



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98388** (13) **U**

(51) МПК

**G21F 9/08** (2006.01)

**B01D 59/04** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки:	<b>u 2014 12252</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Бобков Василь Миколайович (UA), Долін Віктор Володимирович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>14.11.2014</b>	(73) Власник(и):	<b>ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАН УКРАЇНИ", вул. Палладіна, 34А, м. Київ, 03680 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	<b>27.04.2015</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>27.04.2015, Бюл.№ 8</b>		

**(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ТРИТІЄВОЇ ВОДИ**

**(57) Реферат:**

Спосіб очищення тритієвої води полягає у поступовому випаровуванні суміші протієвої та тритієвої води при температурі 10-15 °С в закритій ємності над фтористим натрієм. Для поглинання водяної пари застосовують безводний хлористий кальцій.

**UA 98388 U**



Корисна модель належить до ядерної енергетики, зокрема до очищення технологічної води від ізоотопів тритію. Як відомо, в ході штатної експлуатації атомного реактора будь-якого типу утворюється велика кількість надважкого ізоотопу водню - тритію. Невелика його частина знаходиться у вигляді водневого газу (H-T, D-T та T-T), а основна - у вигляді води (H-O-T, D-O-T та T-O-T). У процесі виробництва електроенергії та перероблення відпрацьованого ядерного палива технологічно передбачається очищення викидів та скидів від усіх радіоактивних нуклідів, окрім тритію. Тритієве забруднення важкої води, що є теплоносієм та уповільнювачем у важководних ядерних реакторах, вимагає періодичної заміни модератора та очищення його від тритію.

На сьогоднішній день розроблені та ефективно працюють методи розділення ізоотопів, у вигляді водневого газу [Патент РФ 2201283]. Проте, в процесі роботи основна частина тритію виділяється у водній формі, яку відокремити від легкої протієвої набагато складніше.

Для вилучення тритію із стічних технологічних вод, що утворюються на заводах по переробці ядерного палива, а також в важководних ядерних реакторах найбільш придатними вважають методи, засновані на ізоотопному розділенні. У результаті перероблення таких вод отримують невеликий за об'ємом водний тритієвий концентрат, який використовують для тривалого зберігання або подальшої переробки, та збіднений тритієм потік для скиду.

Один із таких методів полягає у ректифікації води, в основі якого лежить неоднакова летючість H<sub>2</sub>O та НТО внаслідок різних температур їх кипіння. В процесі ректифікації парова фаза збагачується більш летючою H<sub>2</sub>O, а рідка фаза - менш летючою НТО, що обумовлює концентрування тритію в кубовому залишку ректифікаційної колони. Процес проводять у вакуумі. Для отримання високих концентрацій тритію ректифікацію можна проводити в двох послідовно розташованих колонах. Головний недолік методу - низька ступінь розділення ізоотопів (приблизно 1,1).

Інший метод розділення H<sub>2</sub>O та НТО - електроліз води. Більш легкий протій вилучається у вигляді газу - водню, а більш важкий - тритій - накопичується в електроліті.

У залежності від матеріалу електродів, складу електроліту та сили струму ступінь розділення ізоотопів може досягати 10-25. При каскадній схемі електролізу можна досягнути будь-якої потрібної концентрації тритію. Головний недолік цього методу - велика енергоемність.

Розроблено також комплексний метод, де пари тритієвої води обробляють газоподібним протієм у присутності каталізатору. Як каталізатор використовують паладій або платину. За рахунок ізоотопного обміну утворюється легка протієва вода та важкий водневий газ, в якому акумулюється тритій [Патент РФ 2380144]. Отриманий таким чином водень передається для подальшого розділення ізоотопів.

Враховуючи великі об'єми тритієвої води, з економічної точки зору, було б дуже доцільно розробити прості та енергоощадні методи її очищення, хоча б і частково, щоб в подальшому зменшити навантаження на основні промислові методи очистки.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб отримання цілющої питної води за допомогою установки ВИН-4 "Надія" [Патент РФ 2010772], що полягає у випаровуванні водопровідної води при температурі нижче за 10 °C у глибокому вакуумі. Пари води, збагачені протієм, конденсуються на поверхні морозильника у вигляді льоду, а в залишку залишається вода, збагачена дейтерієм та тритієм. Після розтоплення конденсату, отримана вода готова до споживання. При температурі випаровування вихідної води 0 °C-1,9 °C вміст дейтерію в талій воді знижується у середньому на 33 %, а при температурі 10 °C - тільки на 12,7 %. При 20 °C та вище дейтерій практично не затримується у вихідній воді при її випаровуванні. Щодо тритію, то в зазначеному патенті кількісні дані не наводяться. Даний спосіб містить низку недоліків, а саме: занадто сильне охолодження вихідної води, потрібна складна та енерговитратна система для глибокого вакууму, потрібен досить сильний морозильник, який також є енерговитратним.

Задача, яка ставилася при розробці корисної моделі, полягає у розробленні нового простого способу очищення тритієвої води, який би забезпечив високу ефективність при мінімальних енерговитратах шляхом використання фтористого натрію та проведення випаровування при кімнатній або більш низькій температурі.

Проведені нами експерименти показали, що значно краще фракціонування тритієвої води відбувається при її "холодному" випаровуванні при температурах, значно нижчих за кипіння. З одного боку, чим нижча температура оточуючого середовища, тим вища ступінь фракціонування, але при температурі нижче за 10 °C швидкість випаровування води істотно зменшується, що призводить до збільшення тривалості технологічного процесу. Оптимальною, визначеною в лабораторних умовах, є температура 10-15 °C, коли процес випаровування відбувається протягом кількох днів.

Проведені нами експерименти показали, що ступінь фракціонування тритію (СФт) при "гарячій" перегонці тритієвої води становить 9 %, в той час, як при "холодному" випаровуванні СФт становить 16 %. Це явище обумовлено тим, що тритій утворює більш міцні зв'язки з киснем, а також з іншими атомами, ніж протій. Чим нижча температура, тим більш селективно розриваються водневі зв'язки кисню з протієм і тим більший ступінь його виділення у вигляді пару. Нами показано, що посилити цей процес можна також шляхом введення у воду неорганічних солей, які утворюють з нею або міцні кристалогідрати, або міцні водневі зв'язки.

Для порівняння результатів, проведених в різних умовах (див. табл.) нами було використано два критерії: перший - це різниця між активностями четвертої (А4) та першої (А1) фракції (ЛА),  $\Delta A = A_4 - A_1$ , Бк/л. Другий - це СФт, який розраховується, як відношення різниці активностей між четвертою та першою фракціями ( $\Delta A$ ) до активності вихідної води  $A_{\text{вих.}}$ , виражене у відсотках,  $\text{СФт} = \Delta A / A_{\text{вих.}} \cdot 100, \%$ . Чим вищі зазначені показники, тим краще відбувається процес фракціонування тритієвої води в ході експерименту.

За точку відліку було вибрано фракціонування чистої тритієвої води без додавання будь-яких сполук. Для неї значення СФт становить 16 %. Введення 10 % NaCl, який не утворює міцні кристалогідрати та водневі зв'язки з молекулами води, призводить лише до незначного підвищення ступеня фракціонування, СФт - 17 %. Сульфат магнію, відомий, як сильний водопоглинач, утворює кристалогідрат з сімома молекулами води  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , в аналогічних умовах збільшує показник СФт до 19 %. Фтористий алюміній, який майже не розчинний у воді і не утворює кристалогідрати з нею, також має ступінь фракціонування на рівні 19 %. Очевидно це відбувається за рахунок сильних водневих зв'язків між атомами водню та фтору. Фтористий натрій, який краще розчиняється у воді (4,28 г/100 г води) і взятий також на рівні 10 % до кількості води, істотно збільшує значення СФт - до 23 %. Ця сіль цікава тим, що вона не утворює кристалогідратів з водою, як, наприклад, сульфат магнію, але за рахунок міцних водневих зв'язків і помітної розчинності фтористий натрій істотно збільшує ступінь фракціонування тритієвої води. Подальше збільшення кількості цієї солі (до 20 та 40 %) лише зменшує значення СФт до 19 та 16 % відповідно. Навпаки, зменшення кількості фториду натрію до 5 % збільшує СФт до 24 %.

#### Приклад

100 мл тритієвої води, з вихідною активністю 4531 Бк/л, заливають у скляну ємність, об'ємом 0,5 л і додають 5 або 10 г прожареної відповідної солі (див. Табл). Над поверхнею рідкої фази (на підставці) розташовують чашку Петрі, в яку приміщують 20 г прожареного хлористого кальцію, так, щоб він був над поверхнею води. Ємність герметично закривають і витримують при температурі 10-15 °С кілька днів, контролюючи процес за зниженням рівня вихідної тритієвої води. Коли рівень води в місткості знизиться на одну чверть ( $\approx 25$  мл), чашку Петрі зі зволеним хлористим кальцієм виймають і замінюють на нову, яка також містить 20 г прожареного хлористого кальцію. Воду, яка поглинається хлористим кальцієм відганяють шляхом прожарювання суміші над газовим пальником, визначають об'єм та вміст тритію у відігнаній таким чином воді. Безводний (прожарений) хлористий кальцій повторно використовують для поглинання наступної черги водяної пари. Аналогічним чином отримують другу і третю фракції тритієвої води. Залишок - четверту фракцію - переганяють. Результати експериментів наведені в таблиці.

Таблиця

Експериментальні результати, щодо фракціонування тритієвої води за допомогою кристалогідратів

Активність вихідної води 4531 Бк/л								
	Вода без кристалогідрату	NaCl 10 г	MgSO <sub>4</sub> 10 г	AlF <sub>3</sub> 10 г	NaF 5 г	NaF 10 г	NaF 20 г	NaF 40 г
№ фракції	Активність А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л	А, Бк/л
1	4017	3512	3751	3868	3489	3821	3774	3805
2	4099	3790	3936	4099	3844	4083	4021	4083
3	4323	3983	4006	4570	3818	4361	4122	4145
4	4755	4261	4624	4730	4585	4869	4616	4547

Продовження таблиці

Різниця $\Delta A$ , Бк/л	738	749	873	862	1097	1048	842	742
Ступінь фракціон ування СФТ, %	16	17	19	19	24	23	19	16

5 Запропонований спосіб дає змогу вирішити поставлену задачу шляхом використання більш простого процесу, спрощеного обладнання, вилучення енергоємних стадій охолодження та створення глибокого вакууму, можливості використання температури навколишнього середовища і великий об'єм разової переробки.

10 Корисна модель містить принципово новий підхід, який полягає у використанні фтористого натрію та кімнатних температур для енергоощадного технологічного процесу очистки тритієвої води від надлишків тритію. Придатність зазначеної моделі експериментально підтверджена в лабораторних умовах.

Джерела інформації:

1. Долін В.В., Пушкарьов О.В., Шраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері. - К.: Наук, думка, 2012. - 224 с.
- 15 2. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И. Тритий. - М.: Энергоатомиздад, 1985. - 248 с.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 20 1. Спосіб очищення тритієвої води, який **відрізняється** тим, що поступово випаровують суміш протієвої та тритієвої води при температурі 10-15 °С в закритій ємності над фтористим натрієм, зазначена сіль утворює більш міцні водневі зв'язки з молекулами тритієвої води, ніж з молекулами протієвої води, при цьому спочатку випаровується більш легка вода з меншою концентрацією тритію, а в розчині залишається більш важка вода з більшою концентрацією тритію.
- 25 2. Спосіб очищення тритієвої води, який **відрізняється** тим, що для поглинання водяної пари застосовують безводний хлористий кальцій.

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

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

---

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