

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234820**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417953**

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2016**

(51) Int.Cl.

G21F 9/06 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

(54) **Sposób witrifikacji zużytych sorbentów z wbudowanymi w ich strukturę
wysokoaktywnymi pierwiastkami metodą zol-żel**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.01.2018 BUP 02/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAŁGORZATA SIWEK, Pilawa, PL
DAGMARA CHMIELEWSKA-ŚMIETANKO,
Czosnów, PL
PATRYK WOJTOWICZ, Warszawa, PL
WIESŁAWA ŁADA, Warszawa, PL**

PL 234820 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zeszkliwiania zużytych sorbentów z wbudowanymi w ich strukturę wysokoaktywnymi pierwiastkami (high-level) dalej zwanymi HL, metodą zol-żel, który przeprowadza się w celu unieszkodliwienia na trwałe odpadów radioaktywnych przed składowaniem w bunkrze.

W wyniku intensywnego rozwoju gospodarczego w drugiej połowie XX wieku zapotrzebowanie na energię elektryczną na świecie uległo znacznemu zwielokrotnieniu. Wobec wyczerpalności i wzrostu cen paliw kopalnianych, obserwuje się wzmożone zainteresowanie energetyką jądrową. Elektrownie takie nie powodują zanieczyszczenia nieba, gleby i wody, a także wolne są od emisji toksycznych związków do atmosfery. Dodatkowo cechują się niskimi kosztami eksploatacyjnymi i bezpieczeństwem pracy (AREVA, 2008, *All about nuclear energy from Atom to Zirconium*, AREVA, Paris).

W naszym kraju jest realizowany Program Polskiej Energetyki Jądrowej. Celem tego projektu jest budowa i uruchomienie dwóch bloków energetycznych o mocy 1500 MW_e każdy. Obecny rozwój technologii jądrowych wskazuje na to, że będą to ciśnieniowe reaktory lekkowodne generacji III+. Ważnym zagadnieniem dotyczącym eksploatacji takich reaktorów jest oczyszczanie wody chłodzącej z promieniotwórczego izotopu cezu Cs¹³⁷.

Czas połowicznego rozpadu Cs¹³⁷ wynosi 30,018 lat. Jest bardzo reaktywny i ma dobrą rozpuszczalność w wodzie. Może zostać pochłonięty przez organizm ludzki, gdzie wbudowuje się w układ mięśniowy i nerwowy, powodując choroby układu odpornościowego, płuc, a także raka (John M. *Radioactive Cesium Spill Cooks Europe*, Earth Island Journal zima/wiosna 1998–1999).

Usuwanie cezu dotyczy zarówno obiegu pierwotnego reaktora, jak i obiegów wodnych w istniejących w każdej elektrowni jądrowej zbiorników do wstępnego przechowywania i schładzania paliwa wypalonego, albowiem woda chłodząca krążąca w obiegu pierwotnym reaktora oraz w basenach do wstępnego przechowywania paliwa wypalonego skażona jest wysoce promieniotwórczymi nuklidami stanowiącymi produkty reakcji zachodzących we wnętrzu reaktora. Istnieją różne metody oczyszczania tak skażonego chłodziwa. Wykorzystywać można ekstrakcję polegającą na wyizolowaniu poszczególnych pierwiastków z mieszaniny, najczęściej drogą dyfuzji do cieczy lepiej rozpuszczającej dany związek chemiczny. Inną metodą jest wytrącanie, w wyniku którego na drodze reakcji chemicznej wytwarza się nierozpuszczalny osad zawierający szkodliwy składnik. (K. Rzymkowski, *Water purification as part of Fukushima power plant breakdown associated nuclear waste removal proces*, Postępy Techniki Jądrowej, styczeń 2015). Jednakże skażoną wodę oczyszcza się przede wszystkim poprzez zastosowanie odpowiedniego rodzaju sorbentów i wymianie jonowej. Polega ona na wymianie ekwiwalentnej ilości ruchliwych jonów tego samego znaku między jonitami, a roztworem otaczającym, co gwarantuje zachowanie elektroobojętności. W technice sorpcyjnej sorbent (jonit) stanowi fazę stałą, jest nierozpuszczalny w wodzie oraz zawiera w swej masie grupy jonowe zdolne do wymiany jonów. Instalacje wymiany jonowej łączone są często z systemami filtracji membranowej, gdzie membrana przepuszczająca cząstki wody może być jednocześnie jonitem. Po wykorzystaniu sorbent stanowi odpad kierowany do składowania. Przed wysyłką na składowisko odpadów promieniotwórczych, odpady muszą zostać odpowiednio zestalone,

Znane są różne metody zestalania zużytych jonitów. Każdy z tych procesów nastawiony jest na ogrzewanie w wysokiej temperaturze, co prowadzi do otrzymania ciała stałego poprzez usunięcie związków lotnych, jednakże generują się przy tym duże nakłady energetyczne. Odpady można wyparzać bezpośrednio w pojemnikach, które stanowią zbiornik ostateczny, a także ogrzewać podczas rozpylania w dyszach czy też wstrzykiwania w złoża fluidalne (Blasewitz A. G. Mendel J E., Schneider K.J., Thompson R.J., *Interim Status Report on the Waste Solidification Demonstration Program*, USAEC Report BNWL – 1083, Battelle-Northwest, 1969). W ostatnich latach jednak zwiększone zainteresowanie budzi metoda zestalania odpadów radioaktywnych poprzez ich zeszkliwianie. Proces polega na przygotowaniu matrycy najczęściej z kwarcowych proszków szklarskich. Po wysyceniu matrycy roztworem zawierającym aktywne pierwiastki następuje klasyczna obróbka szkła w temperaturze rzędu 2000°C (Borowski G., Ocena przydatności zeszkliwiania osadów ściekowych do ich zagospodarowania, Instytut Ochrony Środowiska, 2012).

Powszechnie wiadome jest, iż celem obniżenia obróbki termicznej procesu formowania szkielestosuje się metodę zol-żel. Proces ten jest metodą syntezy materiałów wykorzystującą przemianę zolu w żel, która może być stosowana do wytwarzania materiałów o różnych kształtach takich jak struktury porowate, cienkie włókna, gęste proszki i cienkie filmy (Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990).

Znany jest sposób realizacji wytworzenia matryc szkieł kwarcowych do sorpcji odpadów promieniotwórczych metodą zol-żel. W procesie tym konieczne jest zastosowanie kwasu solnego bądź też amoniaku jako katalizatorów (T. Woignier, J. Reynes, J. Phalippou, L. Dussossoy, *Nuclear waste storage in gel – derived materials* J. Sol-Gel Sci. Tech. 2000, 19 (833); T. Woignier, J. Reynes, J. Phalippou, L. Dussossoy, *Sintered silica aerogel: a host matrix for long life nuclear wastes*, J. Non-Crystalline Solids 1998, 225(353)).

Natomiast w dostępnej literaturze nie znaleziono informacji o wbudowywaniu zużytych sorbentów w strukturę szkła krzemionkowego podczas jego bezpośredniej syntezy.

Znany jest sposób otrzymywania wielu związków chemicznych oryginalnym wariantem metody zol-żel. Metoda ta znana jest jako CSGP, czyli Kompleksowy Proces Zol-Żel (patent polski (ICHTJ) PL – 172618), gdzie jako katalizator stosowany jest kwas askorbinowy (ASC), co jest dużo mniej problematyczne niż zastosowanie kwasu solnego lub amoniaku.

Proces ten znalazł zastosowanie w wielu syntezach, m.in. do otrzymywania związków tlenkowych czy tlenków (np. tlenku wolframu i wolframianów; nadprzewodników wysokotemperaturowych; materiałów katodowych do baterii litowych (układy Li-Co-Ni-O); dwutlenku tytanu, tytanianów Li, Ba, Sr; materiałów bioceramicznych). Otrzymane wyniki opisane zostały w udzielonych patentach (PL 172618 – Sposób wytwarzania nadprzewodników wysokotemperaturowych; PL 198039 – Sposób otrzymywania dwutlenku tytanu oraz tytanianów litu i baru z czterochlorku tytanu; PL 180602 – Sposób otrzymywania warstw fosforanów wapnia, w szczególności hydroksyapatytu).

Znane jest zastosowanie CSGP do otrzymywania szkieł metodą zol – żel z jednoczesnym wbudowaniem w matrycę weryfikacyjną pierwiastków metali (PL 217122 – Sposób unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych w szklach krzemionkowych). Z zastosowaniem metody zol – żel podczas syntezy szkła krzemionkowego zamknięte w szkłe zostały takie pierwiastki jak stront, kobalt czy cez.

Proces CSGP nigdy nie był stosowany do zeszkliwania zużytych sorbentów, a w szczególności sorbentów zawierających w swojej strukturze osadzone wysokoaktywne pierwiastki HL

Sposób wityfikacji zużytych sorbentów z wbudowanymi w ich strukturę wysokoaktywnymi pierwiastkami, z zastosowaniem metody zol-żel, według wynalazku polega na tym, że do roztworu TEOS-u dodaje się kwas organiczny, korzystnie kwas askorbinowy, a po godzinie mieszania w temperaturze 40°C–80°C, korzystnie 70°C, do próbki dodaje się sorbent z osadzonym podczas sorpcji cezem i miesza kolejną godzinę. Następnie dodaje się azotan metalu alkalicznego, sól lub potas obniżającego temperaturę zeszklenia, korzystnie azotanu sodu i miesza przez następne 60 minut w tej samej temperaturze. Otrzymaną masę odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C–80°C, korzystnie 70°C, a następnie suszy przez co najmniej kilkanaście godzin, korzystnie 24 h, w temperaturze 140°C. Następnie próbkę poddaje się obróbce termicznej w 900°C. Otrzymany produkt końcowy w temperaturze 900°C jest szkłem krzemionkowym z wbudowanym trwale w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem.

Eksperymenty udowodniły, że proces CSGP może być z powodzeniem stosowany do wityfikacji zużytych sorbentów z osadzonymi w ich strukturze szkodliwymi pierwiastkami znajdującymi się w odpadach promieniotwórczych. Badania otrzymanego materiału za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały jednorodność i trwałość tak otrzymanej struktury amorficznej odznaczającej się silnym umocowaniem sorbentu z radionuklidem w strukturze.

Sposób według wynalazku, polega na tym, że dla układu sorbent SiO_2 : MeO, korzystnie jako metal obniżający temperaturę zeszklenia (Me) wykorzystuje się sól.

Sposób według wynalazku, korzystnie polega na tym, że stosuje się stosunek masowy sorbentu : SiO_2 : MeO jak (5–40) : (60–90) : 5
korzystnie 30 : 65 : 5.

Sposób według wynalazku, polega na tym, że stosuje się stosunek masowy TEOS : H_2O (wody) : ASC (katalizatora) jak 0.1–0.5 : kwasu 0.6–1 : 0.003–0.007, korzystnie 0.33 : 0.8 : 0.005.

Sposób według wynalazku, polega na tym, że dla układu sorbent : SiO_2 : MeO dodaje się kwas askorbinowy.

Niepodważalną zaletą sposobu według wynalazku jest zastosowanie metody CSGP (kwasu askorbinowego jako katalizatora), ponieważ pozwala ona na otrzymanie szkła krzemionkowego z trwale wbudowanym w jego strukturę użytym sorbentem wysyconym radioaktywnym pierwiastkiem lub sumą pierwiastków typu HL np. Cs, Sr, Co, co więcej dzięki metodzie zol-żel oraz dodatkowemu wbudowaniu w strukturę szkła sodu uzyskano obniżenie temperatury zeszklenia do 900°C, co znacznie upraszcza i skraca cykl procesowy (obniżenie ciśnienia i temperatury do 70°C). Wymienione zalety

wiążą się bezpośrednio z o wiele mniejszymi nakładami energetycznymi niezbędnymi do unieszkodliwienia odpadu i co najważniejsze pozwalają trwale związać zużyty sorbent w szklanej matrycy weryfikacyjnej, a w szczególności w szkłe krzemionkowym.

Wszystkie doświadczenia prowadzone były z surogatem izotopu Cs^{137} osadzonym na sorbencie jako układ modelowy.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady.

Przykład I. Zmieszano 17,5 ml tetraetoksylanu (TEOS-u) z 0,25g kwasu askorbinowego (ASC), jako katalizatora oraz 80 ml wody destylowanej i mieszano intensywnie w 50°C na mieszadłe magnetycznym. Następnie dodano 0,25 g sorbentu z osadzonym cezem i mieszano w identycznych warunkach przez godzinę, po czym dodano 0,685 g azotanu sodu i mieszano w identycznych warunkach przez kolejną godzinę. Otrzymany żel odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu termostатовanej kolby obrotowego urządzenia wyparnego umieszczonego w 70-stopniowej [°C] łaźni wodnej, a następnie suszono w 140°C przez 24 h. Następnie próbkę poddano obróbce termicznej obejmującej godzinny etap dogrzewania do 900°C, godzinne ogrzewanie w 900°C, a następnie kilkunastogodzinne chłodzenie do 40°C. Otrzymany produkt końcowy w temperaturze 900°C był szkłem krzemionkowym z na trwale wbudowanym w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem.

Produkt poddano analizie termogravimetrycznej wyznaczając w ten sposób temperaturę zeszklenia. Właściwości, strukturę oraz skład otrzymanego produktu analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz fluorescencji rentgenowskiej (XRF).

Przykład II. Zmieszano 35ml tetraetoksylanu (TEOS-u) z 0,5 g kwasu askorbinowego (ASC), jako katalizatora oraz 80 ml wody destylowanej i mieszano intensywnie w 70°C na mieszadłe magnetycznym. Następnie dodano 0,5 g sorbentu z osadzonym cezem i mieszano w identycznych warunkach przez godzinę, po czym dodano 1,37 g azotanu sodu i mieszano w identycznych warunkach przez kolejną godzinę. Otrzymany żel odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu termostатовanej kolby obrotowego urządzenia wyparnego umieszczonego w 70-stopniowej [°C] łaźni wodnej, a następnie suszono w 140°C przez 24 h. Następnie próbkę poddano obróbce termicznej obejmującej godzinny etap dogrzewania do 900°C, godzinne ogrzewanie w 900°C, a następnie kilkunastogodzinne chłodzenie do 40°C. Otrzymany produkt końcowy w temperaturze 900°C był szkłem krzemionkowym z na trwale wbudowanym w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem. Analizę termogravimetryczną oraz analizę właściwości, składu oraz struktury produktu prowadzono jak w przykładzie I.

Przykład III. Zmieszano 35ml tetraetoksylanu (TEOS-u) z 0,5g kwasu askorbinowego (ASC), jako katalizatora oraz 80 ml wody destylowanej i mieszano intensywnie w 50°C na mieszadłe magnetycznym. Następnie dodano 3 g sorbentu z osadzonym cezem i mieszano w identycznych warunkach przez godzinę, po czym dodano 1,37 g azotanu sodu i mieszano w identycznych warunkach przez kolejną godzinę. Otrzymany żel odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu termostатовanej kolby obrotowego urządzenia wyparnego umieszczonego w 70-stopniowej [°C] łaźni wodnej, a następnie suszono w 140°C przez 24 h. Następnie próbkę poddano obróbce termicznej obejmującej godzinny etap dogrzewania do 900°C, godzinne ogrzewanie w 900°C, a następnie kilkunastogodzinne chłodzenie do 40°C. Otrzymany produkt końcowy w temperaturze 900°C był szkłem krzemionkowym z na trwale wbudowanym w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem. Analizę termogravimetryczną oraz analizę właściwości, składu oraz struktury produktu prowadzono jak wyżej.

Przykład IV. Zmieszano 17,5 ml tetraetoksylanu (TEOS-u) z 0,25 g kwasu askorbinowego (ASC), jako katalizatora oraz 40 ml wody destylowanej i mieszano intensywnie w 70°C na mieszadłe magnetycznym. Następnie dodano 1,5 g sorbentu z osadzonym cezem i mieszano w identycznych warunkach przez godzinę, po czym dodano 0,685 g azotanu sodu i mieszano w identycznych warunkach przez kolejną godzinę. Otrzymany żel odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu termostатовanej kolby obrotowego urządzenia wyparnego umieszczonego w 70-stopniowej [°C] łaźni wodnej, a następnie suszono w 140°C przez 24 h. Otrzymany produkt poddano obróbce termicznej obejmującej godzinny etap dogrzewania do 900°C, godzinne ogrzewanie w 900°C, a następnie kilkunastogodzinne chłodzenie do 40°C. Otrzymany produkt końcowy w temperaturze 900°C był szkłem krzemionkowym z na trwale wbudowanym w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem. Analizę termogravimetryczną oraz analizę właściwości, składu oraz struktury produktu prowadzono jak wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób witrifikacji zużytych sorbentów z wbudowanymi w ich strukturę wysokoaktywnymi pierwiastkami, zwłaszcza cezem, z zastosowaniem metody zol-żel, **znamienny tym**, że do roztworu TEOS-u dodaje się kwas askorbinowy, a po godzinie mieszania w temperaturze 40°C–80°C, korzystnie 70°C, do próbki dodaje się sorbent z osadzonym podczas sorpcji cezem i miesza kolejną godzinę, następnie dodaje się azotan metalu alkalicznego, sodu lub potasu obniżającego temperaturę zeszklenia, korzystnie azotanu sodu i miesza przez następne 60 minut w tej samej temperaturze, a otrzymaną masę odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C–80°C, korzystnie 70°C, i następnie suszy przez co najmniej kilkanaście godzin, korzystnie do 24h, w temperaturze 140°C, następnie próbkę poddaje się obróbce termicznej w 900°C, do otrzymania produktu końcowego, stanowiącego szkło krzemionkowe z wbudowanym trwale w jego strukturę sorbentem wysyconym cezem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla układu sorbent : SiO₂ : MeO, korzystnie jako metal alkaliczny obniżający temperaturę zeszklenia (Me) stosuje się sól.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stosunek masowy sorbentu : SiO₂ : MeO jak 5–40 : 60 : 90 : 5, korzystnie 30 : 65 : 5.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stosunek masowy TEOS : H₂O (wody) : ASC (katalizatora) jak 0.1–0.5 : 0.6–1 : 0.003–0.007, korzystnie 0.33 : 0.8 : 0.005.