



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103050** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
G21F 9/12 (2006.01)
B01D 15/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 07127	(72) Винахідник(и): Долін Віктор Володимирович (UA), Пушкар'ов Олександр Васильович (UA), Руденко Ірина Михайлівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 16.07.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2015	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ", вул. Палладіна, 34А, м. Київ, 03680 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22	(74) Представник: Долін Віктор Володимирович

(54) СПОСІБ АДСОРБУВАННЯ ТРИТІУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб адсорбування тритіу з водних розчинів полягає у тому, що тритійована вода взаємодіє з термічно модифікованою мінеральною масою глинистих мінералів (бентоніт, палигорськіт, сапоніт, сепіоліт), в умовах термічної модифікації видаляється поверхнево адсорбована вода, відбувається активація поверхні мінеральних частинок і збільшення їх адсорбційної здатності щодо тритіу.

UA 103050 U

Корисна модель належить до галузі технологій очищення водних розчинів від радіоактивного забруднення, а саме очищення рідких радіоактивних відходів та забруднених стоків АЕС і заводів з перероблення відпрацьованого ядерного палива від тритію, з метою запобігання його поширення в підземних та поверхневих водах.

Екологічні аспекти тритієвого забруднення гідросфери зумовлено трьома основними чинниками: 1) досить високим вмістом тритію у біосфері, як результатом поєданого впливу природних та антропогенних чинників; 2) надзвичайно високою швидкістю включення ^3H у біогеохімічні процеси; 3) потенційною радіаційною небезпекою для живих організмів, передусім з позицій генетичних наслідків впливу [1].

На АЕС досить широко застосовується очищення невеликих об'ємів високоактивних технологічних вод шляхом ізотопного обміну в системі "водень - вода" (патенти RU 2380144, РФ № 2060801, РФ № 2525423, RU 2148426). При цьому досягається значний ізотопний ефект, але дані технології потребують значних енергетичних затрат для переведення забрудненої тритієм води в парогазовий стан (РФ № 2295493).

Існують також методи ізотопного фракціонування НТО шляхом низькотемпературної ректифікації (патенти RU 2201283, RU 2274607, RU 2400433, патенти США 4799945, РФ 2142914), що або потребує значних енергетичних витрат або відбувається з дуже незначним ізотопним ефектом на рівні 1,1 (патенти UA 57558, RU 2010772, RU 2091336).

У світовій практиці досить широко використовуються адсорбенти, утворені на основі глинистих мінералів: бентонітів, палигорськіту та інших мінеральних речовин. Для очищення води від іонів важких металів, різних солей, нафтопродуктів, фенолу, поверхнево-активних речовин, нітритів, нітратів, фосфатів тощо пропонуються різні природні сорбенти, в складі яких присутні (мас. %): опал-кристаліт 70-83, цеоліт 3-11, глиниста складова 6-17, уламковий матеріал 4-10 (патент РФ 2235687), або глинисті мінерали - 62-68, цеоліт (анальцим) - 17-22, кварц - 11-20 (патент RU 2296718).

Глинисті мінерали шаруватої (група монтморилоніту) та стрічково-канальної (група палигорськіту) структури використовують для очищення промислових стічних вод від формальдегіду (патент РФ 2085500).

Для очищення і знезаражування природних і стічних вод використовуються полімерні композиції утворені шляхом взаємодії гуанідинвмісного полімеру і природного мінералу, в якому водорозчинний полімер інтеркалюється у міжшаровий простір монтморилоніту із його подальшою полімеризацією. Співвідношення компонентів в такій композиції (мас. %): монтморилоніт 50-85, метакрилат гуанідину 15-50 (патент RU 2331470). В газопереробній галузі для осушування нафтового та інших вуглеводневих газів застосовуються палигорськітові глини (патент РФ 2080917).

Описано спосіб отримання гранульованого адсорбенту шляхом термічного оброблення (WO 2012134341 A1). Винахід належить до технології виробництва гранульованих адсорбентів з природного глауконіту для очищенні питної води та промислових стоків від техногенних забруднювачів та очищення газів від шкідливих викидів в атмосферу. Спосіб включає попереднє нагрівання і просіювання глауконітового піску. Технічний результат - підвищення адсорбційних здібностей і ємності гранульованого адсорбенту.

Для очищення води від радіоактивного стронцію запропоновано спосіб отримання адсорбенту, що включає випалювання гранул кембрійської глини при 750-850 °C (RU (11) 2393011). Після випалювання глини обробляються розчином солі заліза до насичення, промиваються водою і обробляються розчином солей ортофосфорної кислоти до насичення з утворенням на поверхні глини шару фосфату заліза. Винахід дозволяє отримати сорбент з високою адсорбційною здатністю щодо стронцію.

Проте, жоден з цих способів, не призначено для очищення водних розчинів від тритію.

У ДУ "ІГНС НАН України" проведено дослідження щодо очищення водних розчинів від тритію з використанням глинистих мінералів, а саме: монтморилоніту (у складі бентоніту), палигорськіту, сапоніту та сепіоліту. Глинисті мінерали в стаціонарних або в динамічних умовах при контакті з тритійованою водою зменшують питому активність тритійованої води [3, 4]. Разом з тим, було встановлено, що при термічній обробці глинистих мінералів збільшується їх адсорбційна ємність.

У даній моделі для покращання адсорбційних властивостей мінералу щодо тритію, застосовано спосіб термічної модифікації.

Термічна модифікація дозволяє збільшити кількість обмінних позицій в мінералі унаслідок випаровування поверхнево адсорбованої води. Мінерал попередньо подрібнюється до пилюватого стану. Потім просушується при температурі термічної обробки, визначеній за допомогою термогравіметричного (ТГ) та диференційно-термогравіметричного (ДТГ) аналізів,

виконаних на приладі Derivatograph Q 1500-D (МОН Угорщина). Після термічної обробки, мінеральна маса контактує з тритійованою водою. Термін дії контакту НТО з глинистим мінералом від кількох місяців до півроку, залежно від часу настання рівноваги.

Оцінка ефективності запропонованого способу підвищення адсорбційної ємності глинистих мінералів виконана шляхом співставлення адсорбційних характеристик термічно оброблених мінералів та немодифікованих бентоніту, палигорськиту, сапоніту та сепіоліту.

Приклад

Для визначення зміни адсорбційних властивостей глинистих мінералів шляхом термічної обробки використано бентоніт та палигорськит Черкаського родовища (Україна), сапоніт Варварівського родовища (Україна) та сепіоліт родовища Вікалваро (Іспанія).

Мінеральна речовина була попередньо подрібнена до пилюватого стану. Наважки вагою від 50 до 250 грамів були поміщені в скляні ємності об'ємом 500 мл та заповнені тритійованою водою (НТО) об'ємом 400 мл, питомою активністю від 2500 до 5000 Бк/дм³ та закривалися герметичними кришками. Таким чином, досліди проводилися в стаціонарних умовах закритих експериментальних систем. Тривалість контакту НТО з мінеральною масою становила близько шести місяців.

Поверхнево адсорбована вода у глинистих мінералах є слабкозв'язаною тому, що її молекули утримуються на поверхні мінеральних частинок за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії їх з поверхневими молекулами мінеральних частинок. Ця, енергетично слабо зв'язана вода, здатна видалятися з глинистих мінералів при температурі до 105-110 °С (за даними диференційного термічного аналізу). При цьому вага мінеральної маси зменшується на 5-12 % (табл. 1). Найбільше втрачає вологи при просушуванні палигорськит, а найменше - сепіоліт. Тобто термічна обробка приводить до збільшення кількості обмінних позицій в мінеральній фазі внаслідок активації поверхні часточок та, відповідно, підвищення її адсорбційних властивостей щодо тритію.

Процес взаємодії НТО з мінеральною масою супроводжується адитивним накопиченням тритію, вилученого із НТО мінеральним адсорбентом. Так, протягом пролонгованої взаємодії водної та мінеральної фаз спостерігалось збільшення питомого вмісту тритію в мінеральній масі. Адсорбційна здатність мінералу щодо тритію (Q_m) визначалася як різниця вмісту тритію у вихідній НТО (Q_w), та його вмісту в НТО після взаємодії з мінеральною масою (Q_f) (1):

$$Q_m = Q_w - Q_f \quad (1)$$

де: Q_m - запас тритію в масі мінерального середовища, Бк; Q_w - запас тритію у використаному об'ємі вихідної НТО, Бк; Q_f - запас тритію у об'ємі що взаємодіяв з мінеральною масою, Бк.

Таблиця 1

Втрата поверхнево-адсорбованої води, внаслідок термічної обробки глинистих мінералів при 110 °С

Мінерал	Маса до просушування, г	Маса після просушування, г	Втрата маси при просушуванні, %
Монтморилоніт	10	8,95	10,5
Палигорськит	5	4,4	12
Сапоніт	10	9,1	9
Сепіоліт	5	4,75	5

Адсорбційна здатність термічно оброблених мінералів щодо тритію в 1,5-10,6 рази більша, ніж немодифікованих (табл. 2). Найбільшою адсорбційною здатністю характеризується термічно оброблений сепіоліт, здатний накопичувати 37 Бк тритію на 1 г мінеральної маси. Термічна модифікація покращує його адсорбційну здатність більш, як у 10 разів.

Таблиця 2

Адсорбційна здатність (Q_m) глинистих мінералів щодо тритію, Бк/г

Мінерал	Необроблений (НО)	Термічно оброблений (ТО)	Співвідношення ТО/НО, разів
Монтморилоніт	8,1	19,3	2,4
Палигорськит	3,3	9,09	2,75
Сапоніт	4,22	6,54	1,54
Сепіоліт	3,48	37	10,63

Запропонований спосіб дає можливість збільшення адсорбційної здатності глинистих мінералів більш як у 10 разів. Найкращим ефектом термічної обробки глинистих мінералів є збільшення адсорбційної ємності сепіоліту родовища Вікалваро (Іспанія). З мінералів вітчизняних родовищ найбільшою адсорбційною здатністю характеризується монтморилоніт (бентонітова глина Черкаського родовища), адсорбційні властивості якого у 2,4 разу збільшуються внаслідок термічної модифікації.

Корисна модель може застосовуватися для очищення технологічних вод, скидів АЕС та заводів з перероблення відпрацьованого ядерного палива від тритієвого забруднення, зокрема, в закритих системах басейнів витримки відпрацьованого ядерного палива та сховищ рідких радіоактивних відходів.

Джерела інформації:

1. Романов Г.Н. Поведение в окружающей среде и биологическое действие трития // Итоги науки и техники. Серия Радиационная биология. Проблемы радиозкологии. - М.: ВИНТИ, 1983. - Т. 4. - С. 6-31.

2. Dobson R.L The Toxicity of Tritium // International Atomic Energy Agency symposium "Biological Implications of Radionuclides Released from Nuclear Industries". - Vienna. - 1979. - V. 1. - P. 203.

3. Пуштров О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. // Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища - Київ, 2012. - вип. 20. - С. 98-108.

4. Пуштров О.В., Литовченко А.С, Пушкарьова Р.О., Яковлев Е.О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С. 42-45.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб адсорбування тритію з водних розчинів, який **відрізняється** тим, що тритійована вода взаємодіє з термічно модифікованою мінеральною масою глинистих мінералів (бентоніт, палигорськіт, сапоніт, сепіоліт), в умовах термічної модифікації видаляється поверхнево адсорбована вода, відбувається активація поверхні мінеральних частинок і збільшення їх адсорбційної здатності щодо тритію.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що режим процесу, за якого проходить очищення водного розчину від тритію, відбувається в умовах закритої системи в стаціонарному режимі.

Комп'ютерна верстка І. Сковцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601