



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103033** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
G21F 9/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 06359	(72) Винахідник(и): Долін Віктор Володимирович (UA), Пушкар'ов Олександр Васильович (UA), Руденко Ірина Михайлівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.06.2015	
(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 ДЕКОНТАМІНАЦІЇ ЗАБРУДНЕНОЇ ТРИТІЄМ ВОДИ

(57) Реферат:

Спосіб деконтамінації забрудненої тритієм води (НТО) полягає у фільтруванні НТО крізь композитну мінеральну суміш, що складається з бентоніту та цеоліту. У процесі фільтрації НТО крізь мінеральну суміш тритій вилучається з водного розчину внаслідок утворення більш міцних водневих зв'язків молекул НТО з частинками монтморилоніту, як головної складової бентоніту, за рахунок фіксації молекул НТО на поверхні частинок, у міжшаровому просторі структурних пакетів мінералу та внаслідок ізотопного тритій-протієвого обміну між гідроксильними ОН-групами тритієвої води зі структурними гідроксильними ОН-групами монтморилоніту.

UA 103033 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.

5 Головним сучасним джерелом тритію в біосфері є ядерна енергетика. Надходження тритію в навколишнє природне середовище у вигляді газоподібних викидів і рідких скидів відбувається при штатній експлуатації атомних реакторів, зберіганні та переробленні відпрацьованого ядерного палива. При цьому, більша частина утвореного таким чином техногенного тритію знаходиться у вигляді тритійованої води (НТО) і лише біля 10 % представлена газом (НТ) і розвіюється у повітрі до безпечних концентрацій. Радіобіологічна дія тритію у водній формі, за оцінкою ЄВРОАТОМУ, у 10 000 разів більша, ніж тритієвого газу [1].

10 Тритієві відходи зберігають, за правило, у приповерхневих сховищах. Унаслідок природних процесів та порушення герметичності інженерних бар'єрів у бетоновані сховища 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.

Завдання мінімізації екологічних наслідків використання радіоактивних матеріалів та захисту навколишнього природного середовища потребує вирішення проблеми очищення водних розчинів від тритію. 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 паро-газовий стан (РФ № 2295493).

20 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).

25 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 (патент РФ 2235687),	4-10
або глинисті мінерали	62-68
цеоліт (анальцим)	17-22
кварц (патент RU 2296718)	11-20.

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

35 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 гуанідина (патент RU2331470)	15-50

40 В газопереробній галузі для осушування нафтового та інших вуглеводневих газів застосовуються палигорськітові глини (патент РФ 2080917)

Тобто глинисті мінерали широко використовуються в якості природних адсорбентів. Разом з тим, в світі не існує доробок де глинисті мінерали використовуються для вилучення тритію із тритійованої води (НТО).

45 Нашими попередніми дослідженнями [2-5] було встановлено, що шаруваті силікати здатні адсорбувати тритій із тритійованої води. Особливо, це стосується глинистих мінералів групи монтморилоніту із структурним мотивом 2:1 та групи палигорськіту із стрічково-канальною структурою. У мінералах групи монтморилоніту, мікроструктура утворена таким чином, що між пакетами, складеними двома сітками кремій-кисневих тетраедрів і проміжною сіткою алюміній-киснево-гідроксильних октаедрів, є міжшаровий простір, заповнений молекулами води та одно-

чи двозарядними катіонами. Такі структурні особливості обумовлюють їхню здатність до міжфазового молекулярного НТО \rightarrow H_2O обміну, а також ізотопно-водневого обміну між ОН-групами мінеральної структури глинистого мінералу і ОН-групами тритійованої води.

Відомо, що глини, утворені з відповідних мінералів (бентоніти тобто монтморилонітові глини, палігорські та інші глини) є потужними гідроізоляторами з дуже низькими значеннями коефіцієнтів гідравлічної проникності. Тому, для забезпечення доступу фільтрату зі забруднюючою речовиною до реакційних позицій мінеральних адсорбентів необхідно створення відповідної гідравлічної проникності у мінеральних композитах.

З цією метою пропонуються технології змішування бентоніту з більш грубозернистими інертними частинками з утворенням піщано-бентонітових сумішей [6-8]. Разом з тим, підвищення вмісту піску в якості інертного наповнювача в сумішах веде до зменшення їх адсорбційної ємності, що знижує можливість їх використання в якості адсорбентів тритію із тритійованої води.

Виключення цього недоліку пропонується вирішувати за рахунок використання в мінеральному адсорбенті цеолітів що характеризуються обмінною катіонною ємністю близькою до такої у бентонітів.

Головним завданням, що вирішується у даній корисній моделі є розроблення простого і дешевого способу детритизації рідких радіоактивних відходів з використанням мінеральної суміші, компонентами якої є бентоніт Черкаського родовища (Україна) та цеоліт клиноптилолітового типу Сокирницького родовища (Україна).

Корисна модель використовується наступним чином. Компоненти мінеральної суміші подрібнені до порошку із сухою щільністю $\approx 0,95-1,05$ г/см³ ретельно перемішують у міксері до створення однорідної маси. Отриману суміш змішують з водою у співвідношенні 1:1 для створення пастоподібної маси яку залишають на 3-4 доби для розбухання монтморилоніту, що є головною реагуючою мінеральною речовиною бентоніту. Після належної витримки мінеральну пасту поміщають до фільтрувальної колони, нижня частина якої перекрита сітчастою мембраною до створення шару композиту необхідної потужності відповідно до потреби отримання заданої швидкості фільтрації НТО або заданої величини фактору детритизації НТО.

Приклад

Вплив кількісного складу компонентів у мінеральній суміші на швидкість фільтрації розчину та величину фактору детритизації НТО оцінено на модельних композитах із співвідношенням: бентоніт/цеоліт (мас. %): 30/70 (композит А) та 50/50 (композит Б) кожний загальною масою 300 г.

Визначення фільтраційних та адсорбційних параметрів виконано на експериментальній системі, що складається із фільтрувальної колонки з діаметром отвору 44 см², мембрани із мінерального композитного адсорбенту потужністю 32 мм, резервуару живлення з дозатором, який дозволяє підтримувати постійний шар рідини над мінеральним адсорбентом та приймального резервуару.

Швидкість фільтрації оцінена згідно закону Дарсі:

$$V_k = Q/S = KI; |I|=1, V_k=K|I|, (1)$$

де V_k - швидкість фільтрації, Q - витрата води (см³ х добу⁻¹), S - площа поперечного перерізу фільтрувальної колонки, де розміщувалась мембрана (см²), I - напірний градієнт.

Оскільки в умовах наших експериментів $I=1$, то відповідно V_k обчислювалось як частка від ділення витрати води Q (см³ х добу⁻¹) на площу поперечного перерізу фільтрувальної колонки, де розміщувалась мембрана S (см²).

В реальних умовах експлуатації подібних мембран, за необхідності, для пришвидшення фільтрації допускається збільшення шару води, що фільтрується крізь мінеральну мембрану.

Міцність утримання композитним адсорбентом тритію оцінювалась шляхом фільтрування крізь ту ж мембрану дистильованої води після завершення фільтрування НТО.

Таблиця

Швидкість фільтрації НТО та H_2O крізь композитні мембрани

Середня швидкість фільтрації, см х добу ⁻¹	Модельні системи	
	Композит А	Композит Б
НТО	0,148	0,042
H_2O	0,121	0,049

Проби фільтрату після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину $K_2Cr_2O_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

Після фільтрування НТО на протязі 55 діб мембраною, складеною 300 г композиту А із 340 мл тритійованої води питомою активністю 5900 Бк/дм³ було вилучено близько 4400 Бк тритію, що склало 75 % його вмісту у профільтрованому об'ємі води.

За меншої швидкості фільтрації 190 мл тритійованої води такої ж питомої активності (5900 Бк/дм³) протягом 110 діб композитом Б масою 300 г було вилучено близько 4300 Бк тритію, що склало 85 % його вмісту у профільтрованому об'ємі води.

Після завершення фільтрування НТО крізь мембрани, складені композитами А і Б було профільтровано відповідно 620 і 320 мл дистильованої води. Процес вилуговування тритію із композитних мембран відбувається згідно експоненційному закону і завершується в мембрані композиту А за 250 діб, а в мембрані композиту Б за 450 діб. При цьому після вилуговування в композиті А залишається до 57 % тритію, що був присутній у використаній вихідній воді і, відповідно, до 73 % у композиті Б.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє вилучити 75-85 % тритію з водного розчину залежно від складу композиту, 57-73 % від вилученої кількості знаходиться у необмінно сорбованій формі.

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. Villar, M.V., Rivas, P. Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and saponite-quartz mixtures. // Applied Clay Science. - 1994. - 9., P. 1-9;

7. Stewart, D.J., Cousens, T.W., Studds, P.G., Tay, Y.Y. Design parameter for bentonite enhanced sand as a landfill liner. // Proceedings of the Institution of Civil Engineers, - 1999. - 137. P. 189-195.;

8. Sivapullaiah, P.V., Sridharan, A., Stalin, V.K. Hydraulic conductivity of bentonite sand mixtures. // Canadian Geotechnical Journal. - 2000. - 37. P. 406-413.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб очищення забрудненої тритієм води (НТО), який **відрізняється** тим, що полягає у фільтруванні НТО крізь композитну мінеральну суміш, що складається з бентоніту та цеоліту, у процесі фільтрації НТО крізь мінеральну суміш тритій вилучається з водного розчину внаслідок утворення більш міцних водневих зв'язків молекул НТО з частинками монтморилоніту, як головної складової бентоніту, за рахунок фіксації молекул НТО на поверхні частинок, у міжшаровому просторі структурних пакетів мінералу та внаслідок ізотопного тритій-протієвого обміну між гідроксильними ОН-групами тритієвої води зі структурними гідроксильними ОН-групами монтморилоніту.

2. Спосіб регулювання фільтраційних властивостей композитної мінеральної суміші, який **відрізняється** тим, що до бентоніту додають цеоліт, який забезпечує створення відповідної гідравлічної проникності та характеризуються обмінною катіонною ємністю, близькою до такої у бентонітів.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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