



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2011130311/07, 20.07.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**20.07.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **20.07.2011**(43) Дата публикации заявки: **27.01.2013** Бюл. № 3(45) Опубликовано: **20.11.2013** Бюл. № 32(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2189650 C1, 20.09.2002. RU 2153252 C1, 27.07.2000. RU 2370312 C2, 20.10.2009. RU 2241536 C2, 20.04.2004. SU 1679745 A1, 20.01.1997. EP 0180308 A1, 07.05.1986.**

Адрес для переписки:

**414032, г.Астрахань, ул. Энергетическая, 9,  
корп.2, кв.25, Е.М. Евсина**

(72) Автор(ы):

**Алыкков Нариман Мирзаевич (RU),  
Алыкков Евгений Нариманович (RU),  
Алыкков Нариман Нариманович (RU),  
Алыккова Тамара Владимировна (RU),  
Евсина Елена Михайловна (RU),  
Джигола Людмила Александровна (RU),  
Кудряшова Анастасия Евгеньевна (RU),  
Сорокина Ольга Анатольевна (RU),  
Евсин Артем Михайлович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Евсина Елена Михайловна (RU),  
Алыкков Нариман Мирзаевич (RU)****(54) СОРБЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к удалению радионуклидов стронция, рубидия, цезия, урана и некоторых токсичных ионов металлов из водных потоков. Радионуклиды и токсичные ионы металлов удаляют из воды сорбентами, в

качестве которых используется крошка опок диаметром от 20 до 50 мм. Изобретение позволяет исключить промежуточные операции и использование дезактивирующих веществ. 2 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011130311/07, 20.07.2011**(24) Effective date for property rights:  
**20.07.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **20.07.2011**(43) Application published: **27.01.2013 Bull. 3**(45) Date of publication: **20.11.2013 Bull. 32**

Mail address:

**414032, g.Astrakhan', ul. Ehnergeticheskaja, 9,  
korp.2, kv.25, E.M. Evsina**

(72) Inventor(s):

**Alykov Nariman Mirzaevich (RU),  
Alykov Evgenij Narimanovich (RU),  
Alykov Nariman Narimanovich (RU),  
Alykova Tamara Vladimirovna (RU),  
Evsina Elena Mikhajlovna (RU),  
Dzhigola Ljudmila Aleksandrovna (RU),  
Kudrjashova Anastasija Evgen'evna (RU),  
Sorokina Ol'ga Anatol'evna (RU),  
Evsin Artem Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Evsina Elena Mikhajlovna (RU),  
Alykov Nariman Mirzaevich (RU)****(54) SORBENT FOR REMOVING RADIONUCLIDES FROM WATER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: radionuclides and toxic metal ions  
are removed from water using sorbents in form of

gaize crumbs with diameter of 20-50 mm.

EFFECT: invention enables to avoid intermediate  
operations and use of deactivating substances.

Изобретение относится к удалению радионуклидов стронция, рубидия, цезия, урана и некоторых токсичных ионов металлов из водных потоков с использованием опок. Изобретение может быть использовано во всех случаях, когда требуется очистка любых количеств воды от радионуклидов и тяжелых токсичных ионов металлов.

Известен способ очищения водных сбросов атомных электростанций путем выделения из них радионуклидов с помощью неорганических ионообменников - цианоферратов кобальта - калия (выделение цезия), сурьмяной кристаллической кислоты (выделение стронция) [1].

Недостатком данного способа является необходимость применения в сорбционной технологии большого числа дорогих и технологически неудобных для дальнейшей переработки ионообменных материалов.

Известен сорбционный способ, в котором в качестве сорбента используют гидрат силиката кальция состава  $\text{CaSiO}_3\text{H}_2\text{O}$  [2]. Сорбент проявляет ионообменную селективность по отношению к двухзарядным катионам Ni, Hg, Cu, Cd ( $K_d$  равен 800-1000). Частичное замещение кальция в сорбенте на натрий придает ему селективность к ионам цезия ( $K_d \sim 1000$ ).

Данный способ характеризуется низкой величиной коэффициента распределения при извлечении радионуклидов из растворов, содержащих постоянный электролит.

Известен способ обезвреживания жидких радиоактивных отходов, сущность которого заключается в том, что в растворе среднесолевых жидких радиоактивных отходов (ЖРО) корректируют pH до величины 8-12, создают солесодержание содержащие суммы органических и неорганических веществ не более 25 г/л [3], вводят в подготовленный раствор ЖРО отобранные фракции природного сорбента и осуществляют сорбцию радионуклидов путем перемешивания раствора ЖРО с сорбентом.

В качестве сорбента используют опоки и трепел с размерами частиц не менее 0,1 мкм (на уровне 80 мкм). Оделяют радиоактивный сорбент фильтрованием под давлением через мембранный фильтр с плазмохимическим покрытием, сбрасывают сорбент в накопитель и цементируют в геоцементный камень [RU 2189650 C2].

К недостаткам способа следует отнести большое число промежуточных операций, а также использование дезактивирующих веществ, в частности, анионные ПАВ, трилон Б, щавелевую кислоту, индустриальные масла.

Известен опаловый наполнитель туалетов [4], включающий частицы пористых минеральных природных пород диатомитов, или опок, или трепелов и добавок, отличающийся тем, что частицы наполнителя калиброваны по размеру диаметра от 2 до 20 мм, а в качестве добавок использованы средние, или кислые, или двойные, или комплексные, или галогеносодержащие соли бария, хрома, меди, железа.

Недостатком данного решения является введение в состав наполнителя туалетов солей бария, хрома, меди и железа в любых количествах, что сводит на нет сорбционные свойства природных алюмосиликатов по отношению к неорганическим и органическим соединениям.

Известен способ дезактивации от  $^{137}\text{Cs}$  в режиме рециркуляции нейтральной деминерализованной воды с бассейна выдержки топлива на АЭС в Бродуэлле [5, с.3431. Очищаемую воду пропускают вначале через колонну с цеолитом "Decaloi", а затем через ионообменный деминерализатор.

В другом техническом решении [6] через гранулированный синтетический морденит пропустили 16 тыс.колоночных объемов хладагента из бассейна для хранения отработавшего топлива в режиме рециркуляции; в результате было удалено более 95%

радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{110}\text{Cs}$  и Ag. Недостаток способа заключается в низкой селективности сорбента, на что указывает невысокий коэффициент очистки по радиологии (20) при довольно большом фильтроцикле.

5 Известны способы дезактивации с помощью гексацианоферратов водного теплоносителя реактора от радиоцезия [7] и воды бассейна выдержки отработавшего топлива АЭС от  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . По первому способу [8] через стеклянную колонку, загруженную  $1\text{ см}^3$  гексацианоферрата титана, импрегнированного в катионообменную смолу в количестве 23%, пропускали имитат водного  
10 теплоносителя 1-го контура реактора ВВЭР-440 (0,065 моль/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,025 моль/л KOH, 0,002 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) со скоростью 10 м/ч (сорбент был получен по польскому патенту Np-2255191, 1985 г. [8]). К конце фильтроцикла в 25 тыс. колоночных объемов (к.о.) коэффициент очистки по  $^{137}\text{Cs}$  составлял 100, а концентрация гексацианоферрат-  
15 ионов 2 мг/л. По второму способу [8] очистку воды бассейнов выдержки отработавшего топлива от радиоактивных примесей в режиме рециркуляции ведут на фильтре смешанного действия, состоящего из отечественных катионита КУ-26 в H-форме и анионита АВ-17 в OH-форме в соотношении 1:1, 10-20% количества которых из общего объема загрузки 300 л предварительно модифицируют гексацианоферратом  
20 никеля методом импрегнирования. Коэффициент очистки по  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , равный 10, достигается при прохождении соответственно 5000 и 10 к.о. воды, имеющей соледержание 400 мг/л и суммарную бета-активность  $1107\text{ Бк/дм}^3$  (0,27 Ки/л).

Основной недостаток обоих способов [7,8] - применение неорганического сорбента  
25 на радиационно-несгойкой органической основе. что при высокой удельной активности воды ( $1107\text{ Бк/л}$  и выше) существенно снизит ресурс работы фильтра, а особенно при циклическом режиме его работы, когда поглощенная сорбентом активность находится в колонках в течение продолжительного времени (недели и  
30 месяцы). Другой недостаток, как видно из [9] заключается в невысоком ресурсе работы загрузки по долгоживущему  $^{90}\text{Sr}$ , что связано с низкой селективностью сорбента-модификатора.

Известен способ, взятый нами в качестве прототипа, включающий осветление  
35 маломинерализованных слабо радиоактивно-загрязненных вод в емкости-отстойнике, в которую вводят взвесь измельченных отходов производства цеолитов. Затем производят очистку от остатков взвесей на механических фильтрах и ультрафильтрах с возвратом концентрата последних (50-90% потока вод) в емкость-отстойник и доочистку вод на фильтрах с синтетическим натриевым цеолитом. Очищенные воды  
40 подают в промежуточную емкость, а образующийся осадок, содержащий вторичные отходы, заключают в цемент. Данный способ обезвреживания позволяет достичь очистки от бета-нуклидов в 102-103 раза, сократить объем вторичных отходов до 0,2% объема исходных вод и снизить выщелачиваемость радионуклидов из продуктов отверждения до значений не более  $1 \cdot 10^{-3}\text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$ , что позволяет захоранивать их в  
45 простейшие грунтовые могильники [9]. Кроме того, данный способ позволяет проводить непрерывную очистку воды от радионуклидов и токсичных элементов в потоке.

Недостатком способа является невозможность удаления радионуклидов из  
50 засоленных вод.

Сущность заявляемого изобретения заключается в том, что в качестве эффективного сорбента для очистки воды от радионуклидов и токсичных тяжелых элементов предлагается использовать опоки [10].

При изучении адсорбции ряда ионов металлов на них было обнаружено, что в широком диапазоне рН многие катионы прочно адсорбируются, причем в отдельных случаях наблюдается как бы необратимая сорбция. Прочно адсорбируются ионы аммония, калия, рубидия, цезия, железа, кобальта, никеля, марганца (II), хрома (III), цинка, кадмия, свинца, ртути, меди, редкоземельных элементов. Вместе с тем, захватываются при адсорбции из растворов ионы натрия, алюминия, галлия, циркония. Эти ионы могут быть десорбированы не только при подкислении элюирующего раствора, но также и при промывании сорбента водой.

Анализ результатов, полученных при изучении адсорбции катионов, позволил сделать начальное заключение: те ионы, которые содержат вакантные d- или f-орбитали, образуют с опоками прочные адсорбционные комплексы.

Опоки использованы для извлечения из воды различной степени засоленности ионов калия, рубидия, цезия, кальция, стронция и бария. Для этого была изучена адсорбция перечисленных ионов из специально приготовленных растворов, а также из воды природных водоемов и рассолов, заполнивших емкости для хранения газового конденсата и жидких углеводородов, которые были созданы спецметодом по проекту «Вега». Содержание всех рассматриваемых ионов определяли методами пламенной фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Адсорбция в динамическом режиме. В проточную систему загружали 2 кг сорбента - дробленые опоки с диаметром частиц от 20 до 50 мм. Сквозь этот сорбент пропускали воду с скоростью 1 см<sup>3</sup>/с до тех пор, пока содержание изучаемых ионов в вытекающей воде не достигало 10% от содержания этих ионов в воде исходной.

Результаты опытов приведены в табл.1.

		Таблица 1					
		Изменение содержания ионов металлов в водных средах в зависимости от времени. Сорбент-крошка опоки диаметром 20-50мм.					
Источник воды или раствор	Исходное содержание ионов, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание ионов, мг/дм <sup>3</sup> , в зависимости от времени протекания (мин)					
		1	10	60	600	6000	
Раствор, приготовленный растворением солей в дист. воде	Ca <sup>2+</sup> 100	0,01	0,01	0,10	5,00	10,00	
	Sr <sup>2+</sup> 50	0,01	0,01	0,10	0,25	5,00	
	Ba <sup>2+</sup> 10	0,01	0,01	0,10	0,25	5,00	
	K <sup>+</sup> 100	0,01	0,01	0,10	0,25	0,05	
	Rb <sup>+</sup> 20	0,01	0,01	0,10	0,25	0,02	
	Cs <sup>+</sup> 10	0,01	0,01	0,10	0,01	0,02	
Ер. Берекет. 1000 м на Ю-В от Астраханского Газоперерабатывающего Завода	Ca <sup>2+</sup> 20	0,005	0,005	0,01	1,0	2,0	
	Sr <sup>2+</sup> 5	0,001	0,001	0,005	0,01	0,5	
	Ba <sup>2+</sup> -	-	-	-	-	-	
	K <sup>+</sup> 20	0,001	0,001	0,001	0,02	1,0	
	Rb <sup>+</sup> 0,5	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	0,008	
	Cs <sup>+</sup> 0,1	не обн.	не обн.	не обн.	0,001	0,01	
Рассолы из емкостей для хранения углеводородов	Ca <sup>2+</sup> 50	0,01	0,01	0,05	0,5	5,0	
	Sr <sup>2+</sup> 10	0,01	0,01	0,02	0,05	1,0	
	Ba <sup>2+</sup> -	-	-	-	-	-	
	K <sup>+</sup> 250	0,01	0,01	0,01	0,05	0,10	
	Rb <sup>+</sup> 0,5	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	0,008	
	Cs 0,5	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	0,008	

5	*Соль предприятия «АКСОЛЬ». Приготовлен 20%-ный водный раствор	Ca <sup>2+</sup>	20	0,005	0,005	0,01	0,01	5,0
		Sr <sup>2+</sup>	20	0,005	0,005	0,01	0,01	5,0
		Ba <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	-
		K <sup>+</sup>	500	0,01	0,01	0,01	0,01	5,0
		Rb <sup>+</sup>	15	0,001	0,001	0,001	0,1	2,0
		Cs	15	0,001	0,001	0,001	0,1	2,0

\* Предприятие «АКСОЛЬ» использует рассолы для производства поваренной соли из емкостей, предназначенных для хранения углеродов

10 Адсорбция в статическом режиме. На дно трех стальных емкостей (Ст-3) (1×1×0,5) м<sup>3</sup> слоем в 50 мм засыпали крошку опок с диаметром 20-50 мм, речной песок, или подложку специально не создавали. В каждую емкость заливали по 250 дм<sup>3</sup> исследуемой воды и через определенные промежутки времени определяли содержание ионов в этой воде. Результаты опытов приведены в табл.2.

Таблица 2

Очистка воды от ионов металлов в статическом режиме крошкой опок с диаметром частиц от 20 до 50 мм.

Источники воды или раствор	Исходное содержание ионов, мг/дм <sup>3</sup>		Содержание ионов, мг/дм <sup>3</sup> , в зависимости от времени пропускания (сут.)				
			1	10	30	60	300
20 25 Раствор, приготовленный растворением солей в дист. воде	Ca <sup>2+</sup>	100	10,0	0,1	0,01	0,01	0,01
	Sr <sup>2+</sup>	50	10,0	0,1	0,01	0,01	0,01
	Ba <sup>2+</sup>	10	5,0	1,0	0,10	0,05	0,01
	K <sup>+</sup>	100	0,01	0,001	0,001	0,001	0,005
	Rb <sup>+</sup>	20	0,01	0,001	0,001	0,001	0,005
	Cs <sup>+</sup>	10	0,01	0,001	0,001	0,001	0,005
30 ер. Берекет. 1000 м на Ю-В от АГПЗ	Ca <sup>2+</sup>	20	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
	Sr <sup>2+</sup>	5	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
	Ba <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	-
	K <sup>+</sup>	20	0,01	0,001	0,001	0,001	0,002
	Rb <sup>+</sup>	0,5	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002
	Cs <sup>+</sup>	0,1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
35 Рассолы из емкостей для хранения углеводородов	Ca <sup>2+</sup>	50	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Sr <sup>2+</sup>	10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Ba <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	-
	K <sup>+</sup>	250	0,01	0,001	0,001	0,001	0,005
	Rb <sup>+</sup>	0,5	0,005	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
	Cs <sup>+</sup>	0,5	0,005	<0,001	<0,001	0,001	<0,001
40 *Соль предприятия «АКСОЛЬ». Приготовлен 20%-ный водный раствор	Ca <sup>2+</sup>	20	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Sr <sup>2+</sup>	20	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Ba <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	-
	K <sup>+</sup>	500	0,01	0,005	0,001	0,001	0,005
	Rb <sup>+</sup>	15	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
	Cs <sup>+</sup>	15	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002

45 Как видно из результатов, приведенных в табл.1 и 2, крупка из опок может быть эффективно использована для очистки воды от ионов кальция, стронция, бария, калия, рубидия и цезия.

50 В случае, если водоем содержит значительное количество названных элементов, то наилучшим вариантом является покрытие дна этого водоема слоем раздробленных опок, при этом через какое-то определенное время концентрация в воде данных элементов резко уменьшится. Сами элементы не десорбируются (табл.2) длительное

время.

Источники:

1. Москвин Л.Н. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. [Текст] / Л.Н. Москвин, М.Ф. Гумеров, А.А. Ефимов // М., Энергоатомиздат, 1989.
2. El-Korashy S.A. "Synthetic Crystalline Calcium Silicate Hydrate (I): Cation Exchange and Caesium Selectivity", Monatshefte fur Chemie, 2002, v.133, pp.333-343.
3. Патент РФ №2189650, МПК G21F 09/12 от 20.09.06.
4. Патент 2153252 Российская Федерация, МПК A01K 23/00, A01K 1/015. Опаловый наполнитель туалетов [Текст] / О.Н. Хмыз, Н.М., Еремочкина, Л.Ф. Сиромеха.: заявитель и патентообладатель О.Н. Хмыз, - №99101041/13; заяв. 18.01.1999; опуб. 27.07.2000, стр.2.
5. Kourim V. Vojtech O. Methods of fission product separation from liquid radioactive wastes // Atomic Energy Rev. - 1974. - Vol.12, N 2. P.215-273.
6. Berak L. Uher E. Marhol M. Sorbents for the purification of low- and medium level radioactive waters. Atomic Energy Rev. 1975. - Vol.13, N 2. - P.325-366.
7. Franta P. Vanura P. Tomic L. et al. Poloprovozni overeni technologie cisteni chladiva, bazenu skladovani vyhoreleho palivajaderne elektrarny VI sorpei na syntetickeni mordenitu // Jad. energ. - 1987. - T.33, N 12. - С.453-458 (Цит. по РЖХим, 1988, 9И447).
8. А.с. СССР N 1679745 (гриф "ДСП"), кл. C02F 1/42, заявл. 23.07.87.
9. Алыков Н.Н. Опоки Астраханской области [Текст] / Н.Н. Алыков, Н.М. Алыков, Т.В. Алыкова, Н.И. Воронин. Монография. - Астрахань; Изд. Дом «АГУ», 2005. - 144 с.
10. Патент 2370312 Российская Федерация, МПК B01J 20/16, B01F 1/29. Способ получения природного сорбента для очистки воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения [Текст] / Н.М. Алыков, Е.Н. Алыков, Н.И. Яворский, Т.В. Алыкова: заяв. 10.08.2007; опуб. 10.20.2009, бюл. №29.

#### Формула изобретения

Сорбент для удаления радионуклидов из воды для удаления из воды устойчивых изотопов калия, цезия, кальция, стронция, бария, а также их радионуклидов, предлагается сорбент, отличающийся тем, что в качестве сорбента используется крошка опок диаметром от 20 до 50 мм.