



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0052406

(51)<sup>7</sup> G21F 9/06; G21F 9/20

(13) B

(21) 1-2018-05986

(22) 22/03/2018

(86) PCT/RU2018/000179 22/03/2018

(87) WO/2018/190751 18/10/2018

(30) 2017112521 12/04/2017 RU

(45) 27/10/2025 451

(43) 30/01/2020 382A

(73) 1. Joint Stock Company "Rosenergoatom" (RU)

ul. Ferganskaya, d. 25, Moscow, 109507, Russian Federation

2. Joint Stock Company "Science and Innovations" (RU)

Staromonetniy per., d. 26, Moscow, 119180, Russian Federation

(72) IVANENKO Vladimir Ivanovich (RU); SEDNEVA Tat'yana Andreevna (RU);

LOKSHIN Efroim Pinkhusovich (RU); KORNEIKOV Roman Ivanovich (RU).

(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ CHẤT THẢI DẠNG LỎNG CỦA NHÀ MÁY ĐIỆN HẠT  
NHÂN KÈM THEO ĐIỀU CHỈNH BORON

(21) 1-2018-05986

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý chất thải dạng lỏng của nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh boron, trong đó chất thải này có chứa muối của natri và kali, bao gồm bước đưa canxi nitrat vào dung dịch borat để tạo kết tủa canxi borat, loại bỏ kết tủa khỏi dịch cái, điện thẩm tích dịch cái trong máy điện thẩm tích có màng trao đổi cation và anion, thu nhận axit boric và dung dịch hydroxit của natri và kali, khác biệt ở chỗ, dung dịch borat ban đầu ở dạng muối natri và kali có chứa muối nitrat và sunfat của natri và kali, canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu để thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sunfat, thu nhận axit boric bằng cách xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sunfat với dung dịch axit nitric, tách kết tủa canxi sunfat khỏi dung dịch canxi borat, sau đó dung dịch canxi borat được xử lý bằng axit nitric để tạo kết tủa của axit boric và dung dịch canxi nitrat, kết tủa của axit boric được tách ra và sấy khô, dịch cái được điện thẩm tích trực tiếp để thu dung dịch axit nitric và hydroxit của natri và kali.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế thuộc lĩnh vực xử lý phức hợp chất thải phức tạp dạng lỏng có chứa Boron của nhà máy điện hạt nhân, được tạo ra trong quá trình vận hành các thiết bị nhà máy điện hạt nhân, kể cả lò phản ứng năng lượng nước - nước ((Vodo-Vodyanoi Energetichesky Reaktor (Water-Water Power Reactor) -VVER) và có thể được sử dụng để thu hồi axit boric và axit nitric, cũng như các hợp chất của kim loại kiềm để tái sử dụng trong chu trình kỹ thuật của nhà máy điện hạt nhân. Cụ thể là, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý chất thải dạng lỏng của nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh boron, trong đó chất thải này có chứa muối của natri và kali.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Trong các chất thải phóng xạ lỏng (PXL) được hình thành từ các nhà máy điện hạt nhân thì phần cặn còn lại ở đáy lò là loại chất thải khó xử lý nhất. Các chất thải này là muối nitrat của natri và kali có hàm lượng cao, chúng chứa muối của axit boric và các sản phẩm ăn mòn thiết bị ở dạng muối của các kim loại chuyển tiếp, cũng như các chất phản ứng được sử dụng để khử nhiễm xạ và những loại nước thải khác. Sau khi khử nhiễm xạ, dung dịch được bay hơi và chuyển thành từng mảng, sau đó chúng được lưu trữ lại. Các loại chất thải này chưa thể xử lý hoàn toàn.

Phương pháp xử lý chất thải lỏng từ nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh Boron đã biết (Bằng sáng chế Liên bang Nga số 2012076, IPC: G21F 9/08, 1994), bao gồm bước làm bay hơi chất thải, kết tinh chất cô đặc có chứa boron tạo ra, tách phần kết tinh này ra khỏi dịch cái, hòa tan, siêu lọc dung dịch thu được, cho dung dịch đi qua màng chọn lọc ion, bay hơi đến khi đạt nồng độ nằm trong khoảng từ 80 g/l -250g/l tính theo axit boric và kết tinh axit. Sản lượng axit boric thu được không quá 84% với hàm lượng tạp chất chiếm  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  % khối lượng.

Hạn chế chính của phương pháp này là rất tốn năng lượng để thực hiện quá trình bay hơi, mức độ tách axit boric không cao, cần phải tinh lọc lại các dung dịch thu được. Phương pháp chỉ chú ý tái sinh axit boric, dẫn đến hình thành một lượng lớn chất thải phải chôn lấp.

Phương pháp xử lý chất thải lỏng có chứa muối natri nitrat và kali nitrat từ nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh Boron khác đã biết được chọn làm nguyên mẫu (Bằng sáng chế Mỹ số US 7323613, IPC: G21F 9/06, 9/20, G21C 1/00, B01D 61/42 (2006.01), 2008). Phương pháp này bao gồm bước thu riêng các chất thải axit có độ pH nhỏ hơn 5,5 không chứa axit boric và các chất thải kiềm có độ pH lớn hơn 5,5 chứa muối của axit boric, chúng được cô đặc và trộn lẫn, kết tinh hóa natri borat ở độ pH nằm trong

khoảng từ 8,0-10,1, tách kết tinh khỏi dịch cái (mother liquor), xử lý dung dịch bằng muối canxi và magie, theo một phương án sử dụng canxi nitrat hoặc magie clorua, tách kết tủa canxi borat và magie borat tạo thành. Sau đó, kết tủa natri borat được hòa tan đến nồng độ dung dịch nằm trong khoảng từ 20 g/l -25 g/l và thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích có màng trao đổi cation và anion để thu dung dịch axit boric nồng độ 0,1 g/l -60 g/l và natri hydroxit chứa đến 150 g/l NaOH. Điện thẩm tích được thực hiện ở cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 0,2-45 A và hiệu điện thế nằm trong khoảng từ 5-55 V.

Phương pháp này có những nhược điểm chính như sau. Trong quá trình thực hiện, chỉ tái sinh axit boric và natri hydroxit, còn dịch cái có nồng độ muối cao không chứa muối của nguyên tố Boron thì lại không được xử lý dẫn đến làm tăng lượng chất thải phải chôn lấp. Ngoài ra, phương pháp này có nhược điểm là thu được dung dịch axit boric không đủ tiêu chuẩn thương mại và natri hydroxit có nồng độ thấp gây hạn chế trong việc tái sử dụng chúng. Nhược điểm tiếp theo của phương pháp này là lượng điện năng tiêu thụ lớn do điện thẩm tích dung dịch natri borat có nồng độ natri thấp và điện trở cao, do vậy trong quá trình điện thẩm tách phải sử dụng cường độ dòng điện và hiệu điện thế cao.

#### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là hướng đến việc đạt hiệu quả kỹ thuật bao gồm xử lý chất thải phức tạp nhà máy điện hạt nhân dạng lỏng có chứa hàm lượng muối cao nhằm thu được nhiều dòng sản phẩm, bao gồm axit boric ở dạng thương phẩm, cũng như các dung dịch cô đặc của axit nitric, các hydroxit của natri và kali có chất lượng phù hợp để tái sử dụng trong chu kỳ công nghệ của nhà máy điện hạt nhân. Hiệu quả kỹ thuật cũng hướng đến việc giảm lượng điện năng tiêu thụ cũng như giảm lượng chất thải nguy hại phải chôn lấp và lưu trữ.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được bằng phương pháp xử lý chất thải dạng lỏng nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh Boron có chứa muối của natri và kali, bao gồm bước đưa canxi nitrat vào dung dịch borat để tạo kết tủa canxi borat, loại bỏ kết tủa khỏi dịch cái, điện thẩm tích dịch cái trong máy điện thẩm tích có màng trao đổi cation và anion, thu nhận axit boric và dung dịch hydroxit của natri và kali, theo sáng chế này, dung dịch borat ban đầu ở dạng muối natri và kali có chứa muối nitrat và sulfat của natri và kali, canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu để thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat, thu nhận axit boric bằng cách xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat với dung dịch axit nitric, tách kết tủa canxi sulfat khỏi dung dịch canxi borat, sau đó dung dịch canxi borat được xử lý bằng axit nitric để tạo kết tủa của axit boric và dung dịch canxi nitrat, kết tủa của axit boric được tách ra và sấy khô, dịch cái được điện thẩm tích trực tiếp để thu dung dịch axit nitric và hydroxit của natri và kali.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được còn nhờ canxi nitrat được đưa vào dung dịch borat ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 9,3-11,0.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được còn nhờ xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat bằng dung dịch axit nitric được tiến hành cho đến khi đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 5-7.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được nhờ xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric được tiến hành ở nhiệt độ từ 10 °C - 20 °C cho đến khi đạt độ pH nằm trong khoảng từ 1-3.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được nhờ sau khi tách kết tủa axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Hiệu quả kỹ thuật đạt được nhờ quá trình điện thẩm tích dịch cái được tiến hành qua máy điện thẩm tích 3 buồng với tỷ lệ thể tích dịch cái  $V_{dc}$  tương ứng trong buồng giữa của máy thẩm tích với thể tích anolit  $V_a$  và thể tích catolit  $V_c$  tương ứng tại các buồng anot và catot bằng  $V_{dc}:V_a=1:0,5-1,0$  và  $V_{dc}:V_c=1:0,4-0,6$ , kết quả thu được dung dịch axit nitric ở buồng anot, còn dung dịch hydroxit của natri và kali ở buồng catot.

Đạt hiệu quả kỹ thuật nhờ quá trình điện thẩm tích được thực hiện ở cường độ dòng điện từ 1A-3A và hiệu điện thế từ 4V-10V.

Đạt kết quả kỹ thuật còn nhờ kết tủa axit boric được rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 30 g/l -35 g/l axit boric ở độ pH nằm trong khoảng từ 2-3.

Đạt hiệu quả kỹ thuật nhờ kết tủa axit boric được sấy khô ở nhiệt độ không quá 60°C.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Các dấu hiệu kỹ thuật cơ bản của sáng chế giúp xác định phạm vi bảo hộ và đủ để đạt được các hiệu quả kỹ thuật nêu trên, có các chức năng và liên quan đến việc đạt được các hiệu quả kỹ thuật như sau.

Sự có mặt các muối nitrat và sulfat của natri và kali trong dung dịch borat ban đầu cho phép trong quá trình điện thẩm tích thu nhận dung dịch axit nitric và kiềm phù hợp để tái sử dụng, sau khi loại khỏi dung dịch ban đầu các ion sulfat ở dạng hợp chất ít tan, ví dụ, thạch cao, chúng có thể được sử dụng trong ngành xây dựng.

Việc đưa canxi nitrat vào dung dịch borat ban đầu đảm bảo hình thành hỗn hợp kết tủa của canxi borat và canxi sulfat, giúp tách các hợp chất boron ra khỏi dung dịch và làm sạch dung dịch khỏi các ion sulfat trước khi điện thẩm tích.

Việc xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat bằng dung dịch axit nitric kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách kết tủa canxi sulfat khỏi dung dịch canxi borat giúp tách hoàn toàn các hợp chất boron ra khỏi các tạp chất và đảm bảo chất lượng sản phẩm đầu ra cao.

Việc xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric giúp thu nhận kết tủa axit boric, kết tủa này có thể được tách ra khỏi dung dịch canxi nitrat một cách dễ dàng.

Việc sấy kết tủa axit boric đã rửa giúp tăng hàm lượng axit boric trong sản phẩm.

Việc thẩm tích dịch cái thu được sau khi tách hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat giúp thu nhận ở các giá trị cường độ dòng điện và điện áp thấp các thành phần cần thiết ở dạng dung dịch cô đặc cao của axit nitric và hydroxit của natri và kali phù hợp để tái sử dụng trong chu trình công nghệ của nhà máy điện hạt nhân.

Toàn bộ các dấu hiệu nêu trên là cần thiết và đủ để đạt hiệu quả kỹ thuật của sáng chế, bao gồm thu được nhiều dòng sản phẩm, bao gồm axit boric ở dạng thương phẩm, cũng như các dung dịch cô đặc của axit nitric, hydroxit của natri và kali có chất lượng phù hợp để tái sử dụng trong chu kỳ công nghệ của nhà máy điện hạt nhân, cũng như giảm lượng điện năng tiêu thụ và giảm lượng chất thải nguy hại phải chôn lấp và lưu trữ.

Theo các phương án, sáng chế được thực hiện nhờ các hoạt động và thông số vận hành như sau.

Việc đưa canxi nitrat vào dung dịch borat ở độ pH nằm trong khoảng từ 9,3-11,0 đảm bảo tách hoàn toàn hợp chất của boron ra khỏi dung dịch và cho phép làm sạch dung dịch khỏi các ion sulfat trước khi điện thẩm tích. Việc đưa canxi nitrat vào ở độ pH thấp hơn 9,3 và cao hơn 11,0 sẽ dẫn đến một phần canxi borat bị hòa tan làm giảm hình thành hỗn hợp kết tủa.

Việc xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat bằng dung dịch axit nitric theo một phương án được tiến hành đến khi đạt giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 5-7 vì ở khoảng pH này các hợp chất borat có độ hòa tan cao nhất. Khi pH của dung dịch borat nhỏ hơn 5, việc tách hợp chất boron trong dung dịch sẽ giảm do hình thành dung dịch axit boric ít hòa tan hơn. Vì vậy không thể thu nhận các dung dịch chứa boron có nồng độ cao. Khi pH của dung dịch borat lớn hơn 7 sẽ hình thành muối canxi borat ít tan, dẫn đến việc không thể tách hỗn hợp kết tủa.

Xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric nên được tiến hành cho đến khi đạt giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 1-3. Xử lý dung dịch canxi borat đến giá trị pH dưới 1 dẫn đến phải dùng một lượng lớn axit nitric để tạo kết tủa axit boric. Khi giá trị pH lớn hơn 3 thì lượng axit boric chuyển sang trạng thái rắn giảm.

Xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C -20°C cho phép tạo điều kiện thuận lợi nhất cho sự kết tủa axit boric khỏi dung dịch. Tăng nhiệt độ lên trên 20°C dẫn đến tăng độ hòa tan của axit boric và giảm lượng sản phẩm thu được. Xử lý ở nhiệt độ dưới 10°C sẽ phải làm lạnh dung dịch và không giúp tăng đáng kể lượng sản phẩm thu được.

Thêm dung dịch canxi nitrat sau khi đã tách kết tủa axit boric vào dung dịch borat ban đầu sẽ giúp giảm lượng chất thải và sử dụng chất phản ứng triệt để hơn.

Điện thẩm tích dịch cái theo tỷ lệ thể tích tương ứng giữa dịch cái  $V_{dc}$  trong buồng giữa của máy thẩm tích 3 buồng với thể tích anolit  $V_a$  và thể tích catolit  $V_c$  trong các buồng anot và catot cho phép điều chỉnh nồng độ các sản phẩm thu được - dung dịch axit nitric và hydroxit của natri và kali. Ngoài phạm vi các giá trị  $V_{dc}:V_a=1:0,5-1,0$  và  $V_{dc}:V_c=1:0,4-0,6$  của thể tích dịch cái được xử lý so với thể tích của anolit và catolit sẽ không thu được các dung dịch axit nitric và kiềm trong khoảng nồng độ yêu cầu từ 300 g/l -600 g/l để tái sử dụng.

Điện thẩm tích với cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 1A -3A và hiệu điện thế nằm trong khoảng từ 4V-10V giúp giảm điện năng tiêu thụ, tách được hơn 99% ion từ dung dịch muối với lượng thu theo dòng điện đạt từ 50%-70%. Điện thẩm tích với cường độ dòng điện thấp hơn 1A và hiệu điện thế dưới 4V dẫn đến tăng thời gian thực hiện quá trình và giảm hiệu suất, còn khi cường độ dòng điện cao hơn 3A và hiệu điện thế lớn hơn 10V sẽ làm tăng lượng điện năng tiêu thụ và giảm thu ion theo dòng điện.

Rửa kết tủa axit boric bằng dung dịch axit nitric có chứa từ 30 g/l -35 g/l axit boric ở độ pH nằm trong khoảng từ 2-3 đảm bảo loại bỏ các tạp chất để thu được sản phẩm thương mại có độ sạch cần thiết - axit boric  $H_3BO_3$ . Ở các khoảng giá trị theo thông số hoạt động này axit boric có độ hòa tan thấp nhất. Sự có mặt của axit boric trong dung dịch axit nitric đã rửa đảm bảo giữ ổn định giá trị pH của dung dịch axit nitric. Rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa ít hơn 30g/l axit boric dẫn đến một phần kết tủa đang rửa bị hòa tan, còn khi có hơn 35g/l thì sẽ tạo kết tủa từ dung dịch rửa.

Việc sấy kết tủa axit boric ở nhiệt độ không quá 60°C đảm bảo hàm lượng axit boric trong sản phẩm không ít hơn 99,9 % khối lượng. Ở nhiệt độ cao hơn 60°C, axit có thể chuyển sang dạng oxit do mất nước. Ở nhiệt độ thấp hơn sẽ dẫn đến kéo dài thời gian sấy và có thể phụ thuộc vào tình trạng không khí.

Các dấu cụ thể nêu trên của sáng chế cho phép thực hiện phương pháp xử lý ở chế độ tối ưu có tính đến việc thu được nhiều dòng sản phẩm, có chất lượng phù hợp để tái sử dụng trong chu kỳ công nghệ của nhà máy điện hạt nhân, cũng như giảm lượng điện năng tiêu thụ và giảm lượng chất thải nguy hại phải chôn lấp và lưu trữ.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Bản chất của sáng chế có thể được minh họa qua các ví dụ sau.

#### Ví dụ 1:

Lấy 1000 ml dung dịch borat ban đầu có chứa: 104 g/l  $Na^+$ , 50,8 g/l  $K^+$ , 263 g/l  $NO_3^-$ , 24 g/l  $SO_4^{2-}$ , 5,3 g/l  $Cl^-$ , 42 g/l  $H_3BO_3$ , độ pH của dung dịch là 8,7. Điều chỉnh độ pH của dung dịch ban đầu đến 11 bằng cách cho 69 ml dung dịch natri hydroxit NaOH

8,5 mol/l. Sau đó, đổ 149 ml dung dịch canxi nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nồng độ 5,5 mol/l vào dung dịch borat. Thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat. Sau khi lọc tách kết tủa, 1168ml dịch cái được thẩm tích bằng điện qua máy điện thẩm tích, còn kết tủa canxi borat và canxi sulfat - thu nhận axit boric.

Hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat được xử lý bằng dung dịch có chứa 48,4 ml axit nitric nồng độ 12,2 mol/l và 120 ml nước để đảm bảo đạt độ pH 5 kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách 34 g kết tủa canxi sulfat, nếu tính theo muối khan là 6,95% tổng hàm lượng muối trong dung dịch ban đầu. Sau đó, dung dịch canxi borat được xử lý bằng 48,4 ml dung dịch axit nitric ở nồng độ 12,2 mol/l ở nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$  cho đến khi đạt đến độ pH 1. Kết tủa axit boric tạo ra được tách ra từ dung dịch canxi nitrat, rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 35g/l axit boric ở độ pH 2 và sấy khô ở nhiệt độ  $55^\circ\text{C}$ . Thu được 32,4g axit boric. Sau khi tách kết tủa axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Dịch cái được thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích 3 buồng với màng trao đổi cation và anion. Điện thẩm tích 1168 ml dịch cái có chứa: 319 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 0,8 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 4,6 g/l  $\text{Cl}^-$ , 102 g/l  $\text{Na}^+$ , 44 g/l  $\text{K}^+$  và 4,8 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ở cường độ dòng điện 2 A, hiệu điện thế 6 V và tỷ lệ  $V_{\text{dc}}:V_{\text{a}}=1:0,5$  và  $V_{\text{dc}}:V_{\text{c}}=1:0,5$ , thu được tại buồng anot 584 ml dung dịch axit nitric có chứa: 648,3 g/l  $\text{HNO}_3$ , 1,63 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 9,5 g/l  $\text{HCl}$ , tại buồng catot - 584 ml dung dịch hydroxit của natri và kali có chứa: 354,8 g/l  $\text{NaOH}$ , 181,4 g/l  $\text{KOH}$ , còn ở buồng giữa - 1168 ml dịch cái đã được khử muối có chứa 1,6g/l các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và 4,8 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tách ion từ dịch cái đạt 99,5%. Lượng sản phẩm điện thẩm tích theo dòng điện - 60%.

#### Ví dụ 2:

Lấy 1000 ml dung dịch borat ban đầu có chứa: 111,3 g/l  $\text{Na}^+$ , 31,5 g/l  $\text{K}^+$ , 244,3 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 35,5 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 10,2 g/l  $\text{Cl}^-$ , 34,6 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , độ pH dung dịch 8,5. Điều chỉnh độ pH dung dịch ban đầu đến 9,3 bằng cách cho 54 ml dung dịch natri hydroxit  $\text{NaOH}$  8,5 mol/l. Sau đó, đổ 132 ml dung dịch canxi nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nồng độ 5,5 mol/l vào dung dịch borat. Thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat. Sau khi lọc tách kết tủa 1150ml dịch cái được thẩm tích bằng điện qua máy điện thẩm tích, còn kết tủa canxi borat và canxi sulfat - thu nhận axit boric.

Hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat được xử lý bằng dung dịch có chứa 41 ml axit nitric nồng độ 12,2 mol/l và 150 ml nước để đảm bảo đạt độ pH 7 kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách 50,3 g kết tủa canxi sulfat, nếu tính theo muối khan là 10,8% tổng hàm lượng muối trong dung dịch ban đầu. Sau đó dung dịch canxi borat được xử lý bằng 41 ml dung dịch axit nitric nồng độ 12,2 mol/l ở nhiệt độ  $10^\circ\text{C}$  cho đến khi đạt độ pH 3. Kết tủa axit boric tạo ra được tách ra từ dung dịch canxi nitrat, rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 30g/l axit boric ở độ pH 3 và sấy khô ở

nhệt độ 60°C. Thu được 27,5g axit boric. Sau khi tách kết tủa axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Dịch cái được thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích 3 buồng với màng trao đổi cation và anion. Điện thẩm tích 1150 ml dịch cái có chứa: 291,4 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 1,2 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 8,9 g/l  $\text{Cl}^-$ , 106,7 g/l  $\text{Na}^+$ , 27,4 g/l  $\text{K}^+$  và 3,1 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ở cường độ dòng điện 2 A, hiệu điện thế 6,2 V và tỷ lệ  $V_{\text{dc}}:V_{\text{a}}=1:0,5$  và  $V_{\text{dc}}:V_{\text{c}}=1:0,4$ , thu được tại buồng anot 575 ml dung dịch axit nitric có chứa: 592,2 g/l  $\text{HNO}_3$ , 2,45 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 18,3 g/l  $\text{HCl}$ , tại buồng catot - 460 ml dung dịch hydroxit của natri và kali có chứa: 463,9 g/l  $\text{NaOH}$ , 56,2 g/l  $\text{KOH}$ , còn ở buồng giữa - 1150 ml dịch cái đã được khử muối có chứa 1,17g/l các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và 3,1 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tách ion từ dịch cái đạt 99,6%. Lượng sản phẩm điện thẩm tích theo dòng điện - 60%.

### Ví dụ 3:

Lấy 1000 ml dung dịch borat ban đầu có chứa: 101,9 g/l  $\text{Na}^+$ , 19 g/l  $\text{K}^+$ , 141,1 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 4,8 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 15,1 g/l  $\text{Cl}^-$ , 80,3 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , độ pH dung dịch 8,2. Điều chỉnh độ pH dung dịch ban đầu đến 10,1 bằng cách cho 82 ml dung dịch natri hydroxit  $\text{NaOH}$  8,5 mol/l. Sau đó đổ 236 ml dung dịch canxi nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nồng độ 5,5 mol/l vào dung dịch borat. Thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat. Sau khi lọc tách kết tủa 1250ml dịch cái được thẩm tích bằng điện qua máy điện thẩm tích, còn kết tủa canxi borat và canxi sulfat - thu nhận axit boric.

Hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat được xử lý bằng dung dịch có chứa 103 ml axit nitric nồng độ 12,2 mol/l và 200 ml nước để đảm bảo đạt độ pH 6,6 kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách 6,8 g kết tủa canxi sulfat, nếu tính theo muối khan là 1,9% tổng hàm lượng muối trong dung dịch ban đầu. Sau đó, dung dịch canxi borat được xử lý bằng 103 ml dung dịch axit nitric nồng độ 12,2 mol/l ở nhiệt độ 18°C cho đến khi đạt độ pH 2. Kết tủa axit boric tạo ra được tách ra từ dung dịch canxi nitrat, rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 33g/l axit boric ở độ pH 2 và sấy khô ở nhiệt độ 40°C. Thu được 69,3 g axit boric. Sau khi tách kết tủa axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Dịch cái được thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích 3 buồng với màng trao đổi cation và anion. Điện thẩm tích 1250 ml dịch cái có chứa: 241,8 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 1,4 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 12,1 g/l  $\text{Cl}^-$ , 94,3 g/l  $\text{Na}^+$ , 15,2 g/l  $\text{K}^+$  và 1,9 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ở cường độ dòng điện 1 A, hiệu điện thế 4 V và tỷ lệ  $V_{\text{dc}}:V_{\text{a}}=1:0,6$  và  $V_{\text{dc}}:V_{\text{c}}=1:0,6$ , thu được tại buồng anot 750 ml dung dịch axit nitric có chứa: 409,5 g/l  $\text{HNO}_3$ , 2,38 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 27,7 g/l  $\text{HCl}$ , tại buồng catot - 750 ml dung dịch hydroxit của natri và kali có chứa: 273,3 g/l  $\text{NaOH}$ , 36,4 g/l  $\text{KOH}$ , còn ở buồng giữa - 1250 ml dịch cái đã được khử muối có chứa 2,42 g/l các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và 1,9 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tách ion từ dịch cái đạt 99%. Lượng sản phẩm điện thẩm tích theo dòng điện - 70%.

Ví dụ 4:

Lấy 1000 ml dung dịch borat ban đầu có chứa: 155,8 g/l  $\text{Na}^+$ , 11,2 g/l  $\text{K}^+$ , 227 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 6 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 3,8 g/l  $\text{Cl}^-$ , 18 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , độ pH dung dịch 12. Điều chỉnh độ pH dung dịch ban đầu đến 10,6 bằng cách cho 130 ml dung dịch axit nitric  $\text{HNO}_3$  4 mol/l. Sau đó, đổ 62 ml dung dịch canxi nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nồng độ 5,5 mol/l vào dung dịch borat. Thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat. Sau khi lọc tách kết tủa 1190ml dịch cái được thẩm tích bằng điện qua máy điện thẩm tích, còn kết tủa canxi borat và canxi sulfat - thu nhận axit boric.

Hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat được xử lý bằng dung dịch có chứa 23 ml axit nitric nồng độ 12,2 mol/l và 150 ml nước để đảm bảo đạt độ pH 6,2 kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách 8,5 g kết tủa canxi sulfat, nếu tính theo muối khan là 2% tổng hàm lượng muối trong dung dịch ban đầu. Sau đó, dung dịch canxi borat được xử lý bằng 23 ml dung dịch axit nitric nồng độ 12,2 mol/l ở nhiệt độ 16°C cho đến khi đạt độ pH 2,3. Kết tủa axit boric tạo ra được tách ra từ dung dịch canxi nitrat, rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 33g/l axit boric ở độ pH 2,3 và sấy khô ở nhiệt độ 57°C. Thu được 15,6 g axit boric. Sau khi tách kết tủa của axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Dịch cái được thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích 3 buồng với màng trao đổi cation và anion. Điện thẩm tích 1190 ml dịch cái có chứa: 346 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 0,8 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 3,2 g/l  $\text{Cl}^-$ , 130,9 g/l  $\text{Na}^+$ , 9,44 g/l  $\text{K}^+$  và 0,6 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ở cường độ dòng điện 3 A, hiệu điện thế 10 V và tỷ lệ  $V_{dc}:V_a=1:1$  và  $V_{dc}:V_c=1:0,5$ , thu được tại buồng anot 1190 ml dung dịch axit nitric có chứa: 352 g/l  $\text{HNO}_3$ , 0,81 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3,3 g/l  $\text{HCl}$ , tại buồng catot - 595 ml dung dịch hydroxit của natri và kali có chứa, 455,3 g/l  $\text{NaOH}$ , 27,0 g/l  $\text{KOH}$ , còn ở buồng giữa - 1190 ml dịch cái đã được khử muối có chứa 1,04g/l các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và 0,6 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tách ion từ dịch cái đạt 99,7%. Lượng sản phẩm điện thẩm tích theo dòng điện - 50%.

Ví dụ 5:

Lấy 1000 ml dung dịch borat ban đầu có chứa: 89,2 g/l  $\text{Na}^+$ , 22,4 g/l  $\text{K}^+$ , 132,7 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 17,3 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 11,7 g/l  $\text{Cl}^-$ , 37 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , độ pH dung dịch 10,7. Sau đó, đổ 336 ml dung dịch canxi nitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nồng độ 4 mol/l vào dung dịch borat. Thu được hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat. Sau khi lọc tách kết tủa 1220ml dịch cái được thẩm tích bằng điện qua máy điện thẩm tích, còn kết tủa canxi borat và canxi sulfat - thu nhận axit boric.

Hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sulfat được xử lý bằng dung dịch có chứa 53 ml axit nitric nồng độ 12,2 mol/l và 150 ml nước để đảm bảo đạt độ pH 6 kèm theo chuyển canxi borat thành dung dịch và tách 24,5 g kết tủa canxi sulfat, nếu tính theo muối khan là 7,9% tổng hàm lượng muối trong dung dịch ban đầu. Sau đó, dung dịch

canxi borat được xử lý bằng 53 ml dung dịch axit nitric nồng độ 12,2 mol/l ở nhiệt độ 20°C cho đến khi đạt độ pH 2. Kết tủa axit boric tạo ra được tách ra từ dung dịch canxi nitrat, rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa 35g/l axit boric ở độ pH 2 và sấy khô ở nhiệt độ 60°C. Thu được 36,1g axit boric. Sau khi tách kết tủa của axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

Dịch cái được thẩm tích bằng điện trong máy điện thẩm tích 3 buồng với màng trao đổi cation và anion. Điện thẩm tích 1220 ml dịch cái có chứa: 198,4 g/l  $\text{NO}_3^-$ , 0,9 g/l  $\text{SO}_4^{2-}$ , 9,6 g/l  $\text{Cl}^-$ , 79,1 g/l  $\text{Na}^+$ , 18,4 g/l  $\text{K}^+$  và 2,5 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ở cường độ dòng điện 1 A, hiệu điện thế 5 V và tỷ lệ  $V_{\text{dc}}:V_{\text{a}}=1:0,6$  và  $V_{\text{dc}}:V_{\text{c}}=1:0,5$ , thu được tại buồng anot 732 ml dung dịch axit nitric có chứa: 336 g/l  $\text{HNO}_3$ , 1,53 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 16,4 g/l  $\text{HCl}$ , tại buồng catot - 610 ml dung dịch hydroxit của natri và kali có chứa: 275,1 g/l  $\text{NaOH}$ , 53,1 g/l  $\text{KOH}$ , còn ở buồng giữa - 1220 ml dịch cái đã được khử muối có chứa 1,98g/l các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và 2,5 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Tách ion từ dịch cái đạt 99%. Kết quả sản phẩm điện thẩm tích theo dòng điện - 70%.

Từ phân mô tả và ví dụ từ 1-5 nêu trên, có thể thấy so với nguyên mẫu, phương pháp xử lý chất thải lỏng theo sáng chế có thể thu được axit boric dạng tinh thể thương mại và dung dịch axit nitric có nồng độ cao (đến 648,3 g/l) và hydroxit của natri (đến 463,9 g/l) và kali (đến 181,4 g/l), thích hợp để tái sử dụng trong chu trình công nghệ của nhà máy điện hạt nhân và cho các hoạt động công nghiệp nói chung. Quá trình điện thẩm tích sử dụng các giá trị cường độ dòng điện và hiệu điện thế thấp, từ đó giúp tiết kiệm điện năng tiêu thụ. Trong quá trình xử lý chất thải có sự tham gia của tất cả các thành phần chính của dịch cái được thu gom, giúp giảm lượng chất thải nguy hại phải mang đi lưu trữ và chôn lấp. Khi thực hiện phương pháp này chủ yếu sử dụng các trang thiết bị hóa học thông dụng.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý chất thải dạng lỏng của nhà máy điện hạt nhân kèm theo điều chỉnh boron, trong đó chất thải này có chứa muối của natri và kali, bao gồm:

- a) đưa canxi nitrat vào dung dịch borat để tạo ra chế phẩm tạo thành, kết tủa canxi borat, tách canxi borat khỏi dịch cái canxi borat được tách ra,
- b) thu nhận các dung dịch axit boric và hydroxit natri và kali; và
- c) điện thẩm tích dịch cái trong máy điện thẩm tích có màng trao đổi cation và anion,

trong đó ở bước a) dung dịch borat ban đầu ở dạng muối natri và kali có chứa muối nitrat và sunfat của natri và kali, trong đó việc thêm canxi nitrat vào dung dịch borat ban đầu gây ra quá trình cùng kết tủa canxi borat và canxi sunfat,

trong đó ở bước b) thu nhận dung dịch axit boric bằng cách xử lý canxi borat và canxi sunfat cùng kết tủa với dung dịch axit nitric, tách kết tủa canxi sunfat khỏi dung dịch canxi borat, sau đó xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric để tạo kết tủa của axit boric và dung dịch canxi nitrat, và tách và sấy khô kết tủa của axit boric; và,

trong đó ở bước c) bao gồm trực tiếp đưa dịch cái đi điện thẩm tích để thu dung dịch axit nitric và các hydroxit của natri và kali.

2. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ canxi nitrat được đưa vào dung dịch borat ban đầu ở giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 9,3 - 11,0.

3. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ xử lý hỗn hợp kết tủa canxi borat và canxi sunfat bằng dung dịch axit nitric được tiến hành cho đến khi đạt độ pH nằm trong khoảng từ 5 - 7.

4. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ xử lý dung dịch canxi borat bằng axit nitric được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C - 20°C cho đến khi đạt độ pH nằm trong khoảng từ 1-3.

5. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ sau khi tách kết tủa axit boric, dung dịch canxi nitrat được thêm vào dung dịch borat ban đầu.

6. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ quá trình điện thẩm tích dịch cái được tiến hành qua máy điện thẩm tích 3 buồng với tỷ lệ thể tích dịch cái  $V_{dc}$  tương ứng trong buồng giữa của máy thẩm tích và thể tích anolit  $V_a$  và thể tích catolit  $V_c$  tương ứng tại các buồng anot và catot bằng  $V_{dc}:V_a=1:0,5-1,0$  và  $V_{dc}:V_c=1:0,4-0,6$ , kết quả thu được dung dịch axit nitric ở buồng anot, còn dung dịch hydroxit của natri và kali ở buồng catot.

7. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ quá trình điện thẩm tích được thực hiện ở cường độ dòng điện nằm trong khoảng từ 1A - 3A và hiệu điện thế nằm trong khoảng từ 4V - 10V.

8. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ kết tủa axit boric được rửa bằng dung dịch axit nitric có chứa từ 30 g/l - 35 g/l axit boric ở độ pH nằm trong khoảng từ 2 - 3.

9. Phương pháp xử lý theo điểm 1, khác biệt ở chỗ kết tủa axit boric được sấy khô ở nhiệt độ không quá 60°C.