



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **113348**

(13) **U**

(51) МПК

G21F 9/12 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 07480	(72) Винахідник(и): Долін Віктор Володимирович (UA), Пушкар'ов Олександр Васильович (UA), Руденко Ірина Михайлівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.07.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.01.2017	(73) Власник(и): ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ", вул. Палладіна, 34А, м. Київ, 03680 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.01.2017, Бюл.№ 2	(74) Представник: Долін Віктор Володимирович

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ТРИТІЄВОГО ЗАБРУДНЕННЯ

(57) Реферат:

Спосіб очищення водних розчинів від тритієвого забруднення, у якому для очищення використовують необроблений подрібнений цеоліт (клинотилоліт), який характеризується високою катіонною ємністю. Очищення проводять одностадійно у стаціонарних умовах протягом 10 діб, що забезпечується високою гідравлічною проникністю цеоліту. Для досягнення бажаного ефекту застосовують багатостадійне очищення.

UA 113348 U

Корисна модель належить до галузі технологій очищення водних розчинів від радіоактивного забруднення, а саме детритизації рідких радіоактивних відходів з метою запобігання забруднення навколишнього природного середовища.

В процесі функціонування підприємств паливного ядерно-енергетичного комплексу відбувається забруднення біосфери тритієм. При штатній експлуатації атомних реакторів, переробленні відпрацьованого ядерного палива та зберіганні радіоактивних відходів тритій надходить в навколишнє середовище у вигляді рідких скидів та парогазових викидів. Більша частина утвореного таким чином техногенного тритію (близько 90 %) знаходиться у вигляді тритійованої води ("НТО"). Радіобіологічна дія тритію у водній формі, за оцінкою ЄВРОАТОМУ, у 10000 разів більша, ніж тритієвого газу [1].

Унаслідок природних процесів та порушення герметичності інженерних бар'єрів у бетоновані приповерхневі сховища, де зберігаються рідкі радіоактивні відходи (РРВ) проникає ґрунтова і атмосферна волога. При взаємодії з матеріалами, що вміщують тритій, утворюється високоактивна тритійована вода, яка проникаючи крізь пористий бетонний біологічний захист, зумовлює тритієве забруднення навколишнього природного середовища.

Тритій, що проникає у тіло організму поширюється між усіма водовмісними комірками і швидко заміщує протій у молекулах води та органічних сполук, включаючи рибонуклеотиди, протеїни та ін., здійснюючи енергетичний вплив на критичні молекули. Тритій, інкорпорований у ДНК, унаслідок бета-опромінювання хромосом може викликати канцерогенні ефекти. Окрім ураження генетичного апарату, негативні біологічні ефекти при надходженні в організм тритію, виявляються у вигляді порушення кровотворення та злоякісних утворень.

Для захисту навколишнього природного середовища необхідним є зменшення вмісту тритію у радіоактивно забруднених водах техногенного походження. Існують і використовуються розробки, що дозволяють очищувати невеликі об'єми високоактивних технологічних вод шляхом ізотопного обміну в системі "водень - вода" (патенти RU 2380144, РФ № 2060801, РФ № 2525423, RU 2148426). Ізотопний ефект при цьому може бути досить значним, але дані технології потребують великих енергетичних затрат щоб перевести забруднену тритієм воду у 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 використовують композитні адсорбенти, утворені на основі глинистих мінералів з домішками цеоліту. Так, для очищення води від іонів важких металів, різних солей, нафтопродуктів, фенолу, поверхнево-активних речовин, нітритів, нітратів, фосфатів тощо пропонуються мінеральні адсорбенти, в складі яких присутні (мас. %): опал-кристобаліт 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).

Нами запатентовано спосіб очищення забрудненої тритієм води, який полягає у фільтруванні "НТО" крізь композитну мінеральну суміш, що складається з бентоніту та цеоліту (патент UA 103033).

Попередніми дослідженнями [2, 3, 4, 5] встановлено, що шаруваті силікати здатні адсорбувати тритій із тритійованої води. Особливо, це стосується глинистих мінералів групи монтморилоніту зі структурним мотивом 2:1 та групи палигорськіту зі стрічково-канальною структурою, на основі яких були створені глинисто-цеолітові композити.

Вклад глинистої компоненти у здатність мінеральних композитів адсорбувати тритій із водних розчинів визначена нашими попередніми дослідженнями [4, 5]. Разом з тим, вклад цеолітів у механізми вилучення тритію із водних розчинів раніше не розглядався.

Відомо, що природні цеоліти, виявляють високу адсорбційну здатність [6]. Цеоліт використовується для очищення природних та стічних вод від токсичних сполук, та утилізації різноманітних відходів [7]. Цеоліт як молекулярне сито, здатен вилучати із розчинів катіони Cs^+ , Pb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} тощо та газові компоненти: CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , N_2 , HCHO , Ar , O_2 , He , Kr , Xe , CH_3OH , фреон, формальдегід тощо [8]. Встановлено, що цеоліт можна використовувати на одній зі стадій підготовки вод питного призначення завдяки його молекулярно-ситовим і іонообмінним властивостям [9].

Відомо установки з використанням цеоліту при очищенні газів від парів тритійованої води [патенти: СА 1314236 С; РФ № 96338, В01D 53/04]. Одна з корисних моделей відноситься до засобів контролю моменту повного насичення адсорбенту в приладах каталітично-адсорбційного вилучення тритію з газів, де адсорбент обладнаний місткістю з цеолітом (патент

RU № 142177). Відомо спосіб очищення повітря від радіоактивних речовин (патент RU 2422927) сумішшю з цеолітом, який збільшує ефективність в очищенні газових потоків.

Найбільш близьким аналогом до запропонованої корисної моделі є спосіб, що включає приготування кристалічної речовини шляхом змішування водного розчину сульфату алюмінію та метасилікату натрію з цеолітом (Analcite), та подальшим нагріванням. Такі кристали сприяють довгостроковій іммобілізації тритію зі стічних вод (патент WO 1991017955 A1). Ще один метод, за якого цеоліт прогрівають до 400 °С, а потім вводять тритій у вигляді пари в мінерал, де за рахунок мікрохвильового опромінення фіксують його в матриці (патент DE 3525772 C1. Але ці методи потребують великих енергозатрат.

У наведених результатах досліджень, патентах та розробках не використовується здатність необробленого цеоліту, який характеризується високою катіонною ємністю (порівнянню з такою для монтмориллоніту) та гідравлічною проникністю, адсорбувати тритій з тритійованої води в звичайних стаціонарних системах ("НТО"-цеоліт).

Задачею запропонованої корисній моделі є розроблення простого і дешевого способу зменшення питомої активності тритію в рідких радіоактивних відходах з використанням цеоліту кліноптилолітового типу Сокирницького родовища (Україна). Для вирішення цього питання виконано серію експериментів, де як адсорбент тритію використано цеоліт (кліноптилоліт) без інших мінеральних домішок.

Корисна модель використовується наступним чином.

Мінеральний компонент подрібнюють до дрібнозернистого стану, з розміром частинок менше 0,25 мм із сухою щільністю $\approx 1,197 \text{ г/см}^3$. Підготовлений таким чином кліноптилоліт приміщують у місткість і змішують з тритійованою водою. Допустимі співвідношення мінеральної і водної фаз від 1:2 до 1:4. При співвідношенні "кліноптилолітовий адсорбент - тритійована вода" 1:4 за 10 діб питома активність тритійованої води зменшилася на 32 %.

Приклад.

Величину фактору детритизації тритійованої води оцінено на модельній системі, що складалася зі 100 г кліноптилолітового адсорбенту та 400 мл тритійованої води.

Оцінка перерозподілу тритію між водним розчином і цеолітовим адсорбентом визначалась у закритій водно-мінеральній системі. Для цього, мінеральна маса приміщувалася у скляну посудину, заливалася тритійованою водою, та щільно закривалась (фіг. 1).

Тривалість експерименту складала 311 діб з метою з'ясування часу встановлення режиму рівноважного тритій - протієвого міжфазового обміну. За час експерименту із водної фази відбиралися проби. Перша проба через 3 доби, інші з періодичністю 7 діб.

Взаємодія мінеральної субстанції з "НТО" супроводжувалася протій - тритієвим обміном між розчином і мінеральним адсорбентом, при якому зменшувалася питома активність тритію у "НТО". Для оцінки ступеня очистки "НТО" від тритію використано показник P_i , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у "НТО" до та після експерименту згідно виразу:

$$P_i = \frac{A_i}{A_0} \times 100,$$

де: P_i - частка вихідної питомої активності тритію, що залишається у "НТО" після її взаємодії з кліноптилолітовим адсорбентом, A_0 та A_i - питома активність тритію в "НТО" до та після експерименту, $\text{Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Було встановлено, що в закритій стаціонарній системі режим рівноважного тритій - протієвого міжфазового обміну встановлюється на 10 добу, а питома активність тритію зменшується на 32 % і подальшої її зміни не відбувається. Відповідно, частка питомої активності тритію, яка залишається у водному розчині (P_i), становить 68 %. Для більш глибокого очищення можна використовувати послідовну багатоступеневу систему, кількість стадій якої визначається бажаним ефектом очищення.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє зменшувати питому активність тритію у водному розчині на 32 % за одну стадію протягом 10 діб взаємодії тритійованої води з кліноптилолітовим адсорбентом.

Корисна модель може застосовуватися для очищення технологічних вод, скидів АЕС та заводів з перероблення відпрацьованого ядерного палива від тритієвого забруднення.

Джерела інформації:

1. COUNCIL DIRECTIVE 96/29/Euratom of 13 May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation // Official Journal of the European Communities. - 1996. - V. 39. - P.L159/1-114.

2. Пушкар'ов О.В., Литовченко А.С., Пушкар'ова Р.О., Яковлев Е.О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінеральні ресурси України, 2003, № 3, С. 42-45.

3. Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. // Mineralogical Journal. - 2005. N 2. - P. 59-65.

4. Lopez-Galindo A., Fenoll Hach-Ali P., Pushkarev A.V., et al. Tritium redistribution between water and clay minerals // Applied Clay Science, 2008, v. 39, p. 151-159.

5. Пушкар'ов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. // Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища - Київ, 2010. – вип. 18. С. - 149-156.

6. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М., 1985.

7. Ali, A.A., El-Bishtawi, R., 1997. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69, 27-34.; Ataman, G., 1997. Formation of zeolites in western Anatolia. Yerbilimleri 3, 85-94 (in Turkish).

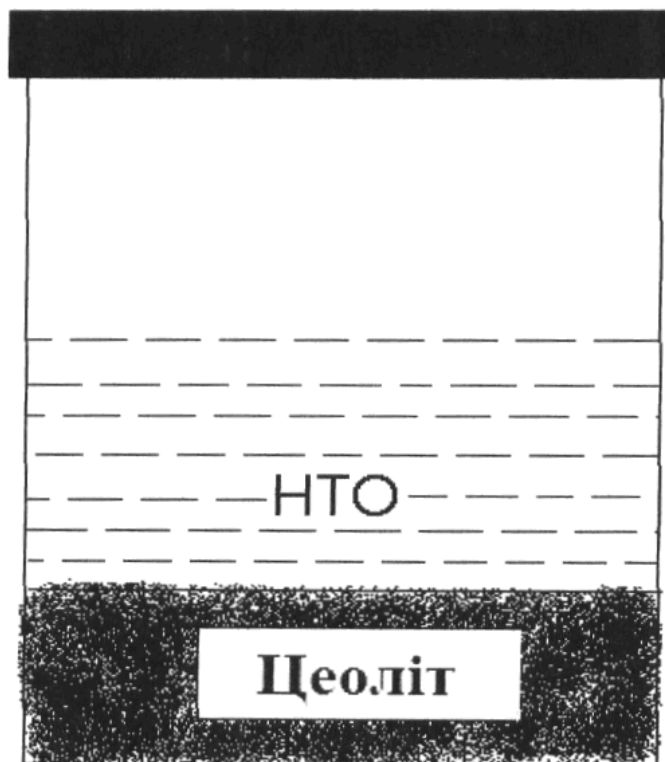
8. Гречановская Е.Е., 2010. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит-клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина). Kiev, Miner. J. 32, (4) 12-22.

9. Заграй Я.М., Ребреньук А.В. Використання природних мінералів (цеолітів) як етапів комплексної технології корегування складу водних розчинів до природно сформованої якості / Екологічні науки - К.: ДЕА, 2014 - № 6, С. 82-87.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб очищення водних розчинів від тритієвого забруднення, який **відрізняється** тим, що для очищення використовують необроблений подрібнений цеоліт (клиноптилоліт), який характеризується високою катіонною ємністю.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що очищення проводять одностадійно у стаціонарних умовах протягом 10 діб.



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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