



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210727

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 31 01 80
(21) (PV 663-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 08 83

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/30

(75)

Autor vynálezu

BERÁK LUBOMÍR RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby selektivního sorbentu rádia k dekontaminaci vodných roztoků

Podstatou vynálezu je postup, při kterém se na výchozí stmelenou vhodnou substanci (prekursor), obsahující gelotvorné pojivo, např. SiO_2 , a práškové sloučeniny obsahující síranovou skupinu, např. síran vápenatý, působí vodným roztokem barnaté soli, např. chloridu barnatého, s případnou příměsí jiné soli, např. chloridu vápenatého, až se alespoň 10 % v surovině obsažených síranů přemění na síran barnatý. Prekursor se získá smísením gelotvorného pojiva, např. koloidního roztoku SiO_2 , a práškových bezvodých nebo hydrátovaných forem sloučenin obsahujících síranovou skupinu, vzniklá směs se vhodně vytvaruje a vytvrdí sušením.

Vynález se týká způsobu výroby selektivního sorbentu vhodného zejména k dekontaminaci vodných roztoků obsahujících rádium, rádiobaryum nebo rádiostroncium, zejména koncentrovaných roztoků solí.

Technickou činností v rámci mírového využívání jaderné energie mohou vznikat závažné ekologické problémy. Např. těžbu radioaktivních surovin někdy provázejí veliké objemy přírodních vod, obsahující ^{226}Ra v množství, jež kategoricky požaduje uskutečnit čistící operaci před vypuštěním vod do vodoteče. Tyto vody se např. dekontaminují pomocí speciálních katexových filtrů a použité katexy se periodicky regenerují elucí roztoky koncentrovaných solí. Vzniklé eluáty obsahují pak rádium v koncentraci o několik řádů vyšší než v původní přírodní vodě, a proto je nutno přiměřeně je dekontaminovat. Bylo by výhodné přitom je dekontaminovat propouštěním přes sorpčně-filtrační lože plněná minerálními rádium-selektivními sorbenty. Není však snadné připravit sorbenty s takovou selektivní účinností. Takové sorbenty by totiž musely být schopny snížit vstupní koncentraci ^{226}Ra na jednu setinu, popřípadě méně, průchodem ložem při době styku jen asi desítky sekund.

Koncentrační faktor, tj. poměr objemu dekontaminovaného eluátu k objemu použitého sorbentu, by musel být řádově tisíce. Zároveň by takové sorbenty musely být snadno získatelné a ekonomicky přijatelné. Musely by být netoxické a usnadňovat řešení koncové operace, tj. způsob naložení s vysyceným sorbentem. Dekontaminovat takové roztoky od rádia jsou schopny pouze sorbenty odvozené od aktivovaného síranu barnatého a od kyslíkatých sloučenin více-mocného manganu, pokud je jejich syntéza správně vedena. Sorbenty první skupiny jsou zvláště vhodné pro roztoky CaCl_2 , jejichž koncentrace je vyšší než 0,5 M.

Ze sorbentů první skupiny existují tyto informace v literatuře:

sorbent podle čs. pat. 102 881; získává se působením roztoku barnaté soli na rozdrčený síran vápenatý, např. ve formě zatvrdlého sádrového kamene, až se na vnitřním nebo vnějším povrchu vytvoří vrstvička krystalitu BaSO_4 ; sorbent je velmi účinný, ale somaticky méně vhodný k aplikaci v průmyslových sorpčních kolonách pro relativně nízkou pevnost produktu;

sorbent podle Collection 1965, 30, 1 490; získává se srážením směsných roztoků barnatých a vápenatých solí nadbytečným roztokem síranu sodného; tento sorbent je sorpčně velmi účinný, avšak jeho příprava se neobejde bez pracných nebo objemových operací, jako je srážení roztoků, filtrace jemných sraženin a jejich promývání; sorbent po dlouhém skladování může vykazovat sníženou sorpční účinnost;

sorbent podle čs. pat. 110 625 a podle Collection 1966, 31, 881; získává se žínáním (sintrací) směsi síranů barnatého a vápenatého nad teplotu 1 000 °C, kde oba sírany jsou isomorfní, pak rychlým ochlazením se topotakticky získaný směsný krystalit převede do oblasti normálních teplot, kde neomezená mísitelnost těchto síranů (isomorfismus) neexistuje; tím se získá vysoce reaktivní nestabilní struktura $[\text{Ba}(\text{Ca})\text{SO}_4]$, jež váže ve vodných roztocích ionty, jejichž sírany jsou s BaSO_4 isomorfní již za běžné teploty, tj. Ra^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; produkt je velmi účinným sorbentem, ale především je vhodný k teoretické studii anomálních směsných stavů;

sorbent podle Z. Phys. Chem. N. F., 1959, 22, 278; získává se působením roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ na silikagel a vzniklý ortosilikát barya se přemění pomocí kyseliny sírové na BaSO_4 , deponovaný na silikagelu; produkt je somaticky málo vhodný pro kolony a sorpčně méně účinný ve srovnání se sorbentem podle vynálezu.

Co bylo řečeno o sorbentu podle Collection 1965, platí i pro jeho různě tmelené a granulované varianty, jako varianta podle Radiochimie 1973, 15 (5), 654, 659, 662, vyzkoušená též v Ústavu jaderného výzkumu, Řež (pojení solem SiO_2), varianta podle aut. osvědčení č. 158 372 (pojení želatinou nebo agar-agarem, určená pro lékařské účely), varianta podle aut. osv. č. 181 605 (pojení gelotvornými substancemi odvozenými od polyakrylonitrilu).

Vynález se týká způsobu výroby selektivního sorbentu rádia k dekontaminaci vodných roztoků, zejména roztoků obsahujících Ca^{2+} v koncentracích vyšších než 0,5 M. Podstatou výroby je postup, při kterém se na výchozí stmelenu vhodnou substancí (prekursor), obsahující gelotvorné pojivo, např. SiO_2 a práškové sloučeniny obsahující síranovou skupinu, např. síran vápenatý, působí vodným roztokem barnaté soli, např. chloridu barnatého, s případnou příměsí jiné soli, např. chloridu vápenatého, až se alespoň 10 % v surovině obsažených síranů přemění na síran barnatý. Prekursor se získá smísením gelotvorného pojiva, např. koloidního roztoku kyseliny křemičité a práškových bezvodých nebo hydratovaných forem sloučenin obsahujících síranovou skupinu, např. síranu vápenatého, vzniklá směs se vhodně vytvaruje a vytvrdí sušením.

Výhody sorbentu podle vynálezu tkví v tom, že vyššího účinku se dosahuje jednodušším způsobem. Sorbent podle vynálezu je sorpčně účinnější, snadněji vyrobitelný a aplikačně zcela mimořádně pružný. Vykazuje dobrou mechanickou stálost, je výtečně propustný pro vodné roztoky jakékoliv koncentrace, což zajišťuje stejnoměrný průtok kapaliny ložem granulátu. V koncentrovaných i zředěných roztocích vápenatých solí má vynikající sorpční účinnost na rádium, takže hojně splňuje požadavky citované výše. Využívá sorbentu v nascentním stavu, tedy sorpčně maximálně účinného. Nemůže dojít ke snížení sorpční účinnosti stárnutím při skladování, neboť se připravuje vždy těsně před použitím ve vlastním sorpčním kontaktu pouhým přelitím prekursoru konvertujícím roztokem (aktivátor). Není zatěžován zápornými vlastnostmi nascentních stavů, jako je obtížné oddělování pevné fáze od kapalné.

Vysoký stupeň disperse nebrání dobré propustnosti lože, protože jemné krystalicity sorpčně účinné substance jsou prostorově pevně zakotveny. Jenom při postupu podle vynálezu, při němž se stmeluje výchozí látka (prekursor), a nikoliv sorpčně účinná substance, lze bezpečně zabránit, aby použitý tmel a proces pojení záporně neovlivnily sorpční vlastnosti sorbentu.

Způsob podle vynálezu využívá pouze levné a všude snadno dostupné látky, jež všechny jsou vyráběny v tuzemsku. Obejde se bez přípravy objemných roztoků, bez procesů srážení, filtrace a promývání nepropustných sraženin, popřípadě i bez jakékoliv granulace a síťování. Provedeme-li konversi síranu vápenatého roztokem chloridu barnatého, bude prostor mezi zrny produktu vyplněn koncentrovaným roztokem chloridu vápenatého. Když pak tímto sorbentem budeme detoxikovat, např. 1 M roztok CaCl_2 , nedojde při průtoku vůbec k žádnému ředění, takže detoxikovaný roztok může být ihned recyklován. To snižuje ztráty, omezuje operace úpravy koncentrace a umožňuje těsné uzavření recyklačního okruhu. Umožňuje proces m. j. i radiochemicky bezpečnější.

Postup podle vynálezu tedy využívá konverse, např. síranu vápenatého roztokem chloridu barnatého na síran barnatý, využitý již v čs. pat. 102 881, a zároveň gelotvorného pojení minerální složky, využitý již v aut. osv. č. 158 372. Avšak postup podle vynálezu se od těchto dvou postupů zásadně liší tím, že gelotvorným pojivem stmeluje jemné minerální krystalicity látky ke konversi určené (prekursor), nikoliv již hotové krystalicity sorbentu. Aktivující konverse se tedy provádí na vysoce dispergovaných a prostorově pevně zakotvených krystalitech podložky, jež se konversí přemění na sorpčně-aktivní produkt, aniž se způsob zakotvení změní. Pojení je zde právě proto tak účinné, že je jím poutána síranová část pojené složky a ta je společná prekursoru i produktu. V důsledku toho dojde při konversi k pouhé výměně kationtů, na Ca^{2+} z prekursoru za Ba^{2+} z roztoku.

Výhody sorbentu podle vynálezu jsou zřejmé z následujících příkladů, které objasňují podstatu vynálezu, aniž ho jakýmkoliv způsobem omezují.

P ř í k l a d 1

(příprava pojené a granulované suroviny - prekursoru; poloprovozní měřítko)

V nožovém mixeru se po 2 minuty homogenizují na hustou kaši v udaném pořadí vnášené složky: 1,0 l roztoku SiO_2 (roztok SiO_2 má hustotu 1,2 a obsahuje 30 % hmot. SiO_2 , zbytek je voda), 0,04 l vody, 1,43 kg práškového dihydrátu síranu vápenatého. Kašovitá suspenze se suší po 20 hodin při 100 °C ve vrstvách silných méně než 1 cm, pak se drtí a sítuje. Sítová frakce 0,2-0,4 mm tvoří asi 24 % hmot. výtěžku, anebo se bere propad sítím okatosti 1,0 mm, jež obsahuje asi 30 % částic pod 0,2 mm. Produkt se skládá hmotnostně z 80 % hemihydrátu síranu vápenatého a 20 % amorfni modifikace SiO_2 (gelový tmel).

P ř í k l a d 2

(příprava pojené a granulované suroviny - prekursoru strouháním ve vhodné fázi plasticity)

500 g dihydrátu síranu vápenatého se vsype do 350 cm³ roztoku SiO_2 (stejného jako v př. 1) v polyethenovém sáčku a promísí hnětením po dobu 7 minut (směs složek ztekutí vloženou mechanickou prací); polyethenový sáček se rozřízne a promísená hmota se rovnoměrně rozprostře na vrstvu asi 1 cm silnou a ponechá reagovat při laboratorní teplotě a běžné vlhkosti po dobu 17 hodin. Po této době je hmota ve vhodné fázi plasticity a snadno se granuluje strouháním běžným struhadlem okatosti 2 mm. Produkt se suší 18 hodin při 45 °C; 96 % hmot. tvoří granulát velikosti od 0,2 do 2 mm, 4 % tvoří částice pod 0,2 mm, prachové částice však neexistují.

P ř í k l a d 3

(sorpční aktivace pojené a granulované suroviny - prekursoru konverzí na BaSO_4)

Prekursor získaný podle příkladu 1 (frakce 0,2-0,4 mm) byla použita ke konverzi. Do nasyceného roztoku BaCl_2 (1,6 M), získaného rozpuštěním 14,3 mmol dihydrátu chloridu barnatého v 7 cm³ vody, se vsypou 3,0 g prekursoru. Za občasného míchání se nechá reagovat 75 minut, pak se dvakrát dekantuje vodou a ihned plní do sorpční kolony k použití jako selektivní sorbent.

P ř í k l a d 4

(příklad použití aktivovaného produktu, tj. konvertovaného prekursoru, k detoxikaci 1,0 M roztoku CaCl_2 od rádia-226)

Nascentní produkt konverse, získaný podle příkladu 3, se naplaví do skleněné laboratorní kolony, až vytvoří sorpční lože vysoké 9,2 cm, objemu 2,07 cm³; pomocí peristaltického čerpadla byl tímto ložem propouštěn ve směru tíže 1,0 M roztok CaCl_2 , obsahující ²²⁶Ra, přičemž rychlost filtrace v čele lože byla 5,2 m/h. Prostorové zatížení lože činilo 56 h⁻¹. Pokus byl provozován nepřetržitě po 41 hodin a proteklo 4,8 l roztoku, což se rovná 2 300 objemům lože sorbentu. Obsah rádia ve výstupu byl vždy daleko menší než 1 % vstupní hodnoty. Podle teoretického rozboru experimentu je pravděpodobný průnik (1 % vstupní hodnoty) rádia dosažitelný až po průtoku eluátu rovného 4 000 objemům lože sorbentu.

P ř í k l a d 5

(použití konvertovaného prekursoru podle příkladu 3 k detoxikaci nízko-solné vody od rádia)

Realistická "důlní voda" obsahující Ca^{2+} v koncentraci 0,0013 M, se propouští ložem konvertovaného sorbentu při vysoké filtrační rychlosti, takže doba styku sorbentu a roztoku je 1 sekunda. Průniku rádia (10 % vstupní hodnoty) se dosáhne až po průchodu vody rovné 75 000 objemům lože sorbentu. Voda byla před vstupem do lože zbavena mechanických rmutů důkladným usazením.

Možnost využití sorbentu připraveného postupem podle vynálezu je zřejmá z příkladů 4 a 5. Vynález by došel uplatnění všude tam, kde je potřebné dekontaminovat vody, jakékoliv solnosti, zamořené biotoxickým ^{226}Ra . Sorbent lze aplikovat v granulované formě jako náplň sorpčně filtračních loží. Vhodným tvarováním prekursoru lze uvedený sorbent použít v jakémkoliv tvaru, formě nebo druhu sorpčního kontaktoru, tedy i podle současných měřítek zcela nekonvenčního. V tom případě je mimořádně cenné, že se obejdeme zcela bez granulace prekursoru a vhodně tvarovaný prekursor přímo konvertujeme. V tom případě se plně uplatní veliká pružnost způsobu výroby sorbentu podle vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby selektivního sorbentu rádia k dekontaminaci vodných roztoků, vyznačený tím, že na stmelenu surovinu, jež se získá smísením gelotvorného pojiva, např. solu SiO_2 , a práškových bezvodých nebo hydratovaných forem sloučenin obsahujících síranovou skupinu, např. síranu vápenatého, se působí vodným roztokem barnaté soli, např. chloridu barnatého, s případnou příměsí jiné soli, např. chloridu vápenatého, až se alespoň 10 % síranových skupin obsažených v surovině přemění na síran barnatý.