



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28614 (13) A

(51) 6 B01J20/02, C02F1/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД РАДІОАКТИВНОГО СТРОНЦІЮ

(21) 97073809

(22) 16.07.1997

(24) 16.10.2000

(33) UA

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Косоруков Олександр Олександрович, Надел Людмила Григорівна, Сафонов Олексій Сергійович, Спасьонова Лариса Миколаївна, Корнілович Борис Юрійович

(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАН УКРАЇНИ(57) Спосіб одержання сорбенту для очищення водних розчинів від радіоактивного стронцію, що включає змішування сульфатів барію та кальцію у еквімолярному співвідношенні, який **відрізняється** тим, що змішування проводять диспергуванням з питомою енергією механічної дії 22-88 кДж/кг.

Винахід відноситься до галузі отримання твердих сорбентів, що мають неорганічні матеріали, і призначений для очищення слабомінералізованих вод від радіоактивного стронцію.

Зараз у зв'язку зі збільшенням технологій і виробництв, що використовують радіоактивні речовини, виникла проблема очищення природних і стічних вод від останніх. Деякі радіоактивні ізотопи, зокрема стронцій, є виключно техногенними. До цього часу існує небагато ефективних сорбентів для вилучення радіостронцію, які можна було б використати у промислових масштабах для очистки вод.

Відомий спосіб отримання сорбенту для вилучення стронцію із водних розчинів шляхом співосадження (Неорганические сорбенты в радиохимическом анализе морской воды. Крылов В.Н., Геденов Л.И., Раков Н.А., Трофимов А.М. // Радиохимия. - Т. 15, N 5, 1973. - С. 662-665) [1]. Цей спосіб полягає в тому, що необхідний продукт отримують зливанням розчинів сульфату натрія, хлориду барію і хлориду кальцію у співвідношенні 4:1:1 і концентрації розчинів 1,0, 0,7 і 0,3 М відповідно, при інтенсивному перемішуванні з наступним відокремленням осаду центрифугуванням і висушуванням при кімнатній температурі.

У відповідності з нашими даними, ступінь очистки модельної дніпровської води (концентрації основних катіонів –  $\text{Ca}^{2+}$  - 68,1;  $\text{Mg}^{2+}$  - 11,2;  $\text{Na}^{+}$  - 19,8;  $\text{K}^{+}$  - 4,4 мг/дм<sup>3</sup>) з вмістом радіостронцію-90 об'ємної активності 3,7 КБк/дм<sup>3</sup>, сорбентом, отриманим способом [1], складає 72,6% при технологічно виправданому співвідношенні має сорбенту і води, що підлягає очистці, рівному 1:1000 і часу контакту 1 година (залишкова концентрація стронцію-90 дорівнює 740 Бк/дм<sup>3</sup>).

Недоліками способу отримання сорбенту [1] є недостатньо висока ступінь очищення води від радіостронцію, нетехнологічність даного способу отримання, яка виражається у зливанні великих об'ємів розчинів при інтенсивному перемішуванні з наступним відокремленням осаду і екологічна небезпека, так як розчин хлориду барію має отруйні властивості.

Найбільш близьким до винаходу по технологічній суті і досягнутим результатам є спосіб отримання сорбенту шляхом сплавлення інгредієнтів сульфатів барію та кальцію (Collection Czechoslov. Chem. Commun. / vol. 31, 1966. - pp. 881 to 901, Barium sulfate activated for sorption of strontium by heat treatment with calcium sulfate, L. Berak and J. Munich) [2]. Сухі порошки сульфатів барію і кальцію в безводній формі, взяті у еквімолярному співвідношенні, ретельно перемішувались. Сплавлення отриманої суміші проводилось при температурі 1300°C з послідовним загартуванням у воді. Ступінь вилучення стронцію з морської води сорбентом, отриманим таким способом при тривалості контакту 1 год, складає 54,0%.

Згідно способу [2], нами отримано сорбент, ефективність якого визначалась при очистці модельної дніпровської води з питомою активністю 3,7 КБк/дм<sup>3</sup> за стронцієм-90. Ступінь очистки цим сорбентом модельної дніпровської води від стронцію-90 складає 84,3% при тривалості контакту 1 година. При цьому залишкова концентрація стронцію в досліджуваному розчині досягає 581 Бк/дм<sup>3</sup>. Таким чином, сорбент, отриманий відомим способом [2], є ефективним в процесі вилучення радіоактивного стронцію.

Однак, недоліком способу [2] отримання сорбенту є висока енергоємність (144 кДж/кг) процесу

(19) UA (11) 28614 (13) A

сплавляння при високих температурах, складність процедури швидкого охолодження евтектичної суміші водою і необхідність, як правило, однократного використання термічно і хімічно стійких матеріалів із-за високої агресивності розплаву сульфатів барію і кальцію.

Завданням даного винаходу є розробка способу отримання сорбенту, в якому використання нового прийому - диспергування порошків сульфатів барію і кальцію шляхом механічної дії привело б до різкого зниження енергозатрат процесу в отримання сорбенту з високою сорбційною здатністю по відношенню до радіоактивного стронцію.

Для вирішення поставленого завдання пропонується спосіб отримання сорбенту для очищення водних розчинів від радіоактивного стронцію, що включає змішування сульфатів барію та кальцію в еквімолярному співвідношенні, в якому, згідно винаходу, змішування здійснюється диспергуванням з питомою енергією механічної дії 22-88 кДж/кг.

Нами показано, що при енергетичних затратах, які нами пропонуються, в результаті механічної обробки еквімолярних сумішей сульфатів барію і кальцію в процесі диспергування, протікає механохімічна реакція з утворенням твердого розчину  $Ba(Ca)SO_4$ .

У водних розчинах катіони кальцію легко заміщуються на іони стронцію, що і забезпечує високу сорбційну здатність сорбенту.

Експериментально встановлено, що механічна обробка тільки сульфатів барію у широкому інтервалі енергетичних затрат 5,5-88 кДж/кг не призводить до отримання ефективних сорбентів радіостронцію: ступінь очищення водних розчинів досягає 0-7,4%.

Пропонований спосіб, що реалізує сумісне диспергування сульфатів барію та кальцію у інтервалі питомих енергій, що пропонується, дозволяє отримати сорбент з високою сорбційною ємністю до стронцію-90, використання якого забезпечує ступінь очищення водних розчинів на рівні 81,3-85,4% при залишковій концентрації 692-540 Бк/дм<sup>3</sup> при низьких енергіях механічної дії.

Таким чином, сукупність існуючих признаков, пропонованого винаходу, забезпечує технічний результат, що досягається за його допомогою - низькі енергозатрати при отриманні вискоефективного сорбенту для вилучення радіостронцію з водних розчинів.

Спосіб реалізується таким чином.

Отримання сорбенту відбувається у центробіжно-планетарному млині САНД-1, що має чотири робочі барабани. У кожний з них поміщають еквімолярну суміш порошків сульфатів барію (ГОСТ 3185-75) і кальцію (ГОСТ 3210-77), попередньо прогрітого до 350°C і проводять диспергування в інтервалі енергій механічної дії 22-88 кДж/дм<sup>3</sup>, що пропонується.

Спосіб може бути реалізований при використанні, як вихідної, еквімолярної суміші порошків мінералів бариту і безводного гіпсу-ангидриту (Беганське та Береговське поклади Закарпаття та Артемівський поклад Донецької області відповідно) (таблиця, приклад 5).

У результаті механічної активації з питомою енергією механічної дії 22-88 кДж/кг еквімолярної

суміші сульфатів барію та кальцію отримують продукти, що за своїми сорбційними якостями є вискоефективними сорбентами і можуть бути використані для очищення води від радіонуклідів стронцію.

Отриманий сорбент використовували для очищення модельної дніпровської води з питомою активністю 3,7 КБк/дм<sup>3</sup> за стронцієм, що характеризує концентрацію радіоактивного стронцію у водному розчині.

Ступінь очистки визначали вимірюючи активність вихідної та очищеної модельної дніпровської води на приладі КРК 1-01 А. При цьому ступінь, очистки води розраховували за формулою:

$$CO = [(A_{\text{вих}} - A_{\text{зал}}) / A_{\text{вих}}] 100\%.$$

Приклад реалізації способу

Для диспергування у центробіжно-планетарному млині САНД-1, що має чотири робочих барабани, готують чотири наважки, масою по 12,5 г, що складаються із еквімолярної суміші сульфату барію (7,89 г) і сульфату кальцію (4,61 г).

Приготовлені наважки засипають у агатові барабани, у які також поміщають 100 і агатових кульок по 1 см у діаметрі, і проводять механохімічне диспергування з питомою енергією дії 22 кДж/кг.

Ефективність отриманого сорбенту визначали при очищенні модельної дніпровської води з вихідною об'ємною активністю за стронцієм-90 3,7 КБк/дм<sup>3</sup>. Для цього 0,1 г сорбенту заливали 0,1 дм модельної води (співвідношення мас сорбенту і води, що очищається, 1:1000). Час контакту водного розчину з сорбентом - 1 година, після чого активність води, що очищається, складала 692 Бк/дм<sup>3</sup>, ступінь очистки - 81,3% (таблиця, приклад 1).

Подібно описаному прикладу реалізації пропонованого способу проходились експерименти з отриманням сорбенту з використанням енергії механічної активації, величина якої знаходиться як в межах інтервалу, що пропонується, так і в поза межових значеннях.

Встановлено, що діапазон величин енергії механічної активації, що пропонується, вибраний за умов отримання вискоефективного сорбенту (таблиця, приклад 1-5).

При диспергуванні з енергією механічної дії, що нижче границі, що пропонується, так і вище цієї границі, як ми вважаємо, відбувається неповна взаємодія сульфатів кальцію і барію у отриманому сорбенті при низьких енергозатратах, так і агрегація часточок сорбенту при високих енергозатратах, що призводить до зниження сорбційної ємності сорбенту по відношенню до стронцію-90.

Переваги пропонованого способу отримання сорбенту для очищення водних розчинів від радіоактивного стронцію шляхом сумісного диспергування сульфатів кальцію та барію у еквімолярному співвідношенні у порівнянні з існуючим способом [2] підтверджуються наведеними даними.

Як видно із цих даних, сорбційна здатність сорбенту, отриманого механічною активацією, не поступається сорбційним властивостям сорбенту, отриманого відомим способом [2].

Слід відмітити, що отримання вискоефективного сорбенту пропонованим способом досягається при енергозатратах у 1,7-2 рази нижчих, ніж за відомим способом [2].

Крім того, пропонується спосіб отримання сорбенту не має складних технологічних операцій, не потребує спеціальних хімічно та термічно стійких матеріалів і є екологічно безпечним. Звертає

на себе увагу простота способу отримання сербенту, що пропонується, яка сприяє зменшенню вартості технологічного виробництва його у промислових масштабах.

Таблиця

N	Склад сорбенту	Питомі енергетичні затрати, кДж/кг	Залишкова концентрація $A_{\text{зал}}$ , Бк/дм <sup>3</sup>	Ступінь очищення, %
по винаходу				
1	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	22,0	692	81,3
2	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	44,0	540	85,4
3	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	66,0	629	83,0
4	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	88,0	703	81,0
5	Барит:ангидрит (1:1)	22,0	747	79,8
заграничні значення				
6	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	18,0	999	73,0
7	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	94,0	907	75,5
За прототипом				
8	BaSO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> (1:1)	144,0	581	84,3

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2002 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 34 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---