



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21), (22) Заявка: **2006107769/06**, **13.03.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**13.03.2006**

(43) Дата публикации заявки: **27.09.2007**

(45) Опубликовано: **27.07.2008**

Опубликовано на CD-ROM:  
**MIMOSA RBI 2008/21D** **RBI200821D**

(15) Информация о коррекции:  
**Версия коррекции № 1 (W1 C2)**

(48) Коррекция опубликована:  
**27.09.2008** Бюл. № **27/2008**

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **RU 2113024 C1**, **10.06.1998**. **RU 2212068**  
**C2**, **10.09.2003**. **GB 1358139 A**, **26.06.1974**. **UA**  
**77686 A**, **15.09.2005**.

Адрес для переписки:  
**456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул.**  
**Васильева, 13, а/я 245, ФГУП РЯЦ-ВНИИТФ,**  
**отдел интеллектуальной собственности, Г.В.**  
**Бакалову**

(72) Автор(ы):

**Аврорин Евгений Николаевич (RU),**  
**Бамбуров Виталий Григорьевич (RU),**  
**Барышева Нина Михайловна (RU),**  
**Михайлов Геннадий Георгиевич (RU),**  
**Пашкеев Игорь Юльевич (RU),**  
**Поляков Евгений Валентинович (RU),**  
**Овчинников Николай Александрович (RU),**  
**Цветохин Александр Григорьевич (RU),**  
**Швейкин Геннадий Петрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное унитарное**  
**предприятие "РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ**  
**ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР - ВСЕРОССИЙСКИЙ**  
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ**  
**ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА**  
**Е.И. ЗАБАБАХИНА" (ФГУП РЯЦ-ВНИИТФ) (RU)**

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области сорбционной технологии извлечения радионуклидов из водных сред и может быть использовано для очистки сбросных растворов радиохимических производств, природных водных растворов от опасных радиоактивных загрязнителей путем их извлечения в сорбент. Предлагаемый способ обеспечивает извлечение радионуклидов урана, плутония, цезия, стронция из водных растворов путем сорбции с использованием в качестве сорбента немагнитной фракции продукта переработки металлургического шлака, имеющей следующий состав: силикат

кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , оксид железа-лития  $\text{Li}_{9,28}\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{32}$ , коэзит  $\text{SiO}_2$ , железистый гроссулярь  $\text{Ca}_3\text{Al}_{1,332}\text{Fe}_{0,668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , рингвудит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , алюмосиликат натрия  $\text{Na}_{14,88}\text{Al}_{15,26}\text{Si}_{32,74}\text{O}_{96}$ . Процесс осуществляют при начальном значении pH не менее 2-х и конечном значении pH не более 14-ти. Изобретение позволяет извлекать радионуклиды из водных растворов с использованием в качестве сорбента недорогого неорганического материала, обладающего высокими значениями коэффициента распределения по отношению к целому ряду радионуклидов. 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21), (22) Application: **2006107769/06, 13.03.2006**(24) Effective date for property rights: **13.03.2006**(43) Application published: **27.09.2007**(45) Date of publication: **27.07.2008**

Published on CD-ROM:

**MIMOSA RBI 2008/21D** **RBI200821D**

(15) Correction information:

**Corrected version no 1 (W1 C2)**

(48) Corrigendum issued on:

**27.09.2008 Bull. 27/2008**

Mail address:

**456770, Cheljabinskaja obl., g. Snezhinsk,  
ul. Vasil'eva, 13, a/ja 245, FGUP RFJaTs-  
VNIITF, otdel intellektual'noj sobstvennosti,  
G.V. Bakalovu**

(72) Inventor(s):

**Avrorin Evgenij Nikolaevich (RU),  
Bamburov Vitalij Grigor'evich (RU),  
Barysheva Nina Mikhajlovna (RU),  
Mikhajlov Gennadij Georgievich (RU),  
Pashkeev Igor' Jul'evich (RU),  
Poljakov Evgenij Valentinovich (RU),  
Ovchinnikov Nikolaj Aleksandrovich (RU),  
Tsvetokhin Aleksandr Grigor'evich (RU),  
Shvejkin Gennadij Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe  
predpriyatje "ROSSIJSKIJ FEDERAL'NYJ  
JaDERNYJ TsENTR - VSEROSSIJSKIJ NAUCHNO-  
ISSLEDOVATEL'SKIJ INSTITUT TEKHNICHESKOJ  
FIZIKI IMENI AKADEMIKA E.I. ZABABAKHINA"  
(FGUP RFJaTs-VNIITF) (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTING RADIONUCLIDES FROM WATER SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to sorption technologies of extracting radionuclides from water media and can be used for purifying waste solutions of radiochemical production, natural water solutions from dangerous radioactive contaminations by extracting them with a sorbent. The proposed method provides for extracting radionuclides of uranium, plutonium, caesium, strontium from water solutions through sorption by using a sorbent from a non-magnetic fraction of a product of recycling metallurgic slag,

containing the following: calcium silicate  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , iron-lithium oxide  $\text{Li}_{9,28}\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{32}$ , coesite  $\text{SiO}_2$ , ferrous grossularite  $\text{Ca}_3\text{Al}_{1,332}\text{Fe}_{0,668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , ringwoodite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , sodium aluminium silicate  $\text{Na}_{14,88}\text{Al}_{15,26}\text{Si}_{32,74}\text{O}_{96}$ . The process is carried out at pH not less than 2 and final pH value not more than 14.

EFFECT: extraction of radionuclides from water solutions, with use of a sorbent made from cheap inorganic material, which has high distribution coefficient relative the whole range of radionuclides.

1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к области сорбционной технологии извлечения радионуклидов из водных сред и может быть использовано для очистки сбросных растворов радиохимических производств, природных водных растворов от опасных радиоактивных загрязнителей путем их извлечения в сорбент.

5 Известен способ очистки водоемов от радиоактивных изотопов Sr-90 и Cs-137 путем внесения в него природного сорбента, в качестве которого используют цеолитовый порошок или отходы глиноземного производства - красный шлам, а в качестве осадителя - мирабилит, и производят также дополнительную очистку воды водными растениями, которые предварительно высаживают в водоем (заявка на выдачу патента РФ  
10 №2003134820, МПК G21F 09/20, опубл. 10.05.2003).

Недостаток известного способа в том, что он неэффективен при наличии изотопов урана или плутония и требует продолжительного времени для проведения очистки.

Известен способ очищения водных сбросов атомных электростанций путем выделения из них радионуклидов с помощью неорганических ионообменников - цианоферратов  
15 кобальта - калия (выделение цезия), сурьмяной кристаллической кислоты (выделение стронция) ("Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике". Л.Н.Москвин, М.Ф.Гумеров, А.А.Ефимов и др. под ред. Л.Н.Москвина, М., Энергоатомиздат, 1989).

Недостатком данного способа является необходимость применения в сорбционной  
20 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  $\text{CaSiO}_3\text{H}_2\text{O}$  (El-Korashy S.A. "Synthetic Crystalline Calcium Silicate Hydrate (I): Cation Exchange and Caesium Selectivity", Monatshefte fur  
25 Chemie, 2002, v.133, pp.333-343). Известный сорбент проявляет ионообменную селективность по отношению к двухзарядным катионам Ni, Hg, Cu, Cd (Kd равен 800-1000). Частичное замещение кальция в сорбенте на натрий придает ему селективность к ионам цезия (Kd~1000).

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

В качестве прототипа выбран способ извлечения радионуклидов из водных растворов в динамическом режиме с помощью неорганического композиционного сорбента, содержащего смешанный гексацианоферрат определенных металлов и воду (патент РФ  
35 №2113024, МПК G21F 09/12 от 20.02.96). Наиболее эффективно обеспечивается данным способом извлечение радионуклидов цезия.

Однако данный способ характеризуется невысоким коэффициентом распределения по отношению к другим радионуклидам, например урану, плутонию, стронцию. Особенно это относится к работе с растворами, содержащими посторонний электролит, что, как правило, характерно для всех природных и техногенных водных растворов.

40 Задача, стоящая перед данным изобретением, заключалась в создании способа извлечения радионуклидов из водных растворов, преимущественно, радиохимических производств, природных водных растворов, с использованием в качестве сорбента недорого неорганического материала, обладающего высокими значениями коэффициента распределения по отношению к целому ряду радионуклидов.

45 Поставленная задача решена тем, что в способе извлечения радионуклидов из водных растворов в динамическом режиме с помощью композиционного неорганического сорбента, согласно изобретению в качестве композиционного неорганического сорбента используют немагнитную фракцию продукта переработки металлургического шлама, имеющую  
50 следующий состав: (1) силикат кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , (2) оксид железа - лития  $\text{Li}_{9,28}\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{32}$ , (3) коэзит  $\text{SiO}_2$ , (4) железистый гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_{1,332}\text{Fe}_{0,668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , (5) рингвудит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , (6) алюмосиликат натрия  $\text{Na}_{14,88}\text{Al}_{15,26}\text{Si}_{32,74}\text{O}_{96}$ , при этом процесс осуществляют при начальном значении pH не менее 2 и конечном значении pH не более 14.

Исследования сорбционного процесса с использованием указанного материала,

состоящего из перечисленных фракций, показали, что сорбционный процесс происходит по необменному механизму за счет частичного растворения компонентов сорбционного материала. Все же известные сорбенты используют, в основном, ионообменный механизм сорбции. Необменный механизм отличается тем, что двух- и трехзарядные ионы переходят в раствор и реагируют с молекулами воды в соответствии со стехиометрией, изменяя химический состав раствора и pH и соответственно обеспечивая высокое сорбционное сродство сорбируемых из раствора радионуклидов к сорбенту. При этом величина коэффициента распределения остается довольно высокой для целого ряда радионуклидов, таких как цезия, урана, плутония, стронция. Выбор условия проведения реакции является наиболее оптимальным для получения необходимого результата.

В таблице приведены результаты сравнения сорбционных свойств гидрата силиката кальция, обеспечивающего ионообменный механизм сорбции, и композиционного неорганического сорбента, используемого в заявляемом способе. Положительным эффектом предлагаемого технического решения является практически полное извлечение из водной фазы радионуклидов урана и плутония в диапазоне pH раствора 3-11 при увеличении в 20 раз коэффициента распределения сравниваемых ионов цезия с учетом того, что Kd у предлагаемого материала получен на природной воде озера Иткуль.

Наименование свойств сорбента	Наименование сорбента			
	Способ ионообменной сорбции гидратом силиката кальция		Предлагаемый способ необменной сорбции на неорганическом материале фазового состава: (1)-(6)	
Полная обменная емкость, мг-экв/г	2-10		Ионный обмен отсутствует	
Кислотность раствора	pH=3	pH=8	pH=3	pH=8
Коэффициент распределения Kd, мл/г				
U-235	-	-	310000	7550
Pu-239	-	-	5600	8500
Sr-90	-	-	130	160
Cs-137	7,5	-	>140	120
pH раствора после сорбции	не меняется		11	11
Возможность иммобилизации в цемент	имеется		имеется	

Обеспечение динамического режима извлечения производят либо путем перемешивания водного раствора с гранулированным композиционным сорбентом, либо при истечении водного раствора через гранулированный композиционный сорбент.

Радиоактивные растворы готовят на озерной воде внесением рассчитанного количества радионуклида, U-235, Pu-239, Cs-137, Sr-90. Солеосодержание озерной воды составляет 0,25 г/л и характеризуется в основном ионами Na, K, Ca, SO, Cl и pH=7,65.

В емкость с водным раствором, содержащим радионуклиды и ионы металлов природного или технического состава, помещают сорбент фазового состава: (1) - силикат кальция Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (2) - оксид железа-лития Li<sub>9,28</sub>Al<sub>21,34</sub>O<sub>32</sub>, (3) - коэзит SiO<sub>2</sub>, (4) - железистый гроссуляр Ca<sub>3</sub>Al<sub>1,332</sub>Fe<sub>0,668</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, (5) - рингвудит Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (6) - алюмосиликат натрия Na<sub>14,88</sub>Al<sub>15,26</sub>Si<sub>32,74</sub>O<sub>96</sub>. Кислотность раствора устанавливают более, добавляя необходимое количество NaOH. Процесс сорбции ведут до установления pH раствора в диапазоне 10-14. Коэффициент распределения Kd (мг/г) используемого сорбента определяют путем измерения исходной C<sub>0</sub> (до сорбции) и равновесной C (после сорбции) удельной активности контролируемого радионуклида в растворе и вычисления коэффициента распределения по известной формуле  $Kd = (v/m)(C_0 - C)/C$ , где v - объем жидкой фазы (мл), m - масса сорбента.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В емкость помещают раствор озерной воды с pH=3 и известным содержанием радионуклида, U-235, Pu-239, Cs-137, Sr-90. Затем добавляют сорбент в соотношении "твердое/жидкое" = 1/100. Раствор выдерживают при температуре 22°C и перемешивании, измеряя каждые 0,5 часа значения pH до установления постоянного pH. Процесс сорбции завершают, отделяют сорбент от раствора отстаиванием. После определения в пробе

раствора конечной концентрации контролируемых радионуклидов методами альфа-, бета- и гамма-радиометрии рассчитывают величины Kd для каждого металла по приведенной выше формуле. Kd приведены в таблице.

5 Пример 2. В емкость помещают раствор озерной воды с pH=8 и известным содержанием радионуклида, U-235, Pu-239, Cs-137, Sr-90. Затем добавляют сорбент в соотношении "твердое/жидкое" = 1/100. Раствор выдерживают при температуре 22°C и перемешивании, измеряя каждые 0,5 часа значения pH до установления постоянного pH. Процесс сорбции завершают, отделяют сорбент от раствора отстаиванием. После определения в пробе 10 раствора конечной концентрации контролируемых радионуклидов методами альфа-, бета- и гамма-радиометрии рассчитывают величины Kd для каждого металла по приведенной выше формуле. Kd приведены в таблице.

15 Пример 3. В хроматографическую колонку помещают 2 грамма сорбента и пропускают 200 мл раствора озерной воды с pH=3 и известным содержанием радионуклида, U-235, Pu-239, Cs-137, Sr-90 при скорости истечения 1,5 см/мин. Измеряя содержание радионуклида во фракциях фильтрата, определяют величину удерживаемого объема и вычисляют долю радионуклида, сорбированного колонкой с загрузкой (100%): U-100; Pu-100; Cs-78, Sr-74.

20 Пример 4. В хроматографическую колонку помещают 2 грамма сорбента и пропускают 200 мл раствора озерной воды с pH=8 и известным содержанием радионуклида, U-235, Pu-239, Cs-137, Sr-90 при скорости истечения 1,5 см/мин. Измеряя содержание радионуклида во фракциях фильтрата, определяют величину удерживаемого объема и вычисляют долю радионуклида, сорбированного колонкой с загрузкой (100%): U-100; Pu-100; Cs-68, Sr-80.

25 Пример 5. Через хроматографические колонки, полученные в примерах 3-4, пропускают 200 мл раствора озерной воды с pH=7,5 без введенного радионуклида при скорости истечения 1,5 см/мин. Измеряя содержание радионуклида во фракциях фильтрата, определяют величину концентрации десорбированного радионуклида и вычисляют долю радионуклида, десорбированного из колонки с загрузкой (100%): U-0; Pu-0; Cs-7; Sr-6.

30 Предлагаемое техническое решение позволяет не только эффективно решать технологические задачи удаления большого числа радионуклидов из природных и техногенных вод, но и отверждать, иммобилизовать сорбционный продукт в составе цемента.

#### Формула изобретения

35 Способ извлечения радионуклидов из водных растворов в динамическом режиме с помощью композиционного неорганического сорбента, отличающийся тем, что в качестве композиционного неорганического сорбента используют немагнитную фракцию продукта переработки металлургического шлама, имеющего следующий состав: силикат кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , оксид железа - лития  $\text{Li}_{9,28}\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{32}$ , коэзит  $\text{SiO}_2$ , железистый гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_{1,332}\text{Fe}_{0,668}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , рингвудит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , алюмосиликат натрия  $\text{Na}_{14,88}\text{Al}_{15,26}\text{Si}_{32,74}\text{O}_{96}$ , при этом процесс осуществляют при начальном значении pH не менее 2 и конечном значении 40 pH не более 14.

45

50