cu radionuclizi din cel de-al doilea amestec prin una sau mai multe metode de gravitație, centrifugare și filtrare.

Într-un exemplu de realizare, reactivul regenerat este reciclat înapoi în proces pentru a fi reutilizat cu rășină nouă uzată.

Într-un exemplu de realizare, radionuclidul anionic este $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.

Scurtă descriere a desenelor

Figura 1 este un desen schematic care descrie procesul de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Figura 2 este o diagramă de flux a procesului de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Descrierea detaliată a exemplelor de realizare preferate

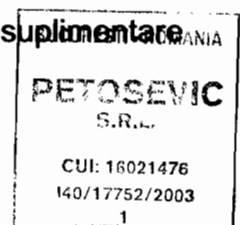
Exemplele de realizare din prezentul document sunt discutate în detaliu mai jos. Pentru a descrie exemplele de realizare, din motive de claritate, se folosește o terminologie specifică. Cu toate acestea, prezentul document nu se limitează la terminologia specifică astfel selectată. O persoană specializată în domeniu va recunoaște că pot fi utilizate și alte părți echivalente și pot fi dezvoltate alte metode fără a se abate de la spiritul și domeniul de aplicare al prezentului document. Toate referințele citate în prezentul document sunt încorporate prin trimitere ca și cum ar fi fost încorporate individual.

Cu excepția cazului unde nu sunt definiți altfel, toți termenii tehnici și științifici utilizați în prezentul document au același înțeles ca și cel pe care îl au pentru o persoană cu o calificare obișnuită în domeniul de specialitate căruia îi aparține prezentul document.

Prezenta invenție oferă un procedeu pentru îndepărtarea selectivă a radiocarbonului sau a altor radionuclizi anionici din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Radionuclizii anionici, în plus față de carbonatul $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, cum ar fi pertechnetatul $^{99}\text{TcO}_4^{2-}$, antimonatul $^{125}\text{SbO}_3^-$ și molibatul $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$, de exemplu, pot fi legați de rășina schimbătoare de ioni. Astfel de radionuclizi anionici pot fi, de asemenea, țintiți și eliminați prin procedeul discutat mai jos. În timp ce radiocarbonul este discutat în principal în prezentul document ca exemplu, trebuie înțeles că procesul poate duce, de asemenea, la îndepărtarea altor radionuclizi anionici din rășina schimbătoare de ioni, alții decât $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, și poate fi efectuat cu intenția de a viza alți radionuclizi anionici, alții decât $^{14}\text{CO}_3^{2-}$. În consecință, orice mențiune a radiocarbonului în prezentul document trebuie interpretată ca incluzând și alți radionuclizi anionici.

Într-un exemplu de realizare, un procedeu de regenerare selectivă a unei rășini schimbătoare de ioni uzate prin îndepărtarea radiocarbonului cuprinde, în general, amestecarea rășinii uzate cu un reactiv. Reactivul este capabil să elibereze radiocarbonul, care este de obicei sub formă de $^{14}\text{CO}_3$, de rășina uzată și apoi leagă radiocarbonul. Reactivul este apoi separat de rășină. Rășina tratată poate fi supusă, opțional, unei prelucrări suplimentare pentru a-i reduce volumul înainte de depozitare și eliminare. Reactivul legat de radiocarbon este supus unei prelucrări suplimentare



și este amestecat cu un agent de precipitare. Agentul de precipitare eliberează radiocarbonul de reactiv și apoi leagă radiocarbonul. De preferință, odată ce agentul de precipitare leagă radiocarbonul, acest compus precipită din soluție, simplificând astfel separarea sa de reactiv. Reactivul, acum regenerat în mod eficient, poate fi reciclat înapoi în proces pentru a fi utilizat cu alte rășini uzate.

Un exemplu de realizare exemplar este ilustrat în linii generale în Figura 1. Procedeu 100 începe, în general, cu rășina schimbătoare de ioni uzată 102. Rășina schimbătoare de ioni uzată 102 se referă, în general, la rășina schimbătoare de ioni care are o capacitate de schimb redusă, de exemplu sub un prag predeterminat, și care, prin urmare, a fost înlocuită în cadrul instalației nucleare. Procesul 100 poate avea loc, de exemplu, într-o zonă de tratare a deșeurilor din cadrul instalației nucleare, într-o zonă de tratare a deșeurilor în afara amplasamentului sau procesul poate fi realizat *in situ* pe deșeuri de rășină care au fost deja eliminate și care se află, de exemplu, în butoaie de depozitare.

În funcție de natura precisă a unei anumite rășini schimbătoare de ioni, pot fi legați mai mulți radionuclizi diferiți și ioni neradioactivi. De exemplu, rășinile schimbătoare de ioni uzate pot fi încărcate cu radiocarbon (^{14}C), adesea sub formă de carbonat sau bicarbonat, în special atunci când sunt utilizate pentru tratarea deșeurilor provenite de la reactoarele cu apă grea. Prezența acestui radioizotop cu durată lungă de viață influențează strategia de eliminare a rășinilor uzate, deoarece majoritatea instalațiilor de eliminare la suprafață au limite stricte de concentrație pentru radioizotopii cu durată lungă de viață. Prin urmare, îndepărtarea radiocarbonului din rășina schimbătoare de ioni uzată 102 este un obiectiv al prezentului procedeu.

Într-un exemplu de realizare, prima etapă a procedurii 100 cuprinde amestecarea rășinii schimbătoare de ioni uzate 102 cu un reactiv 106, pentru a produce o rășină schimbătoare de ioni uzate/amestec de reactiv 104. Cantitatea preferată de reactiv 106 este un echivalent aproape stoichiometric al capacității de schimb de ioni calculată sau anticipată a fracțiunii anionice a rășinii 102, deși se poate folosi un exces de reactiv 106 pentru a se asigura că este prezentă o cantitate suficientă pentru a maximiza eliminarea radiocarbonului.

Reactivul 106 are, de preferință, formula generală:





unde:

R_1 este un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, cicloalchil, fenil sau un grup alchil sau alchil liniar sau ramificat în C1-C12 substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

X este N, P sau As; și

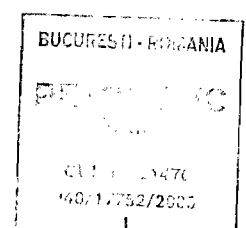
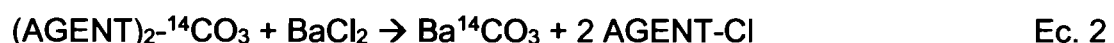
Y este Cl, Br, bromat, bisulfit, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Proprietățile dorite ale reactivului sunt ca acesta să fie solubil în apă, iar compusul carbonat corespunzător (unde carbonatul înlocuiește grupa Y) să fie, de asemenea, solubil în apă. Reactivul poate fi cel puțin unul dintre: o halogenură de alchilamoniu, o halogenură de alchilfenilamoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilfenilfosfoniu, halogenuri de alchil arsoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de arilfenilamoniu, o halogenură de arilfosfoniu, o halogenură de arilfenilfosfoniu, o halogenură de arilarsoniu, o halogenură de fenilamoniu, o halogenură de fenilfosfoniu, o halogenură de fenil arsoniu și derivații substituiți ai acestora. De preferință, reactivul este o halogenură de alchil amoniu, o halogenură de alchilbenzilamoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilbenzilfosfoniu sau o halogenură de arilfosfoniu. Reactivul poate fi substituit secundar, terțiar sau cuaternar, dar este de preferință substituit cuaternar.

Agentul se leagă de carbon:



Etapa 2 constă în regenerarea agentului selectiv. Radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului. Reactivul poate fi refolosit.



Etapa 3 este uscarea. Rășina fără radiocarbon se usucă pentru a reduce și mai mult volumul de deșeuri. Această etapă este opțională.

Ca exemplu, reactivul 106 este prezentat în Figura 1 ca fiind clorură de tetrahexilamoniu (clorură de THA). Reactivul 106 este capabil să vizeze și să schimbe radiocarbonul legat de rășina 102, rezultând că radiocarbonul se leagă de reactivul 106. De preferință, reactivul 106 țintește selectiv carbonul și radiocarbonul, minimizând sau evitând în același timp decaparea altor radionuclizi care pot fi legați de rășină.

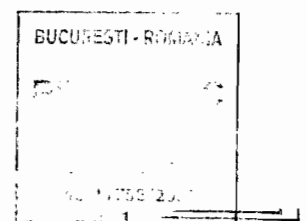
Ecuția 1 prezentată mai jos este o reprezentare exemplară a reacției care are loc între rășină 102 și reactiv 106. În această ecuație, R este rășina 102 legată la ^{14}C sub formă de carbonat, iar (THA)Cl este clorura de tetrahexilamoniu ca exemplu de reactiv 106.



Reactivul 106 este, de preferință, în soluție pentru a facilita formarea unui amestec 104 cu rășina 102. Amestecarea reactivului cu rășina 102 poate avea loc într-un proces discontinuu, de exemplu într-un recipient. De preferință, procesul 100 funcționează în condiții de temperatură și presiune ambiantă, cum ar fi între 10°C și 30°C și la presiune atmosferică sau aproape de aceasta. Astfel se evită costul încălzirii și problemele de siguranță asociate cu sistemele presurizate.

Timpul de contact nu trebuie să fie neapărat lung. Două ore sunt suficiente și se poate obține un randament ridicat.

După amestecarea reactivului 106 cu rășina schimbătoare de ioni 102, rășina 102 este, de preferință, separată de soluția de reactiv 104. Separarea rășinii 102 din soluția de reactiv 104 se poate face prin diverse procedee cunoscute, cum ar fi gravitația, centrifugarea, filtrarea etc. Această etapă de precipitare este mai mult sau mai puțin instantanee, astfel încât factorul limitativ va fi, de obicei, viteza cu care precipitatul poate fi centrifugat sau filtrat din lichid. După separare, rășina schimbătoare de ioni 108 epuizată în radiocarbon poate fi clasificată și eliminată ca deșeu de activitate slabă.



După separare, rășina 108 epuizată în radiocarbon va conține încă o anumită cantitate de apă, ceea ce are un impact asupra volumului său și, prin urmare, asupra costurilor asociate cu depozitarea și eliminarea. Opțional, în această etapă, rășina 108 poate fi uscată, de exemplu prin aplicarea căldurii 110, a vidului 112 sau a ambelor. Această etapă opțională de uscare reduce și mai mult volumul rășinii prelucrate 114, ceea ce va reduce costurile de eliminare a deșeurilor.

După îndepărtarea radiocarbonului din rășină 102 și separarea ulterioară a rășinii 102 și a reactivului 106, reactivul 106 legat de radiocarbon poate fi supus unei prelucrări ulterioare. Prelucrarea ulterioară poate avea loc în recipientul inițial sau soluția de reactiv poate fi transferată într-un recipient secundar 118. Prelucrarea ulterioară cuprinde adăugarea unui agent de precipitare 116 la reactivul legat cu radiocarbon. Agentul de precipitare 116 separă radiocarbonul de reactivul 106 pentru a forma un produs de reacție legat de radiocarbon și, de fapt, un reactiv regenerat. Produsul de reacție legat de radiocarbon se precipită apoi din soluție, lăsând în urmă reactivul 106 regenerat. Agentul de precipitare poate fi adăugat deja în soluție sau, alternativ, în cazul unde reactivul legat cu radiocarbon este în soluție, agentul de precipitare poate fi adăugat sub formă solidă.

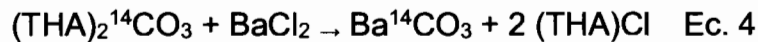
Într-un exemplu de realizare, agentul de precipitare este o halogenură de calciu sau de bariu, cum ar fi BaCl_2 . În acest exemplu de realizare, agentul de precipitare schimbă halogenul cu radiocarbonul, creând radiocarbon legat de calciu sau bariu și un reactiv regenerat. În alte exemple de realizare, se poate folosi, de asemenea, o sare solubilă în apă (de preferință o halogenură) a oricărui metal de tranziție. Exemplele de realizare preferate ar putea fi clorura de nichel (II), clorura de cupru (II) sau clorura de mangan (II).

Agentul de precipitare este, de preferință, inițial solubil, dar, odată ce înlocuiește cu halogenul său $^{14}\text{CO}_3$ legat de reactiv, este de preferat ca acest compus nou format să fie substanțial insolubil și să precipite din soluție.

De preferință, agentul de precipitare este adăugat la o echivalență stoichiometrică sau aproape echivalentă cu cantitatea de radiocarbon anticipată sau calculată legată de reactiv. În cazul în care se adaugă prea puțin agent de precipitare, nu tot radiocarbonul va fi eliberat din reactiv; o cantitate prea mare de agent de precipitare

va avea ca rezultat faptul că nu va fi epuizat în totalitate, iar agentul de precipitare în exces va rămâne să contamineze reactivul reciclat, ceea ce va avea un impact asupra ciclurilor ulterioare de tratare a rășinii noi uzate.

Ecuția 2 prezentată mai jos este o reprezentare exemplară a reacției care are loc între agentul de precipitare 116 și reactivul 106 legat de radiocarbon, unde BaCl_2 este prezentat ca un exemplu de agent de precipitare.



După cum se poate observa în ecuație, după ce reactivul legat de $^{14}\text{CO}_3$ este amestecat cu agentul de precipitare (BaCl_2 în acest exemplu), $^{14}\text{CO}_3$ este schimbat cu clorură. Rezultatul este $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ și un reactiv regenerat $[(\text{THA})\text{Cl}]$ în acest exemplu]. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ este puțin solubil în soluție și formează un precipitat 120. Precipitatul poate fi separat din soluție prin diferite mijloace cunoscute, cum ar fi gravitația, centrifugarea, filtrarea etc. După cum se arată în Figura 1, soluția rămasă, care conține reactivul 106 regenerat, poate fi reciclată înapoi în procesul 100 pentru amestecarea ulterioară cu rășina schimbătoare de ioni 102 uzată suplimentară. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ precipitat, care are un volum mult mai mic decât rășina tratată 108, poate fi eliminat acum ca deșeu de activitate medie. Opțional, $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ poate fi supus uscării, cum ar fi prin căldură sau vid, pentru a reduce și mai mult volumul precipitatului 120 înainte de depozitare și eliminare.

Lucrătorul calificat va înțelege că procedeul din prezenta invenție poate fi realizat în mai multe moduri. În Figura 2 este ilustrat un sistem exemplar 200 pentru realizarea procesului.

Rășinile schimbătoare de ioni uzate pot fi depozitate temporar în diferite tipuri de recipiente de depozitare 202. În acest exemplu de realizare, rășina schimbătoare de ioni uzată poate fi transportată sub formă de suspensie prin intermediul unei pompe de suspensie 204 către un recipient de extracție/uscare 206. În această parte a procesului, un reactiv, astfel cum a fost definit mai sus, este adăugat la rășină în recipientul de extracție/uscare prin intermediul unei pompe chimice 208. Reactivul este capabil să elimine selectiv ^{14}C din rășina uzată. Reactivul este pompat în recipientul de extracție/uscare 206 dintr-un rezervor de reactivi 210 și poate proveni

dintr-o sursă proaspătă sau poate fi un reactiv reciclat care a fost regenerat în conformitate cu prezentul procedeu.

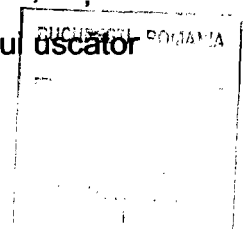
De preferință, recipientul de extracție/uscare are capacitatea de a amesteca conținutul său cu ajutorul unui mixer 212, cum ar fi un mixer cu palete, pentru a asigura un amestec omogen. În timpul amestecării rășinii uzate cu reactivul, anionii $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ sunt îndepărtați din rășină și se leagă de reactivul din soluția din interiorul recipientului 206.

Soluția din recipientul 206 care conține reactivul legat cu radiocarbon este de preferință separată de rășina tratată, de exemplu cu o centrifugă sau prin filtrare 220, și este pompată într-un recipient de precipitare 216 prin intermediul unei pompe de transfer 216. Rășina tratată poate fi testată pentru a detecta nivelurile rămase de ^{14}C . Dacă rămân niveluri de ^{14}C peste un anumit prag, rășina poate fi supusă etapei de tratare cu un nou reactiv. În caz contrar, în cazul unde nivelurile de ^{14}C sunt sub un anumit prag, rășina poate fi eliminată ca deșeu de activitate slabă. Rășina poate fi supusă unei prelucrări ulterioare, cum ar fi uscarea prin tratament termic și/sau vid pentru a reduce dimensiunea rășinii.

În acest punct al procesului, o pompă 224 adaugă un agent de precipitare dintr-un rezervor de stocare 226 (de exemplu, o soluție de BaCl_2 solubil) la soluția din recipientul de precipitare 216. De preferință, recipientul de precipitare 216 are, de asemenea, capacitatea de amestecare, cum ar fi un mixer 222, de exemplu, un mixer cu palete, pentru a asigura omogenitatea amestecului. Agentul de precipitare provoacă disocierea $^{14}\text{CO}_3$ din reactiv și, ulterior, leagă $^{14}\text{CO}_3$. Carbonatul nou format este puțin solubil și se precipită din soluție în recipientul de precipitare 216.

$^{14}\text{CO}_3$ precipitat poate fi recuperat printr-o varietate de mijloace, cum ar fi centrifugarea 228 prezentată sau prin filtrare etc., lăsând reactivul regenerat în soluție. Precipitatul poate fi opțional uscat prin intermediul unui uscător 230, de exemplu, pentru a reduce și mai mult volumul pentru depozitare și eliminare. O pompă 232 transferă apoi reactivul regenerat înapoi în rezervorul de reactivi 210, unde este gata să fie reintrodus din nou în proces.

După ce a fost amestecată cu reactivul în recipientul de extracție/uscare 206, rășina tratată poate fi opțional prelucrată în continuare, de exemplu, cu ajutorul unui uscător



(care nu este prezentat) și/sau a vidului 214 pentru a minimiza și mai mult volumul înainte de depozitare și eliminare.

Exemple

Carbonatul a fost îndepărtat de pe rășina schimbătoare de ioni folosind diferiți reactivi, așa cum s-a descris mai sus.

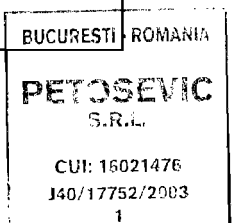
Procentul de carbonat eliminat din rășină a fost calculat după cum urmează. În cazul rășinilor inactive, cantitatea de carbonat care se află pe rășina netratată a fost determinată prin măsurarea cantității de carbonat dintr-o soluție care conține carbonat, care a fost pusă în contact cu o probă proaspătă de rășină, apoi scăzând cantitatea de carbonat rămasă în soluție după contact. Diferența dintre cele două valori reprezintă cantitatea de carbonat care a fost încărcată pe rășină, prin bilanț masic. În cazul rășinilor active din deșeuri, conținutul de radiocarbon a fost măsurat direct, folosind, în primul rând, o etapă de extracție alcalină, apoi, în al doilea rând, numărarea prin scintilație lichidă a radiocarbonului extras din alcalină.

Determinarea fracțiunii de carbonat eliminat de pe rășina schimbătoare de ioni, folosind procedeul revendicat, s-a făcut prin măsurarea cantității extrase și împărțirea la cantitatea totală prezentă pe rășină înainte de tratament. Această valoare este exprimată în Tabelul 1 ca procent.

Reprezentarea fracțiunii de alți radionuclizi sau substanțe chimice stabile a fost realizată în același mod. Cantitatea extrasă a fost raportată la cantitatea cunoscută ca fiind prezentă pe rășini înainte de aplicarea tratamentului de prelucrare.

Tabelul 1

	A	B	C	D
Carbonat	91,7%	86,3%	25,4%	67,6%
Cesiu	1,56%	2,44%	0,22%	0,67%
Cobalt	0,002%	0,28%	0,002%	0,003%
Europiu	0,002%	0,017%	0,001%	0,004%
Gadolinu	0,002%	0,021%	0,002%	0,004%
Fier	nu a fost detectat			



Mangan	0,026%	0,244%	0,013%	0,019%
Nichel	0,005%	0,110%	0,007%	0,004%
Zirconiu	0,005%	0,054%	0,003%	0,009%

În Tabelul 1, A reprezintă acidul citric ca reactiv (0,1 mol/l), B reprezintă acidul citric ca reactiv (0,01 mol/l), C reprezintă acidul citric ca reactiv (0,001 mol/l), iar D reprezintă acidul benzensulfonic ca reactiv (0,01 mol/l).

Trebuie să se înțeleagă că ceea ce a fost descris sunt exemplele de realizare preferate ale invenției. Domeniul de aplicare al revendicărilor nu trebuie să fie limitat de exemplele de realizare preferate prezentate mai sus, ci trebuie să primească cea mai largă interpretare în concordanță cu descrierea în ansamblu.

REVENDICĂRI

1. Un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată, care cuprinde:

amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclizi,

unde reactivul are următoarea formulă generală:



unde

R_1 este un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, un grup alchil liniar sau ramificat în C1-C12, cicloalchil, fenil sau un grup alchil sau alchil liniar sau ramificat în C1-C12 substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

X este N, P sau As; și

Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfid, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

2. Procedeu de la revendicarea 1, care mai cuprinde:

separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec.

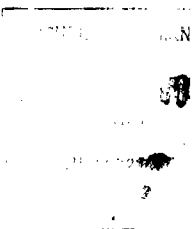
3. Procedeu de la revendicarea 2, care mai cuprinde:

uscarea rășinii prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

4. Procedeu de la revendicarea 2 sau 3, unde separarea se face prin unul sau mai multe procedee, printre care gravitația, centrifugarea și filtrarea.

5. Procedeu de la revendicările 1-4, unde reactivul este cel puțin unul dintre:

- o halogenură de alchilamoniu,
- o halogenură de alchilfenilamoniu,



- o halogenură de alchilfosfoniu,
- o halogenură de alchilfenil fosfoniu,
- halogenuri de alchil arsoniu,
- o halogenură de aril-amoniu,
- o halogenură de arilfenilamoniu,
- o halogenură de aril fosfoniu,
- o halogenură de arilfenil fosfoniu,
- o halogenură de aril arsoniu,
- o halogenură de fenilamoniu,
- o halogenură de fenil fosfoniu,
- a halogenuri de fenil arsoniu,

și derivații substituiți ai acestora.

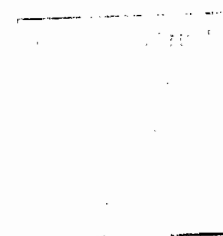
6. Procedul de la revendicările 1-4, unde reactivul este cel puțin unul dintre:

- acid citric,
- acid salicilic,
- acid benzensulfonic,

și sărurile lor solubile în apă.

7. Procedul de la revendicările 1-6, care mai cuprinde:

amestecarea reactivului legat de radionuclizi cu un agent de precipitare pentru a forma un al doilea amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din reactivul legat de radionuclizi pentru a obține un produs de reacție legat de radionuclizi și un reactiv regenerat,



unde agentul de precipitare este cel puțin unul dintre halogenul de calciu, halogenul de bariu, clorură de nichel (II), clorură de cupru (II) sau clorură de mangan (II), hidroxid de calciu și hidroxid de bariu.

8. Procedeu de la revendicarea 7, unde agentul de precipitare este clorura de bariu.

9. Procedeu de la revendicările 7 sau 8, unde produsul de reacție legat cu radionuclizi al reactivului legat cu radionuclizi și al agentului de precipitare este precipitat din cel de-al doilea amestec.

10. Procedeu de la revendicarea 9, care mai cuprinde:

separarea produsului de reacție precipitat legat cu radionuclizi din cel de-al doilea amestec prin una sau mai multe metode de gravitație, centrifugare și filtrare.

11. Procedeu de la revendicările 1-10, unde radionuclidul anionic este $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.

12. Procedeu conform revendicărilor anterioare, unde, într-o primă etapă, reactivul se leagă de carbon:



unde R2 este rășina, iar AGENT- $^{14}\text{CO}_3$ este un reactiv legat în lichid.

13. Procedeu de la revendicările anterioare, care mai cuprinde separarea rășinii de reactivul legat în lichid.

14. Procedeu de la revendicările 1-13, care mai cuprinde o etapă ulterioară de regenerare a agentului-halură, unde radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului în vederea reutilizării.

15. Procedeu de la revendicarea 12, unde etapa ulterioară cuprinde



unde 2AGENT-halură este un agent-halură regenerat.

16. Procedeu de la revendicarea anterioară 15, unde $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ este precipitat din lichid.

17. Procedeu de la revendicările 1-16, care include, de asemenea, uscarea ca o etapă suplimentară, unde rășina fără radiocarbon este uscată pentru a reduce și mai mult volumul deșeurilor.

18. Procedeu de la revendicarea anterioară 17, unde uscarea se face prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

19. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde agentul-halură este (THA)Cl (clorură de tetrahexilamoniu) și prima etapă este:

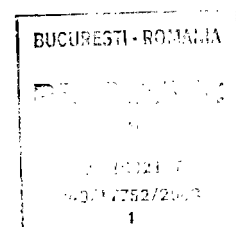


19. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde $BaCl_2$ este un agent de precipitare, iar etapa ulterioară este:



unde 2 (THA)Cl este reactivul regenerat.

20. Procedeu din revendicărilor 1-19, unde reactivul regenerat este reciclat înapoi în proces pentru reutilizare.



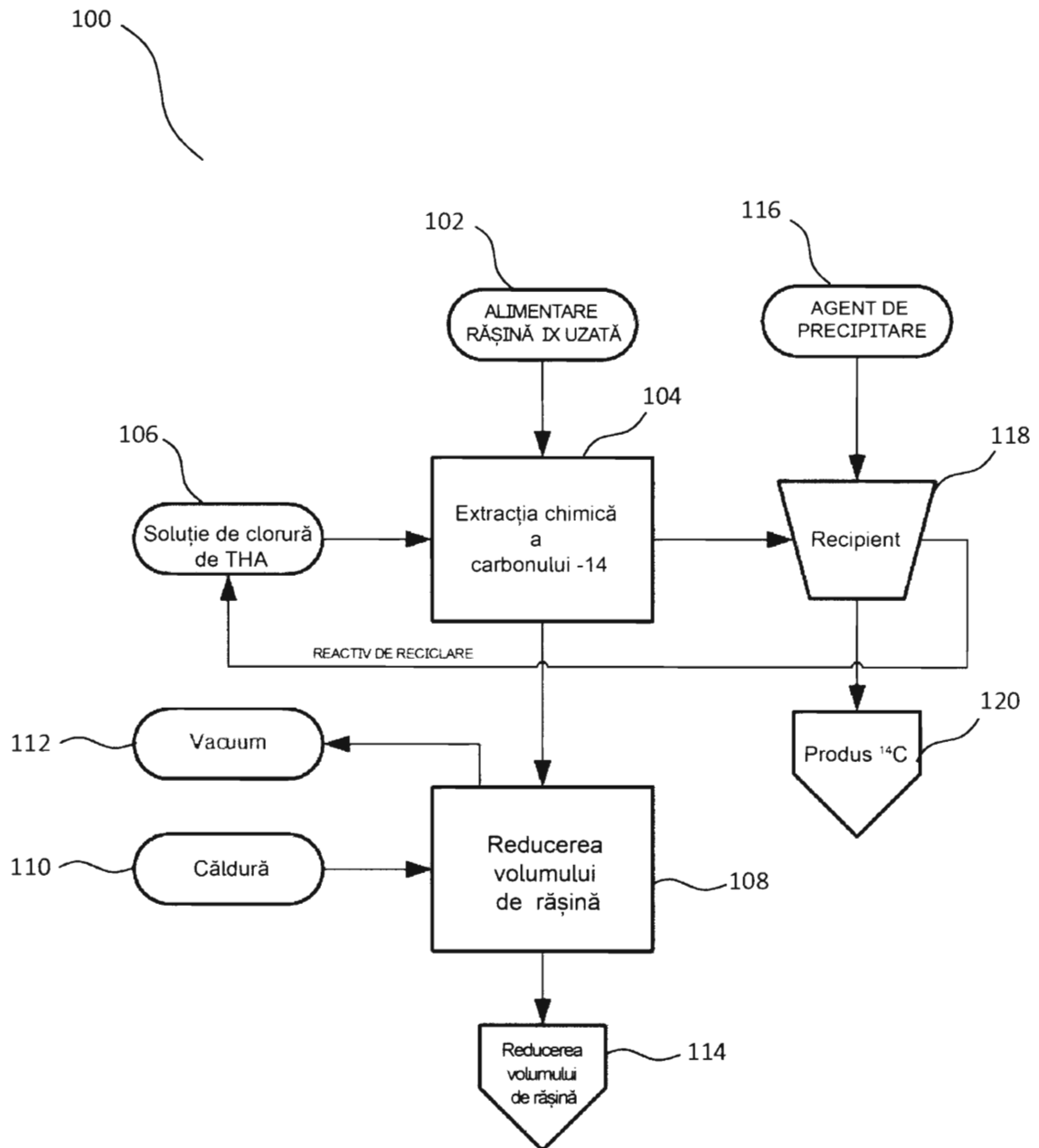


Figura 1

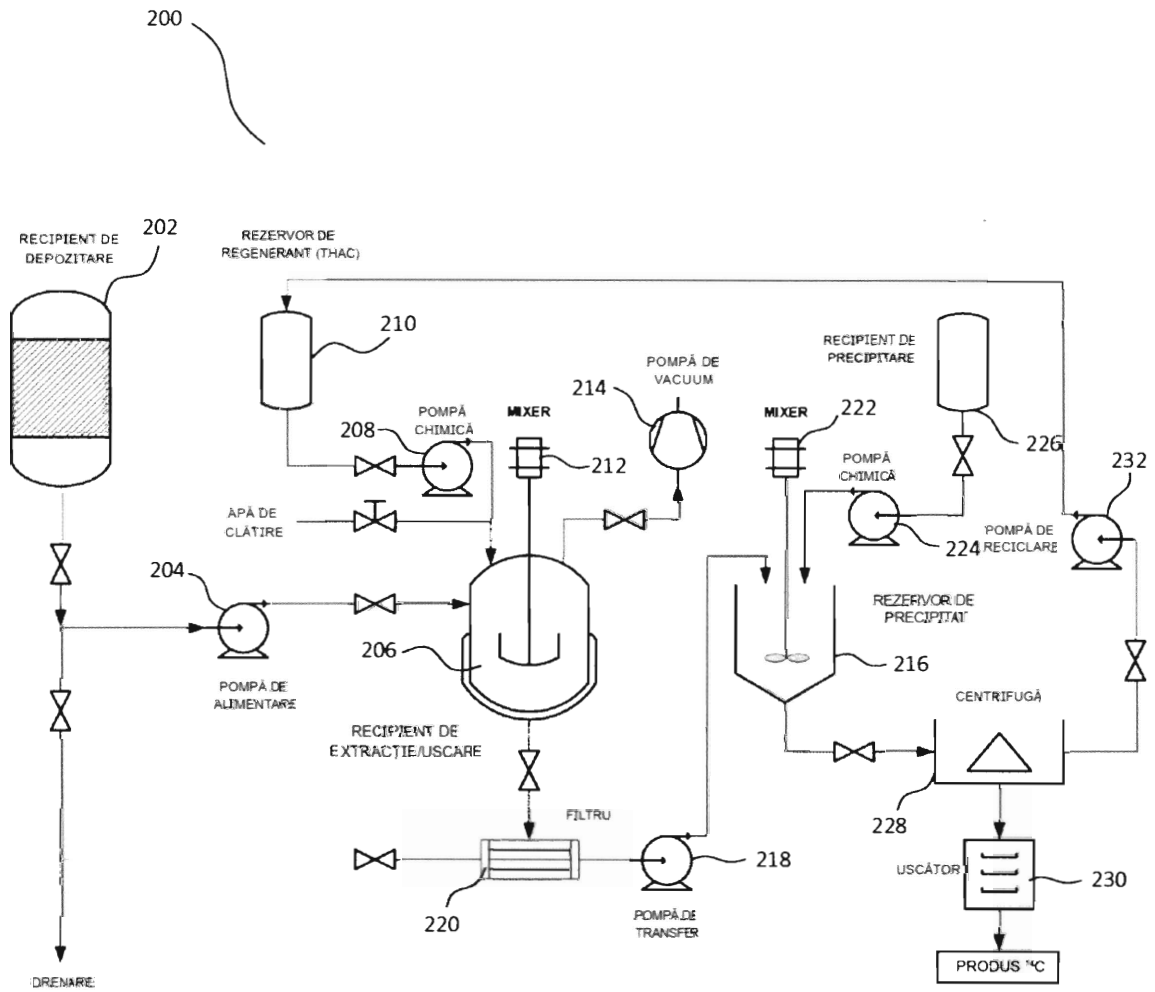


Figura 2

PROCEDEU PENTRU ELIMINAREA SELECTIVĂ A RADIONUCLIZILOR ANIONICI

Domeniul invenției

Prezenta invenție se referă, în general, la un procedeu și la un sistem pentru îndepărtarea selectivă a radionuclizilor anionici din deșeurile reactoarelor nucleare, cum ar fi rășinile schimbătoare de ioni. În special, prezenta invenție se referă la un procedeu de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășina schimbătoare de ioni cu ajutorul unui reactiv și apoi la eliberarea ulterioară a radiocarbonului din reactiv, care regenerează reactivul.

Contextul invenției

Deșeurile radioactive sunt un produs secundar al diferitelor procese de tehnologie nucleară. Gestionarea și eliminarea deșeurilor radioactive sunt reglementate de agențiile guvernamentale pentru a proteja sănătatea umană și mediul înconjurător. Deșeurile radioactive au fost împărțite în categorii în funcție de nivelul de radioactivitate intrinsecă, care reflectă pericolul pe care îl pot reprezenta. Aceste categorii includ deșeurile de activitate slabă, deșeurile de activitate medie și deșeurile de activitate înaltă. Nivelul de clasificare a deșeurilor dictează măsurile de precauție care trebuie luate în timpul gestionării și eliminării acestora.

Deșeurile de activitate slabă (Low-level waste - LLW) reprezintă de departe cel mai răspândit tip de deșeurii produse și includ materiale generate de spitale, laboratoare de cercetare etc., care au de obicei cantități mici de radioactivitate de scurtă durată. Eliminarea poate necesita o ecranare în timpul manipulării și transportului, dar majoritatea deșeurilor de activitate slabă sunt adecvate pentru îngroparea la mică adâncime.

Deșeurile de activitate medie (ILW) conțin cantități mai mari de radioactivitate în comparație cu deșeurile de activitate slabă și pot include materiale precum rășini, nămoluri chimice și învelișuri metalice de combustibil nuclear, precum și materiale contaminate provenite din dezafectarea reactoarelor. Eliminarea acestora poate necesita solidificarea în beton sau bitum sau amestecarea cu nisip silicios și vitrificarea în vederea eliminării.

Deșeurile de activitate înaltă (HLW) sunt produse de reactoarele nucleare. Deși definiția exactă a deșeurilor de activitate înaltă diferă la nivel internațional, aceasta ar include, de exemplu, o bară de combustibil nuclear după ce aceasta a efectuat un ciclu de combustibil și este îndepărtată din miez. Deși nu există un consens clar cu privire la cel mai bun mod de a elimina deșeurile de activitate înaltă, minimul este, de obicei, îngroparea geologică la mare adâncime, fie într-o mină, fie într-un foraj adânc.

Trecerea volumului de generare a deșeurilor de la HLW și ILW la LLW va reduce efortul asociat cu depozitarea, ceea ce va face ca, în cele din urmă, generarea de energie nucleară să fie mai rentabilă.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt un produs rezidual important creat de reactoarele nucleare. Rășinile schimbătoare de ioni pot fi sub formă de bile sau granule și elimină materialul radioactiv din deșeurii prin schimbul de ioni între faza lichidă sau gazoasă și rășina schimbătoare de ioni solidă. În reactoarele nucleare, rășinile schimbătoare de ioni pot fi utilizate pentru purificarea agentului de răcire primar (apă), tratarea efluenților primari, tratarea apei din bazinele de stocare a combustibilului, demineralizarea generatorului de abur, tratarea deșeurilor lichide și a apelor de drenaj, purificarea acidului boric pentru reciclare și lustruirea condensatului, pentru a numi doar câteva dintre acestea. În unele tipuri de reactoare, deșeurile de carbon iradiat (grafit) conțin, de asemenea, ^{14}C , care pot fi prelucrate prin incinerare sau prin tehnici de ablație cu laser pentru a produce dioxid de carbon radioactiv $^{14}\text{CO}_2$. Acest gaz poate fi captat și purificat cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt foarte eficiente în ceea ce privește transferul conținutului radioactiv dintr-un volum mare de lichid într-un volum mic de solid. Tratarea și condiționarea materialelor schimbătoare de ioni radioactive uzate este un proces complex care cuprinde o analiză detaliată a caracteristicilor materialelor și a compatibilității acestora cu diferitele opțiuni de prelucrare, depozitare și/sau eliminare.

Aceste rășini schimbătoare de ioni utilizate în sistemele reactoarelor nucleare conțin în cele din urmă niveluri ridicate de carbon-14 (^{14}C) atunci când sunt scoase din uz. Din cauza timpului de înjumătățire lung al acestui radioizotop, adică aproximativ 5730

de ani, deșeurile de rășini schimbătoare de ioni sunt clasificate în mod obișnuit ca deșeuri de activitate medie (ILW).

Pe lângă dorința de a reduce volumul și costurile asociate eliminării ILW, există o nevoie actuală de a atenua emisiile de ^{14}C (sub formă de dioxid de carbon radioactiv) provenite de la deșeurile de rășini care se află în prezent în depozitare intermediară în întreaga lume. În mod ideal, rășina schimbătoare de ioni contaminată este purificată pentru a elimina în mod substanțial ^{14}C , astfel încât să se califice pentru clasificarea ca deșeu de activitate slabă.

Există în principal patru tehnologii existente care încearcă să abordeze gestionarea rășinilor schimbătoare de ioni radioactive uzate. Acestea sunt: (1) procese termice, (2) procese de decapare cu acid, (3) utilizarea dioxidului de carbon supercritic pentru a extrage carbonul și (4) procese neselective de schimb de săruri.

Procedeul termic constă în încălzirea rășinilor schimbătoare de ioni uzate în condiții de temperatură controlată, astfel încât să se elimine mai întâi apa și apoi radiocarbonul. Acest proces necesită multă energie, produce subproduse radioactive și urât mirositoare sub formă gazoasă și are nevoie de sisteme complexe de spălare a gazelor pentru a reduce emisiile în mediu.

Procesul de decapare acidă utilizează acizi minerali puternici pentru a elimina aproape toți radionuclizii din rășinile uzate. Acesta separă ^{14}C , deoarece este singurul radionuclid care emană sub formă de gaz. Dezavantajele sale constau în faptul că utilizează substanțe chimice periculoase (corozive și generatoare de fum) și generează volume mari de deșeuri mixte radioactive. În plus, deșeurile radioactive secundare sunt produse atât sub formă lichidă, cât și sub formă de gaz.

Procedeul cu dioxid de carbon supercritic funcționează la temperaturi de peste 31°C și presiuni de peste 7,4 MPa, eliminând ^{14}C din rășinile schimbătoare de ioni uzate prin schimb izotopic. Principalele sale dezavantaje sunt faptul că necesită un echipament de înaltă presiune, iar rata de prelucrare a deșeurilor este lentă.

Procesul de schimb de sare utilizează o soluție de sare neutră (de exemplu, NaCl) pentru a elua toți radionuclizii din rășina reziduală, fără o separare simplă a ^{14}C de

ceilalți radionuclizi. Un alt dezavantaj este acela că generează volume mari de deșeuri secundare radioactive, a căror eliminare este costisitoare.

Areva, C-14 - Recovery from spent resin, *37th Annual Conference of the Canadian Nuclear Society and 41st Annual CNS/CNA Student Conference* (2017) prezintă utilizarea acizilor organici nenumiți pentru a elimina C-14 din rășinile uzate. În absența regenerării acizilor organici, procesul se poate dovedi costisitor în timp.

University of Michigan, Relative determination of ^{14}C on spent ion-exchange resins by resin regeneration and sample combustion, *Applied Radiation and Isotopes* (1993), Volume 44, Number 4, pp. 701-705, analizează pe scurt două tehnici de recuperare a C-14 din rășinile schimbătoare de ioni de la centralele nucleare. Prima metodă este combustia și oxidarea. A doua metodă este decaparea cu acizi sau baze.

The Ontario Hydro, Determination of carbon-14 in spent ion exchange resins, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* (1982), Volume 33, Number 7, pp. 584-585 prezintă utilizarea regenerării cu acid pentru a elimina C-14 din rășinile uzate.

US2017/148535 pentru Korea Atomic Energy prezintă utilizarea căldurii pentru tratarea deșeurilor de rășini schimbătoare de ioni. KR101624453 pentru Universitatea Națională Sunchon prezintă utilizarea acizilor pentru a trata schimbul de săruri ionice pentru tratarea rășinilor. US2016/247589 pentru Hitachi GE Nuclear Energy prezintă utilizarea electrodepunerii pentru decontaminarea rășinilor.

US2016/289790 pentru Kurion Inc. prezintă utilizarea filtrelor submersibile pentru separarea izotopilor radioactivi din deșeurile radioactive. US2012/088949 pentru Electric Power Research Institute prezintă utilizarea fracționării deșeurilor radioactive pe baza densității. EP1786000 pentru Areva NP GmbH prezintă condiționarea rășinilor schimbătoare de ioni cu radicali hidroxi.

EP1564188 pentru INER AEC prezintă o metodă de tratare a rășinilor schimbătoare de ioni prin oxidare umedă, folosind H_2O_2 , hidroxid de bariu și căldură. JP2005181256 pentru Institutul de cercetare în domeniul energiei nucleare prezintă utilizarea căldurii, a acizilor și a H_2O_2 pentru tratarea rășinilor schimbătoare de ioni

reziduale. US6407143 pentru Sandia Corp. prezintă eliminarea percloraților din rășinile schimbătoare de ioni.

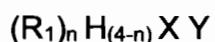
US4687581 pentru Macedo prezintă utilizarea schimbului de ioni pentru decontaminarea fluxurilor de deșeuri toxice, cum ar fi fluxurile de deșeuri radioactive. Această metodologie se bazează pe sticlă poroasă de silicat sau pe un gel. US4628837 pentru Hitachi Ltd. prezintă utilizarea pirolizei pentru îndepărtarea materialelor radioactive din rășinile schimbătoare de ioni. JP50121700 prezintă utilizarea căldurii și fie a acidului formic, fie a acetatului de amoniu pentru tratarea deșeurilor radioactive.

US5286468 pentru Ontario Hydro prezintă utilizarea dioxidului de carbon lichid pentru a elimina C-14. CA1250378 pentru Atomic Energy prezintă utilizarea căldurii, a dioxidului de carbon și a calciului sau bariului pentru îndepărtarea C-14 din rășinile schimbătoare de ioni. US4122048 pentru Commissariat a l'Energie Atomique prezintă utilizarea bazelor pentru a bloca situsurile active de pe rășinile cationice în vederea condiționării rășinilor de schimb ionic contaminate.

Este nevoie de un proces mai eficient pentru îndepărtarea selectivă a radiocarbonului din deșeurile de reactor.

Expunerea pe scurt a invenției

Conform unui aspect al prezentei invenții, este prevăzut un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată, care cuprinde amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclizi, unde reactivul are următoarea formulă generală:



AGENT

unde

R_1 este o grupare C1-C12 alchil liniar sau ramificat, o grupare C1-C12 alchenil liniar sau ramificat, cicloalchil, fenil sau o grupare C1-C12 alchil sau alchenil liniar sau ramificat substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

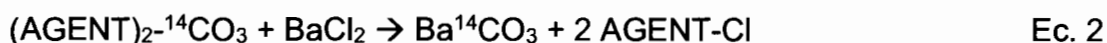
X este N, P sau As; și

Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfit, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Folosind un exemplu unde Y este o halogenură, agentul se leagă de carbon:



Etapa 2 constă în regenerarea agentului selectiv. Radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului. Reactivul poate fi refolosit.



Etapa 3 este uscarea. Rășina fără radiocarbon se usucă pentru a reduce și mai mult volumul de deșeuri. Această etapă este opțională.

În plus, reactivul poate fi acidul citric, acidul salicilic, acidul benzensulfonic și sărurile solubile în apă ale acestora (cum ar fi, de exemplu, cele de sodiu sau potasiu); și nitrați, sulfați și ioduri solubile în apă. În unele exemple de realizare, reactivul poate fi un reactiv sub formă de săruri sau acizi solubili în apă care conțin ionii benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Compușii de sodiu și potasiu pot fi compuși preferați.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde în continuare separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde, de asemenea, uscarea rășinii prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

Într-un exemplu de realizare, separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec se face prin una sau mai multe metode dintre gravitație, centrifugare și filtrare.

Într-un exemplu de realizare, reactivul este cel puțin una dintre halogenurile de alchilamoniu, alchilbenzilamoniu, alchilbenzilfosfoniu și derivații substituiți ai

acestora. Într-un exemplu de realizare, reactivul este cel puțin unul dintre: o halogenură de alchilamoniu, o halogenură de alchilfenilamoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilfenilfosfoniu, halogenuri de alchil arsoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de arilfenilamoniu, o halogenură de arilfosfoniu, o halogenură de arilfenilfosfoniu, o halogenură de arilarsoniu, o halogenură de fenilamoniu, o halogenură de fenilfosfoniu, o halogenură de fenil arsoniu și derivații substituiți ai acestora.

Într-un exemplu de realizare, procedeul mai cuprinde amestecarea reactivului legat de radionuclizi cu un agent de precipitare pentru a forma un al doilea amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din reactivul legat de radionuclizi pentru a obține un produs de reacție legat de radionuclizi și un reactiv regenerat, unde agentul de precipitare este cel puțin unul dintre halogenura de calciu, hidroxidul de calciu cu halogenură de bariu și hidroxidul de bariu.

Într-un exemplu de realizare, agentul de precipitare este clorura de bariu.

Într-un exemplu de realizare, produsul de reacție legat cu radionuclizi al reactivului legat cu radionuclizi și al agentului de precipitare este precipitat din cel de-al doilea amestec.

Într-un exemplu de realizare, procedeul cuprinde în continuare separarea produsului de reacție precipitat legat cu radionuclizi din cel de-al doilea amestec prin una sau mai multe metode de gravitație, centrifugare și filtrare.

Într-un exemplu de realizare, reactivul regenerat este reciclat înapoi în proces pentru a fi reutilizat cu rășină nouă uzată.

Într-un exemplu de realizare, radionuclidul anionic este $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.

Scurtă descriere a desenelor

Figura 1 este un desen schematic care descrie procesul de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Figura 2 este o diagramă de flux a procesului de îndepărtare selectivă a radiocarbonului din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Descrierea detaliată a exemplelor de realizare preferate

Exemplele de realizare din prezentul document sunt discutate în detaliu mai jos. Pentru a descrie exemplele de realizare, din motive de claritate, se folosește o terminologie specifică. Cu toate acestea, prezentul document nu se limitează la terminologia specifică astfel selectată. O persoană specializată în domeniu va recunoaște că pot fi utilizate și alte părți echivalente și pot fi dezvoltate alte metode fără a se abate de la spiritul și domeniul de aplicare al prezentului document. Toate referințele citate în prezentul document sunt încorporate prin trimitere ca și cum ar fi fost încorporate individual.

Cu excepția cazului unde nu sunt definiți altfel, toți termenii tehnici și științifici utilizați în prezentul document au același înțeles ca și cel pe care îl au pentru o persoană cu o calificare obișnuită în domeniul de specialitate căruia îi aparține prezentul document.

Prezenta invenție oferă un procedeu pentru îndepărtarea selectivă a radiocarbonului sau a altor radionuclizi anionici din rășinile schimbătoare de ioni uzate.

Radionuclizii anionici, în plus față de carbonatul $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, cum ar fi pertechnetatul $^{99}\text{TcO}_4^{2-}$, antimonatul $^{125}\text{SbO}_3^-$ și molibatul $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$, de exemplu, pot fi legați de rășina schimbătoare de ioni. Astfel de radionuclizi anionici pot fi, de asemenea, țințiți și eliminați prin procedeul discutat mai jos. În timp ce radiocarbonul este discutat în principal în prezentul document ca exemplu, trebuie înțeles că procesul poate duce, de asemenea, la îndepărtarea altor radionuclizi anionici din rășina schimbătoare de ioni, alții decât $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, și poate fi efectuat cu intenția de a viza alți radionuclizi anionici, alții decât $^{14}\text{CO}_3^{2-}$. În consecință, orice mențiune a radiocarbonului în prezentul document trebuie interpretată ca incluzând și alți radionuclizi anionici.

Într-un exemplu de realizare, un procedeu de regenerare selectivă a unei rășini schimbătoare de ioni uzate prin îndepărtarea radiocarbonului cuprinde, în general, amestecarea rășinii uzate cu un reactiv. Reactivul este capabil să elibereze radiocarbonul, care este de obicei sub formă de $^{14}\text{CO}_3$, de rășina uzată și apoi leagă radiocarbonul. Reactivul este apoi separat de rășină. Rășina tratată poate fi supusă, opțional, unei prelucrări suplimentare pentru a-i reduce volumul înainte de depozitare și eliminare. Reactivul legat de radiocarbon este supus unei prelucrări suplimentare

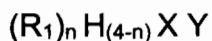
și este amestecat cu un agent de precipitare. Agentul de precipitare eliberează radiocarbonul de reactiv și apoi leagă radiocarbonul. De preferință, odată ce agentul de precipitare leagă radiocarbonul, acest compus precipită din soluție, simplificând astfel separarea sa de reactiv. Reactivul, acum regenerat în mod eficient, poate fi reciclat înapoi în proces pentru a fi utilizat cu alte rășini uzate.

Un exemplu de realizare exemplar este ilustrat în linii generale în Figura 1. Procedeu 100 începe, în general, cu rășina schimbătoare de ioni uzată 102. Rășina schimbătoare de ioni uzată 102 se referă, în general, la rășina schimbătoare de ioni care are o capacitate de schimb redusă, de exemplu sub un prag predeterminat, și care, prin urmare, a fost înlocuită în cadrul instalației nucleare. Procesul 100 poate avea loc, de exemplu, într-o zonă de tratare a deșeurilor din cadrul instalației nucleare, într-o zonă de tratare a deșeurilor în afara amplasamentului sau procesul poate fi realizat *in situ* pe deșeurii de rășină care au fost deja eliminate și care se află, de exemplu, în butoaie de depozitare.

În funcție de natura precisă a unei anumite rășini schimbătoare de ioni, pot fi legați mai mulți radionuclizi diferiți și ioni neradioactivi. De exemplu, rășinile schimbătoare de ioni uzate pot fi încărcate cu radiocarbon (^{14}C), adesea sub formă de carbonat sau bicarbonat, în special atunci când sunt utilizate pentru tratarea deșeurilor provenite de la reactoarele cu apă grea. Prezența acestui radioizotop cu durată lungă de viață influențează strategia de eliminare a rășinilor uzate, deoarece majoritatea instalațiilor de eliminare la suprafață au limite stricte de concentrație pentru radioizotopii cu durată lungă de viață. Prin urmare, îndepărtarea radiocarbonului din rășina schimbătoare de ioni uzată 102 este un obiectiv al prezentului procedeu.

Într-un exemplu de realizare, prima etapă a procedurii 100 cuprinde amestecarea rășinii schimbătoare de ioni uzate 102 cu un reactiv 106, pentru a produce o rășină schimbătoare de ioni uzate/amestec de reactiv 104. Cantitatea preferată de reactiv 106 este un echivalent aproape stoichiometric al capacității de schimb de ioni calculată sau anticipată a fracțiunii anionice a rășinii 102, deși se poate folosi un exces de reactiv 106 pentru a se asigura că este prezentă o cantitate suficientă pentru a maximiza eliminarea radiocarbonului.

Reactivul 106 are, de preferință, formula generală:



AGENT

unde:

R_1 este o grupare C1-C12 alchil liniar sau ramificat, o grupare C1-C12 alchenil liniar sau ramificat, cicloalchil, fenil sau o grupare C1-C12 alchil sau alchenil liniar sau ramificat substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

X este N, P sau As; și

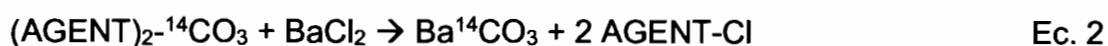
Y este Cl, Br, bromat, bisulfid, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

Proprietățile dorite ale reactivului sunt ca acesta să fie solubil în apă, iar compusul carbonat corespunzător (unde carbonatul înlocuiește grupa Y) să fie, de asemenea, solubil în apă. Reactivul poate fi cel puțin unul dintre: o halogenură de alchilamoniu, o halogenură de alchilfenilamoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilfenilfosfoniu, halogenuri de alchil arsoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de arilfenilamoniu, o halogenură de arilfosfoniu, o halogenură de arilfenilfosfoniu, o halogenură de arilarsoniu, o halogenură de fenilamoniu, o halogenură de fenilfosfoniu, o halogenură de fenil arsoniu și derivații substituiți ai acestora. De preferință, reactivul este o halogenură de alchil amoniu, o halogenură de alchilbenzilamoniu, o halogenură de aril-amoniu, o halogenură de alchilfosfoniu, o halogenură de alchilbenzilfosfoniu sau o halogenură de arilfosfoniu. Reactivul poate fi substituit secundar, terțiar sau cuaternar, dar este de preferință substituit cuaternar.

Agentul se leagă de carbon:



Etapa 2 constă în regenerarea agentului selectiv. Radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului. Reactivul poate fi refolosit.



Etapa 3 este uscarea. Rășina fără radiocarbon se usucă pentru a reduce și mai mult volumul de deșeuri. Această etapă este opțională.

Ca exemplu, reactivul 106 este prezentat în Figura 1 ca fiind clorură de tetrahexilamoniu (clorură de THA). Reactivul 106 este capabil să vizeze și să schimbe radiocarbonul legat de rășina 102, rezultând că radiocarbonul se leagă de reactivul 106. De preferință, reactivul 106 țintește selectiv carbonul și radiocarbonul, minimizând sau evitând în același timp decaparea altor radionuclizi care pot fi legați de rășină.

Ecuția 1 prezentată mai jos este o reprezentare exemplară a reacției care are loc între rășină 102 și reactiv 106. În această ecuație, R este rășina 102 legată la ^{14}C sub formă de carbonat, iar (THA)Cl este clorura de tetrahexilamoniu ca exemplu de reactiv 106.



Reactivul 106 este, de preferință, în soluție pentru a facilita formarea unui amestec 104 cu rășina 102. Amestecarea reactivului cu rășina 102 poate avea loc într-un proces discontinuu, de exemplu într-un recipient. De preferință, procesul 100 funcționează în condiții de temperatură și presiune ambiantă, cum ar fi între 10°C și 30°C și la presiune atmosferică sau aproape de aceasta. Astfel se evită costul încălzirii și problemele de siguranță asociate cu sistemele presurizate.

Timpul de contact nu trebuie să fie neapărat lung. Două ore sunt suficiente și se poate obține un randament ridicat.

După amestecarea reactivului 106 cu rășina schimbătoare de ioni 102, rășina 102 este, de preferință, separată de soluția de reactiv 104. Separarea rășinii 102 din soluția de reactiv 104 se poate face prin diverse procedee cunoscute, cum ar fi gravitația, centrifugarea, filtrarea etc. Această etapă de precipitare este mai mult sau mai puțin instantanee, astfel încât factorul limitativ va fi, de obicei, viteza cu care precipitatul poate fi centrifugat sau filtrat din lichid. După separare, rășina schimbătoare de ioni 108 epuizată în radiocarbon poate fi clasificată și eliminată ca deșeu de activitate slabă.

După separare, rășina 108 epuizată în radiocarbon va conține încă o anumită cantitate de apă, ceea ce are un impact asupra volumului său și, prin urmare, asupra costurilor asociate cu depozitarea și eliminarea. Opțional, în această etapă, rășina 108 poate fi uscată, de exemplu prin aplicarea căldurii 110, a vidului 112 sau a ambelor. Această etapă opțională de uscare reduce și mai mult volumul rășinii prelucrate 114, ceea ce va reduce costurile de eliminare a deșeurilor.

După îndepărtarea radiocarbonului din rășină 102 și separarea ulterioară a rășinii 102 și a reactivului 106, reactivul 106 legat de radiocarbon poate fi supus unei prelucrări ulterioare. Prelucrarea ulterioară poate avea loc în recipientul inițial sau soluția de reactiv poate fi transferată într-un recipient secundar 118. Prelucrarea ulterioară cuprinde adăugarea unui agent de precipitare 116 la reactivul legat cu radiocarbon. Agentul de precipitare 116 separă radiocarbonul de reactivul 106 pentru a forma un produs de reacție legat de radiocarbon și, de fapt, un reactiv regenerat. Produsul de reacție legat de radiocarbon se precipită apoi din soluție, lăsând în urmă reactivul 106 regenerat. Agentul de precipitare poate fi adăugat deja în soluție sau, alternativ, în cazul unde reactivul legat cu radiocarbon este în soluție, agentul de precipitare poate fi adăugat sub formă solidă.

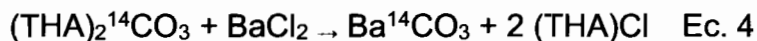
Într-un exemplu de realizare, agentul de precipitare este o halogenură de calciu sau de bariu, cum ar fi BaCl_2 . În acest exemplu de realizare, agentul de precipitare schimbă halogenul cu radiocarbonul, creând radiocarbon legat de calciu sau bariu și un reactiv regenerat. În alte exemple de realizare, se poate folosi, de asemenea, o sare solubilă în apă (de preferință o halogenură) a oricărui metal de tranziție. Exemplele de realizare preferate ar putea fi clorura de nichel (II), clorura de cupru (II) sau clorura de mangan (II).

Agentul de precipitare este, de preferință, inițial solubil, dar, odată ce înlocuiește cu halogenul său $^{14}\text{CO}_3$ legat de reactiv, este de preferat ca acest compus nou format să fie substanțial insolubil și să precipite din soluție.

De preferință, agentul de precipitare este adăugat la o echivalență stoichiometrică sau aproape echivalentă cu cantitatea de radiocarbon anticipată sau calculată legată de reactiv. În cazul în care se adaugă prea puțin agent de precipitare, nu tot radiocarbonul va fi eliberat din reactiv; o cantitate prea mare de agent de precipitare

va avea ca rezultat faptul că nu va fi epuizat în totalitate, iar agentul de precipitare în exces va rămâne să contamineze reactivul reciclat, ceea ce va avea un impact asupra ciclurilor ulterioare de tratare a rășinii noi uzate.

Ecuția 2 prezentată mai jos este o reprezentare exemplară a reacției care are loc între agentul de precipitare 116 și reactivul 106 legat de radiocarbon, unde BaCl_2 este prezentat ca un exemplu de agent de precipitare.



După cum se poate observa în ecuație, după ce reactivul legat de $^{14}\text{CO}_3$ este amestecat cu agentul de precipitare (BaCl_2 în acest exemplu), $^{14}\text{CO}_3$ este schimbat cu clorură. Rezultatul este $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ și un reactiv regenerat [(THA)Cl în acest exemplu]. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ este puțin solubil în soluție și formează un precipitat 120. Precipitatul poate fi separat din soluție prin diferite mijloace cunoscute, cum ar fi gravitația, centrifugarea, filtrarea etc. După cum se arată în Figura 1, soluția rămasă, care conține reactivul 106 regenerat, poate fi reciclată înapoi în procesul 100 pentru amestecarea ulterioară cu rășina schimbătoare de ioni 102 uzată suplimentară. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ precipitat, care are un volum mult mai mic decât rășina tratată 108, poate fi eliminat acum ca deșeu de activitate medie. Opțional, $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ poate fi supus uscării, cum ar fi prin căldură sau vid, pentru a reduce și mai mult volumul precipitatului 120 înainte de depozitare și eliminare.

Lucrătorul calificat va înțelege că procedeu din prezenta invenție poate fi realizat în mai multe moduri. În Figura 2 este ilustrat un sistem exemplar 200 pentru realizarea procesului.

Rășinile schimbătoare de ioni uzate pot fi depozitate temporar în diferite tipuri de recipiente de depozitare 202. În acest exemplu de realizare, rășina schimbătoare de ioni uzată poate fi transportată sub formă de suspensie prin intermediul unei pompe de suspensie 204 către un recipient de extracție/uscare 206. În această parte a procesului, un reactiv, astfel cum a fost definit mai sus, este adăugat la rășină în recipientul de extracție/uscare prin intermediul unei pompe chimice 208. Reactivul este capabil să elimine selectiv ^{14}C din rășina uzată. Reactivul este pompat în recipientul de extracție/uscare 206 dintr-un rezervor de reactivi 210 și poate proveni

dintr-o sursă proaspătă sau poate fi un reactiv reciclat care a fost regenerat în conformitate cu prezentul procedeu.

De preferință, recipientul de extracție/uscare are capacitatea de a amesteca conținutul său cu ajutorul unui mixer 212, cum ar fi un mixer cu palete, pentru a asigura un amestec omogen. În timpul amestecării rășinii uzate cu reactivul, anionii $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ sunt îndepărtați din rășină și se leagă de reactivul din soluția din interiorul recipientului 206.

Soluția din recipientul 206 care conține reactivul legat cu radiocarbon este de preferință separată de rășina tratată, de exemplu cu o centrifugă sau prin filtrare 220, și este pompată într-un recipient de precipitare 216 prin intermediul unei pompe de transfer 216. Rășina tratată poate fi testată pentru a detecta nivelurile rămase de ^{14}C . Dacă rămân niveluri de ^{14}C peste un anumit prag, rășina poate fi supusă etapei de tratare cu un nou reactiv. În caz contrar, în cazul unde nivelurile de ^{14}C sunt sub un anumit prag, rășina poate fi eliminată ca deșeu de activitate slabă. Rășina poate fi supusă unei prelucrări ulterioare, cum ar fi uscarea prin tratament termic și/sau vid pentru a reduce dimensiunea rășinii.

În acest punct al procesului, o pompă 224 adaugă un agent de precipitare dintr-un rezervor de stocare 226 (de exemplu, o soluție de BaCl_2 solubil) la soluția din recipientul de precipitare 216. De preferință, recipientul de precipitare 216 are, de asemenea, capacități de amestecare, cum ar fi un mixer 222, de exemplu, un mixer cu palete, pentru a asigura omogenitatea amestecului. Agentul de precipitare provoacă disocierea $^{14}\text{CO}_3$ din reactiv și, ulterior, leagă $^{14}\text{CO}_3$. Carbonatul nou format este puțin solubil și se precipită din soluție în recipientul de precipitare 216.

$^{14}\text{CO}_3$ precipitat poate fi recuperat printr-o varietate de mijloace, cum ar fi centrifugarea 228 prezentată sau prin filtrare etc., lăsând reactivul regenerat în soluție. Precipitatul poate fi opțional uscat prin intermediul unui uscător 230, de exemplu, pentru a reduce și mai mult volumul pentru depozitare și eliminare. O pompă 232 transferă apoi reactivul regenerat înapoi în rezervorul de reactivi 210, unde este gata să fie reintrodus din nou în proces.

După ce a fost amestecată cu reactivul în recipientul de extracție/uscare 206, rășina tratată poate fi opțional prelucrată în continuare, de exemplu, cu ajutorul unui uscător

(care nu este prezentat) și/sau a vidului 214 pentru a minimiza și mai mult volumul înainte de depozitare și eliminare.

Exemple

Carbonatul a fost îndepărtat de pe rășina schimbătoare de ioni folosind diferiți reactivi, așa cum s-a descris mai sus.

Procentul de carbonat eliminat din rășină a fost calculat după cum urmează. În cazul rășinilor inactive, cantitatea de carbonat care se află pe rășina netratată a fost determinată prin măsurarea cantității de carbonat dintr-o soluție care conține carbonat, care a fost pusă în contact cu o probă proaspătă de rășină, apoi scăzând cantitatea de carbonat rămasă în soluție după contact. Diferența dintre cele două valori reprezintă cantitatea de carbonat care a fost încărcată pe rășină, prin bilanț masic. În cazul rășinilor active din deșeuri, conținutul de radiocarbon a fost măsurat direct, folosind, în primul rând, o etapă de extracție alcalină, apoi, în al doilea rând, numărarea prin scintilație lichidă a radiocarbonului extras din alcalină.

Determinarea fracțiunii de carbonat eliminat de pe rășina schimbătoare de ioni, folosind procedeul revendicat, s-a făcut prin măsurarea cantității extrase și împărțirea la cantitatea totală prezentă pe rășină înainte de tratament. Această valoare este exprimată în Tabelul 1 ca procent.

Reprezentarea fracțiunii de alți radionuclizi sau substanțe chimice stabile a fost realizată în același mod. Cantitatea extrasă a fost raportată la cantitatea cunoscută ca fiind prezentă pe rășini înainte de aplicarea tratamentului de prelucrare.

Tabelul 1

	A	B	C	D
Carbonat	91,7%	86,3%	25,4%	67,6%
Cesiu	1,56%	2,44%	0,22%	0,67%
Cobalt	0,002%	0,28%	0,002%	0,003%
Europiu	0,002%	0,017%	0,001%	0,004%
Gadolinu	0,002%	0,021%	0,002%	0,004%
Fier	nu a fost detectat			

Mangan	0,026%	0,244%	0,013%	0,019%
Nichel	0,005%	0,110%	0,007%	0,004%
Zirconiu	0,005%	0,054%	0,003%	0,009%

În Tabelul 1, A reprezintă acidul citric ca reactiv (0,1 mol/l), B reprezintă acidul citric ca reactiv (0,01 mol/l), C reprezintă acidul citric ca reactiv (0,001 mol/l), iar D reprezintă acidul benzensulfonic ca reactiv (0,01 mol/l).

Trebuie să se înțeleagă că ceea ce a fost descris sunt exemplele de realizare preferate ale invenției. Domeniul de aplicare al revendicărilor nu trebuie să fie limitat de exemplele de realizare preferate prezentate mai sus, ci trebuie să primească cea mai largă interpretare în concordanță cu descrierea în ansamblu.

REVENDICĂRI

1. Un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată, care cuprinde:

amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclizi,

unde reactivul are următoarea formulă generală:



unde

R_1 este o grupare C1-C12 alchil liniar sau ramificat, o grupare C1-C12 alchenil liniar sau ramificat, cicloalchil, fenil sau o grupare C1-C12 alchil sau alchenil liniar sau ramificat substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

X este N, P sau As; și

Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfit, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

2. Procedeu de la revendicarea 1, care mai cuprinde:

separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec.

3. Procedeu de la revendicarea 2, care mai cuprinde:

uscarea rășinii prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

4. Procedeu de la revendicarea 2 sau 3, unde separarea se face prin unul sau mai multe procedee, printre care gravitația, centrifugarea și filtrarea.

5. Procedeu de la revendicările 1-4, unde reactivul este cel puțin unul dintre:

- o halogenură de alchilamoniu,
- o halogenură de alchilfenilamoniu,

- o halogenură de alchilfosfoniu,
- o halogenură de alchilfenil fosfoniu,
- halogenuri de alchil arsoniu,
- o halogenură de aril-amoniu,
- o halogenură de arilfenilamoniu,
- o halogenură de aril fosfoniu,
- o halogenură de arilfenil fosfoniu,
- o halogenură de aril arsoniu,
- o halogenură de fenilamoniu,
- o halogenură de fenil fosfoniu,
- a halogenuri de fenil arsoniu,

și derivații substituiți ai acestora.

6. Procedul de la revendicările 1-4, unde reactivul este cel puțin unul dintre:

- acid citric,
- acid salicilic,
- acid benzensulfonic,

și sărurile lor solubile în apă.

7. Procedul de la revendicările 1-6, care mai cuprinde:

amestecarea reactivului legat de radionuclizi cu un agent de precipitare pentru a forma un al doilea amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din reactivul legat de radionuclizi pentru a obține un produs de reacție legat de radionuclizi și un reactiv regenerat,

unde agentul de precipitare este cel puțin unul dintre halogenură de calciu, halogenură de bariu, clorură de nichel (II), clorură de cupru (II) sau clorură de mangan (II), hidroxid de calciu și hidroxid de bariu.

8. Procedeu de la revendicarea 7, unde agentul de precipitare este clorura de bariu.

9. Procedeu de la revendicările 7 sau 8, unde produsul de reacție legat cu radionuclizi al reactivului legat cu radionuclizi și al agentului de precipitare este precipitat din cel de-al doilea amestec.

10. Procedeu de la revendicarea 9, care mai cuprinde:

separarea produsului de reacție precipitat legat cu radionuclizi din cel de-al doilea amestec prin una sau mai multe metode de gravitație, centrifugare și filtrare.

11. Procedeu de la revendicările 1-10, unde radionuclidul anionic este $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.

12. Procedeu conform revendicărilor anterioare, unde, într-o primă etapă, reactivul se leagă de carbon:

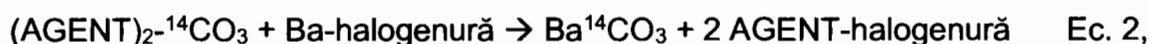


unde R2 este rășina, iar AGENT- $^{14}\text{CO}_3$ este un reactiv legat în lichid.

13. Procedeu de la revendicările anterioare, care mai cuprinde separarea rășinii de reactivul legat în lichid.

14. Procedeu de la revendicările 1-13, care mai cuprinde o etapă ulterioară de regenerare a agentului-halogenură, unde radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului în vederea reutilizării.

15. Procedeu de la revendicarea 12, unde etapa ulterioară cuprinde



unde 2AGENT-halogenură este un agent-halogenură regenerat.

16. Procedeu de la revendicarea anterioară 15, unde $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ este precipitat din lichid.

17. Procedeu de la revendicările 1-16, care include, de asemenea, uscarea ca o etapă suplimentară, unde rășina fără radiocarbon este uscată pentru a reduce și mai mult volumul deșeurilor.

18. Procedeu de la revendicarea anterioară 17, unde uscarea se face prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

19. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde agentul-halogenură este (THA)Cl (clorură de tetrahexilamoniu) și prima etapă este:



19. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde BaCl_2 este un agent de precipitare, iar etapa ulterioară este:



unde 2 (THA)Cl este reactivul regenerat.

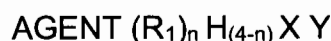
20. Procedeu din revendicările 1-19, unde reactivul regenerat este reciclat înapoi în proces pentru reutilizare.

REVENDICĂRI

1. Un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată, care cuprinde:

amestecarea a cel puțin un reactiv cu respectiva rășină în soluție pentru a forma un prim amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din rășina schimbătoare de ioni uzată pentru a produce un reactiv legat de radionuclizi,

unde reactivul are următoarea formulă generală:



unde

R_1 este o grupare alchil C1-C12 liniar sau ramificat, o grupare C1-C12 alchenil liniar sau ramificat, cicloalchil, fenil sau o grupare C1-C12 alchil sau alchenil liniar sau ramificat substituit cu cicloalchil sau fenil;

$$1 \leq n \leq 4;$$

X este N, P sau As; și

Y este Cl, Br, I, bromat, bisulfid, benzensulfonat, salicilat, citrat și fenat.

2. Procedeu de la revendicarea 1, care mai cuprinde:

separarea rășinii de reactivul legat de radionuclizi din primul amestec.

3. Procedeu de la revendicarea 2, care mai cuprinde:

uscarea rășinii prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

4. Procedeu de la revendicarea 2 sau 3, unde separarea se face prin unul sau mai multe procedee, printre care gravitația, centrifugarea și filtrarea.

5. Procedeu de la revendicările 1-4, unde reactivul este cel puțin unul dintre:

- o halogenură de alchilamoniu,
- o halogenură de alchilfenilamoniu,

2

- o halogenură de alchilfosfoniu,
- o halogenură de alchilfenil fosfoniu,
- halogenuri de alchil arsoniu,
- o halogenură de aril-amoniu,
- o halogenură de arilfenilamoniu,
- o halogenură de aril fosfoniu,
- o halogenură de arilfenil fosfoniu,
- o halogenură de aril arsoniu,
- o halogenură de fenilamoniu,
- o halogenură de fenil fosfoniu,
- a halogenuri de fenil arsoniu,

și derivații substituiți ai acestora.

6. Procedul de la revendicările 1-4, unde Y este cel puțin unul dintre:

- acid citric,
- acid salicilic,
- acid benzensulfonic,

și sărurile lor solubile în apă.

7. Procedul de la revendicările 1-6, care mai cuprinde:

amestecarea reactivului legat de radionuclizi cu un agent de precipitare pentru a forma un al doilea amestec și îndepărtarea radionuclizilor anionici din reactivul legat de radionuclizi pentru a obține un produs de reacție legat de radionuclizi și un reactiv regenerat,

unde agentul de precipitare este cel puțin unul dintre halogenură de calciu, halogenură de bariu, clorură de nichel (II), clorură de cupru (II) sau clorură de mangan (II), hidroxid de calciu și hidroxid de bariu.

8. Procedeu de la revendicarea 7, unde agentul de precipitare este clorura de bariu.

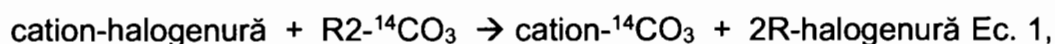
9. Procedeu de la revendicările 7 sau 8, unde produsul de reacție legat cu radionuclizi al reactivului legat cu radionuclizi și al agentului de precipitare este precipitat din cel de-al doilea amestec.

10. Procedeu de la revendicarea 9, care mai cuprinde:

separarea produsului de reacție precipitat legat cu radionuclizi din cel de-al doilea amestec prin una sau mai multe metode de gravitație, centrifugare și filtrare.

11. Procedeu de la revendicările 1-10, unde radionuclidul anionic este $^{14}\text{CO}_3^{2-}$.

12. Procedeu conform revendicărilor anterioare, unde, într-o primă etapă, reactivul se leagă de carbon:



unde R2 este rășina, iar cation- $^{14}\text{CO}_3$ este un reactiv legat în lichid.

13. Procedeu de la revendicărilor anterioare, care mai cuprinde separarea rășinii de reactivul legat în lichid.

14. Procedeu de la revendicărilor 1-13, care mai cuprinde o etapă ulterioară de regenerare a agentului-halogenură, unde radiocarbonul este separat de componentele neradioactive din lichid printr-un flux de extracție a lichidului în vederea reutilizării.

15. Procedeu de la revendicarea 12, unde etapa ulterioară cuprinde



unde 2 cation-halogenură este o cation-halogenură regenerată.

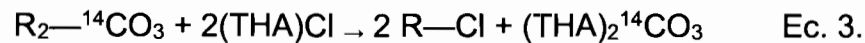
16. Procedeu de la revendicarea anterioară 15, unde $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ este precipitat din lichid.

4

17. Procedeu de la revendicările 1-16, care include, de asemenea, uscarea ca o etapă suplimentară, unde rășina fără radiocarbon este uscată pentru a reduce și mai mult volumul deșeurilor.

18. Procedeu de la revendicarea anterioară 17, unde uscarea se face prin aplicarea de căldură, vid sau ambele.

19. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde agentul-halogenură este (THA)Cl (clorură de tetrahexilamoniu) și prima etapă este:



20. Procedeu conform revendicărilor 1-18, unde BaCl₂ este un agent de precipitare, iar etapa ulterioară este:



unde 2 (THA)Cl este un reactiv regenerat.

21. Procedeu din revendicărilor 1-19, unde reactivul regenerat este reciclat înapoi în proces pentru reutilizare.