

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033976**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.16

(21) Номер заявки
201790128

(22) Дата подачи заявки
2015.07.03

(51) Int. Cl. **B01D 59/28** (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
G21F 9/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ЗАМЕЩЕНИЯ ТРИТИЯ В ТРИТИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ВОДЕ И СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ТРИТИЯ

(31) **2014-138149**

(32) **2014.07.03**

(33) **JP**

(43) **2017.05.31**

(86) **PCT/JP2015/069299**

(87) **WO 2016/002938 2016.01.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПиСиЭс КО., ЛТД. (JP)

(72) Изобретатель:
Судзуки Тосикацу (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **JP-A-2014077675**

JP-A-2013083616

JP-A-2013178152

US-A1-20090093664

JP-A-2015081840

Satoshi KONISHI, "Tritium no Bunri", Tritium Kenkyukai -Tritium to sono Toriatsukai o Shiru Tameni-, 04 March 2014 (04.03.2014), pages 29 to 38 JP-A-7070018

(57) Представлен способ замещения трития, включающий а) замещение трития в загрязненной радиоактивным веществом воде посредством добавления органического вещества, выбранного из i) органической кислоты, ii) щелочно-металлической соли органической кислоты, iii) водорастворимой аминокислоты, iv) органической кислоты, к которой добавлена водорастворимая щелочно-металлическая соль аминокислоты, щелочно-металлическая соль органической кислоты или водорастворимая аминокислота и v) водорастворимой щелочно-металлической соли аминокислоты, к содержащей радиоактивное вещество загрязненной воде с содержанием трития; и б) замещение трития в циркулирующих тонкодисперсных пузырьках в загрязненной радиоактивным веществом воде, в которую было добавлено органическое вещество, приводящее к реакции замещения водорода в α -положении к карбоксильной кислотной группе тритием на поверхности раздела фаз тонкодисперсных пузырьков с получением тритийзамещенного продукта; и с) отделение тритийзамещенного продукта из загрязненной радиоактивным веществом воды посредством пневматической флотации. Кроме того, изобретение раскрывает способ удаления трития, включающий введение загрязненной радиоактивным веществом воды, содержащей тритийзамещенный продукт, полученной на стадии б) в способе замещения, в флокуляционный реактор, и добавления неорганической соли в качестве флокулянта для увеличения нерастворимости или гидрофобности тритийзамещенного продукта.

033976 B1

033976 B1

Область техники

Изобретение относится к способу замещения трития в тритийсодержащей воде, которая сбрасывается в результате аварии на атомной электростанции и тому подобного, и к способу удаления трития.

Уровень техники

Когда вследствие радиоактивного загрязнения образуется содержащая тритий загрязненная вода, операция отделения трития является затруднительной ввиду свойств трития, и не был найден эффективный подход к удалению трития, за исключением низкотемпературной перегонки, и к хранению и изоляции связыванием, для которых требуется крупномасштабная установка.

Способ простого хранения едва ли представляет собой практический подход. Это обусловливается тем, что органические вещества, такие как герметизирующие материалы, и металлы в конструкции резервуара для хранения разрушаются вследствие явления ионизации, которое является характерной особенностью загрязненной радиоактивными примесями воды, и для хранения и транспортировки требуются большие затраты.

Настоятельно требуется способ, пригодный для механической обработки тритиевой сбросной воды, содержащей различные материалы.

Например, рассматривается процедура создания тритиевой метки методом Вильцбаха, а затем удаления трития.

Более конкретно, меченое соединение, известное в медицинской области как изотопный материал, синтезируют из органических соединений различных видов с использованием реакционной способности трития, и применяют в медицинских учреждениях и для исследований. Метод Вильцбаха, который представляет собой процедуру, известную как введение тритиевой метки, имеет длительную историю и по-разному интерпретируется. Эта методика представляет собой способ приведения газообразного трития в контакт с органическим соединением в течение определенного времени, и в принципе является простой. Согласно этой методике из различных органических соединений получают меченые тритием соединения. Поэтому реакционная способность трития является высокой до известной степени. Однако метод Вильцбаха эффективен в среде, где высока концентрация радиоактивности, и радиоактивным веществом является только тритий. Кроме того, с этим методом связана такая проблема, что при распаде трития, при котором испускается β -излучение, одновременно образуются различные тритийзамещенные органические соединения в виде примесей, которые не являются целевым соединением.

Список цитированной литературы

Патентная литература:

патентный документ 1: японская выложенная патентная заявка № 2007-155355;
патентный документ 2: японская выложенная патентная заявка № 2009-12939;
патентный документ 3: японская выложенная патентная заявка № 2009-125907;
патентный документ 4: японская выложенная патентная заявка № 2009-236893;
патентный документ 5: японская выложенная патентная заявка № 2009-21838;
патентный документ 6: японская выложенная патентная заявка № 2010-6637.

Непатентная литература:

Непатентный Документ 1: Jerry W. Hughes, Jr.: «A Device for Tritium Enrichment of Glow Discharge Polymer Inertial Confinement Fusion Targets», Massachusetts Institute of Technology (1999.5.7)

Непатентный Документ 2: D. G. Jacobs, Health Physics Division, Nuclear Safety Information Center, Oak Ridge National Laboratory: «Sources of tritium and its behavior upon release to the environment», U.S. ATOMIC ENERGY COMMISSION/Division of

Technical Information (1968.12)

Непатентный Документ 3: JAN RYDBERG, AKE HANNGREN: «Radiation Induced Tritium Labeling of p-Aminosalicylic Acid (PAS)» (1958.12)

Непатентный Документ 4: L. DONATO, G. MILHAUD, J. SIRCHIS: LABELLED PROTEINS IN TRACER STUDIES, European Atomic Energy Community - EURATOM (1966.10)

Непатентный Документ 5: Hamada, Masayuki, Kawano, Eiko: «The Stereochemistry of Tritium Labeling of Hexachlorocyclohexane Isomers. I: Gas Exposure Method (Commemoration Issue Dedicated to Professor Minoru Ohno On the Occasion of his Retirement)», Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University (1972.9.30)

Непатентный Документ 6: James R. Flotini: «Isolation and Characterization of a Tritium-exchange Labeled Synthetic Corticosteroid», J. Biol. Chem. (1960.2)

Непатентный Документ 7: Mark Oliver Lively: «LOW PRESSURE TRITIATION OF PROTEINS», Georgia Institute of Technology (1978.8)

Непатентный Документ 8: Paul M. Yavorsky, Everett Gorin,: «New Method of Tritium Labeling of Pure Compounds and Coal Derivatives», Research and Development Division, Consolidation Coal Company, Library, Pennsylvania

Непатентный Документ 9: D. STEINBERG, M. VAUGHAN, C. B. ANFINSEN, J. D. GORRY, J. LOGAN: «THE PREPARATION OF TRITIATED PROTEINS BY THE WILZBACH METHOD AND A SIMPLE METHOD FOR LIQUID SCINTILLATION COUNTING OF RADIOACTIVE PROTEINS», Laboratory of Cellular Physiology and Metabolism, National Institutes of Health, National Heart Institute

Непатентный Документ 10: D. G. Jacobs, Health Physics Division, Nuclear Safety Information Center, Oak Ridge National Laboratory: «Sources of tritium and its behavior upon release to the environment», U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION/Division of Technical Information (1968.12)

Сущность изобретения

Техническая проблема

Цель настоящего изобретения состоит в создании способа замещения трития, который позволяет удалять тритий из загрязненной радиоактивным веществом воды на стадии ниже по потоку, и способа удаления трития, пригодного для непрерывной и механической обработки содержащей тритий загрязненной воды.

Разрешение проблемы

Настоящее изобретение представляет способ замещения трития в загрязненной радиоактивным веществом воде, включающий следующие стадии: а) замещение трития в загрязненной радиоактивным веществом воде посредством добавления органического вещества, выбранного из i) органической кислоты, ii) щелочно-металлической соли органической кислоты, iii) водорастворимой аминокислоты, iv) органической кислоты, к которой добавлена водорастворимая щелочно-металлическая соль аминокислоты, щелочно-металлическая соль органической кислоты или водорастворимая аминокислота и v) водорастворимой щелочно-металлической соли аминокислоты, к содержащей радиоактивное вещество загрязненной воде с содержанием трития; и б) замещение трития в циркулирующих тонкодисперсных пузырьках в загрязненной радиоактивным веществом воде, в которую было добавлено органическое вещество, приводящее к реакции замещения водорода в α -положении к карбоксильной кислотной группе тритием

на поверхности раздела фаз тонкодисперсных пузырьков с получением тритийзамещенного продукта; и с) отделение тритийзамещенного продукта из загрязненной радиоактивным веществом воды посредством пневматической флотации.

Кроме того, изобретение относится к способу удаления трития, включающему введение загрязненной радиоактивным веществом воды, содержащей тритийзамещенный продукт, полученной на стадии b) в способе замещения, в флокуляционный реактор, и добавления неорганической соли в качестве флокулянта для увеличения нерастворимости или гидрофобности тритийзамещенного продукта; дополнительное добавление полимерного флокулянта для коагуляции тритийзамещенного продукта, прореагировавшего с неорганической солью; и переливание коагулированного тритийзамещенного продукта в резервуар для пневматического флотационного разделения, и перемешивания продукта водой под давлением, содержащей нанопузырьки, для флотации и отделения тритийзамещенного продукта при помощи нанопузырьков.

В предпочтительном варианте способ удаления трития включает добавление совместно коагулируемого материала, экранирующего радиоактивное вещество к тритийзамещенному продукту, перед добавлением неорганической соли в качестве флокулянта.

В более предпочтительном варианте способ удаления включает добавление адсорбента, в том числе по меньшей мере одного из совместно коагулируемого порошка активированного угля, порошка цеолита и порошка органического вещества к тритийзамещенному продукту, перед добавлением неорганической соли в качестве флокулянта.

В еще более предпочтительном варианте способ удаления трития, включает добавление поверхностно-активного вещества после добавления полимерного флокулянта для регулирования способности тритийзамещенного продукта к пенообразованию.

В наиболее предпочтительном варианте способ удаления трития включает дегидратационно-отверждение для обезвоживания всплывшего вещества с образованием твердого материала.

Способ удаления трития, предусматривает замещение тритием водорода в α -положении карбоновой кислоты в органической кислоте и в щелочнометаллической соли органической кислоты, которые имеют атом водорода в α -положении, в качестве органического вещества, и отделения подвергнутого замещению вещества из загрязненной воды обработкой в условиях пневматической флотации, и способ, пригодный для непрерывной и механической обработки содержащей тритий загрязненной воды. Кроме того, настоящее изобретение представляет способ удаления трития путем, предусматривающим замещение тритием водорода в α -положении водорастворимой аминокислоты и водорастворимой соли аминокислоты со щелочным металлом, которые имеют атом водорода в α -положении, в качестве амфолита, для получения меченого тритием соединения и отделения меченого тритием соединения от загрязненной воды пневматической флотационной обработкой.

Кроме того, настоящее изобретение представляет способ проведения дренажной обработки в то время, как оператор и механическая система защищены с использованием защитного действия экранирующего от радиоактивного излучения материала, включающий следующие процедуры: способ коагуляции радиоактивного тритийзамещенного органического вещества с помощью хлорида кальция, хлорида железа (III), сульфата железа (II), неорганической соли металла и неорганической соли щелочного металла, которые являются солью металла; способ коагуляции радиоактивного тритийзамещенного органического вещества с помощью неорганического флокулянта и полимерного флокулянта после того, как примешаны при перемешивании активированный уголь, цеолит, молекулярное сито, углеродные нанотрубки (CNT), или CNT в виде наностручков; и способ смешивания порошков кальцийсодержащего материала (хлорида кальция, негашеной извести и гашеной извести), такого минерала, как минерал кремнезема и минерал бария, соединения титана, или сульфата бария, с загрязненной водой для коагуляции с использованием полимерного флокулянта, в то же время с регулированием эффекта экранирования для получения стабильного коагулированного вещества.

Этим способом тритий может быть отделен от загрязненной тритием воды без необходимости в крупногабаритной установке для низкотемпературной дистилляции или в большом резервуаре для хранения загрязненной воды. Кроме того, в то время как радиация экранирована, тритий может быть сконцентрирован и может храниться в малом объеме, будучи в состоянии, в котором тритием может быть фактически переработан.

Способ согласно настоящему изобретению имеет важное преимущество в том, что рабочий режим может быть методически адаптирован с предотвращением внешнего воздействия. Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает превосходную работоспособность устройства для обработки трития и соответственного радиоактивного вещества, и может содействовать развитию промышленности.

Настоящее изобретение представляет эффективное обрабатывающее устройство для дренажной обработки на атомной электростанции, в которой активность в настоящее время в Японии достигает 670000000 Бк.

В настоящем изобретении тритийсодержащую сбросную воду обрабатывают описываемым ниже способом.

При аварии на атомной электростанции на самом деле образуется загрязненная вода, содержащая

при высокой концентрации нуклиды с длительным периодом полураспада, такие как цезий, стронций и тритий. Для того, чтобы уменьшить влияние нуклида на окружающую среду, загрязненную воду направляют на хранение. Однако, когда авария оказывается крупномасштабной аварией, количество образующейся радиоактивной сбросной воды значительно возрастает. В этом случае изоляция посредством хранения может быть неосуществимой. Поэтому при образовании большого количества загрязненной воды требуется надежная обработка.

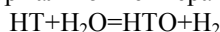
При общепринятой водоподготовке очистка производится по очереди физическим, химическим и биологическим удалением загрязнений. Однако при обработке радиоактивной сбросной воды доступ к радиоактивной сбросной воде затруднителен ввиду ее постоянной опасности.

В технологическом режиме водообрабатывающего устройства в соответствии с общей процедурой коагуляционная обработка, мембранная обработка и тому подобные используются при фактическом исполнении способа очистки последовательным удалением загрязнений из системы. В случае очистки сточных вод, которые представляет собой смесь материалов радиоактивных отходов, в принципе известно, что цезий и стронций удаляются сравнительно легко, но удаление трития базовым способом очистки в качестве водоподготовки является затруднительным. Это обусловлено тем, что доля трития, присутствующего в форме тритиевой воды в сбросной воде, увеличивается вследствие химического равновесия.

Для разрешения этих проблем настоящее изобретение было выполнено в результате отслеживания химического равновесия, свойств других радиоактивных веществ и реакций, и модернизации способа очистки.

В настоящем изобретении эти проблемы разрешаются с учетом следующих соображений.

Равновесие тритиевого обмена при нормальной температуре в этой среде является следующим.



Когда константа равновесия составляет около 6 при нормальной температуре 25°, равновесие фактически смещается по направлению образования тритиевой воды. Константа равновесия реакции

Температура °C	HT+H ₂ O=H ₂ +HTO	
	Наблюдаемая	Теоретическая
	константа равновесия	константа равновесия
16,0	6,75±0,04	6,47
20,2	6,47±0,02	6,24
25,0	6,25±0,05	6,01
56,2	5,05±0,05	4,84
79,6	4,37±0,05	4,23
111,2	3,76±0,04	3,64
158,4	3,10±0,06	3,03
212,2	2,64±0,04	2,54
302,9	2,17±0,02	2,08

В настоящем изобретении для водоочистки тритиевой воды используется этот сдвиг равновесия, а не малоэффективное отделение и удаление газообразного трития.

В настоящем изобретении различные тритийзамещенные органические соединения, которые образуются одновременно в качестве примесей, захватываются адсорбентом, таким как активированный уголь, цеолит, молекулярное сито, углеродные нанотрубки (CNT) и CNT в виде наностручков.

При проведении обычно выполняемого способа водоочистки, проводимой в настоящее время для цезия и стронция, которые являются нуклидами как загрязнителями, легкоудаляемыми из смеси цезия, стронция и трития, которая представляет собой сбросную воду с материалами радиоактивных отходов, в конечном итоге остается тритий. Таким образом, сама вода становится тритиевым загрязнителем. Соответственно этому, процедура последовательного удаления загрязняющих веществ оказывается неподходящей. Эта процедура представлялась бы рациональной, но есть другой подходящий способ обработки.

В настоящем изобретении к сбросной воде сначала добавляют органическое соединение, имеющее соответствующие физические свойства, и вводят в реакцию с тритием. Тем самым водород органического соединения замещается тритием. В отличие от традиционного способа, сбросная вода "загрязняется" органическим соединением, прореагировавшим с тритием, чтобы сформировать среду, в которой смешиваются газ и жидкость. Тритий удаляется следующим способом. В этом случае, когда концентрация радиоактивности высока и близка к концентрации радиоактивности в испытании, в котором выполняется метод Вильцбаха, замещение происходит легче.

В настоящем изобретении органическая кислота, щелочнометаллическая соль органической кислоты, растворимая в воде аминокислота, и водорастворимая в воде соль аминокислоты со щелочным металлом, которые имеют атом водорода в α-положении, выбираются в качестве органического вещества,

добавляемого к тритиевой сбросной воде, добавляются и вводятся во взаимодействие с неорганической солью при использовании способности этих соединений к пенообразованию. Таким образом, используется свойство, состоящее в способности регулировать нерастворимость в воде и гидрофобность.

Преимущественные результаты изобретения

Тритий является нуклидом, испускающим слабое β -излучение. Как правило, на электростанции тритий во многих случаях также высвобождается в воздух. Из различных источников информации известно, что тритий частично поступает в организм и замещает водород гена, что вызывает различные расстройства. В качестве нарушений известны не только овариальные дисфункции, но и возрастание неонатальной генетической аномалии и аномальное развитие. Есть некоторые свидетельства в пользу того, что определенная процентная доля заражения сотрудников, работавших на атомных электростанциях с радиоактивными веществами, обуславливается тритием, и было отмечено, что тритий является опасным. Поэтому все в большей степени требуется создание полезного способа обработки.

Уже известно, что при атмосферном давлении и нормальной температуре тритий проявляет склонность к смещению равновесия вправо в описываемой ниже реакции. Количество трития, присутствующего в форме тритийзамещенной воды, увеличивается в населенном пункте, и тритий в сточных водах распадается и становится радиоактивным. По этой причине требуется технология безусловного устранения трития из сточных вод.

Настоящее изобретение имеет следующие эффекты:

(1) загрязненная тритием вода может обрабатываться непрерывно, в то время как обеспечивается безопасность работы;

(2) систематическая обработка, основанная на контроле излучения главным инженером, может реально выполняться по ходу проведения работ. Более конкретно, стадия улавливания трития, стадия регулирования реакционной способности, такого как эффект экранирования, и корректирование состояния выдерживания обезвоженного вещества могут быть согласованы по отдельности и четко.

Поскольку метод согласно настоящему изобретению является простым, облегчаются обработка и контроль безопасности трития.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 представляет блок-схему, показывающей конфигурацию удаляющего тритий устройства для исполнения способа удаления трития согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет технологическую блок-схему, показывающей способ удаления трития в этом варианте исполнения.

Описание вариантов осуществления изобретения

Далее один вариант осуществления настоящего изобретения будет описан со ссылкой на фиг. 1.

Вариант исполнения.

Удаляющее тритий устройство 10 для исполнения способа замещения трития в тритийсодержащей воде, и способ удаления трития согласно этому варианту исполнения, включает устройство 20 для примешивания органического вещества, устройство 30 для проведения реакции замещения, флокуляционно-адсорбционный реактор 40, пневматическое флотационное разделительное устройство 50, и устройство 60 для обработки шлама. Загрязненная тритием вода, поступающая из резервуара-хранилища 1 для хранения тритиевой сбросной воды через питающий резервуар 2 для подачи тритиевой сбросной воды, обрабатывается и разделяется на очищенную воду и всплывший шлам, содержащий тритиевую воду.

Устройство 20 для примешивания органического вещества включает резервуар 20А для примешивания органического вещества, и устройство 21 подачи органической кислоты и устройство 22 подачи аминокислоты, которые подают органическую кислоту и аминокислоту, соответственно, в резервуар 20А для примешивания органического вещества.

Устройство 30 для проведения реакции замещения включает реактор 30А Вильцбаха дисперсно-барботажного типа, водяной бак 32 под давлением и напорный водяной насос 34. Мелкие пузырьки добавляются в водяной бак 32 под давлением напорным водяным насосом 34, и вода под давлением подается в реактор 30А Вильцбаха дисперсно-барботажного типа.

Флокуляционно-адсорбционный реактор 40 включает реактор 41 для неорганической соли, неорганической соли щелочного металла, неорганической соли металла и неорганического флокулянта (далее, резервуар для неорганического коагулянта), адсорбционный реактор 42 для мелкодисперсного порошка активированного угля, цеолита, молекулярного сита, углеродных нанотрубок (CNT), или CNT в виде наностручков (далее, адсорбционный реактор), реактор 43 для примешивания экранирующего вещества, реактор 44 для катионного полимерного флокулянта, и реактор 45 для анионного полимерного флокулянта, в этом порядке со стороны реактора 30А Вильцбаха дисперсно-барботажного типа.

В резервуар 41 для неорганического коагулянта каждый флокулянт поступает из устройства 46а для подачи неорганической соли, неорганической соли металла, неорганической соли щелочного металла и неорганического коагулянта.

Мелкодисперсный порошок активированного угля, цеолита и тому подобные поступают в адсорбционный реактор 42 из устройства 46В для подачи мелкодисперсного порошка активированного угля. Экранирующее радиоактивное вещество агент подается в реактор 43 для примешивания экранирующего

вещества из устройства 46С для подачи реагента, экранирующего радиоактивное вещество, и полимерный флокулянт подводится из устройства 46D для подачи полимерного флокулянта.

В реактор 44 для катионного полимерного флокулянта полимерный флокулянт подается из устройства 46Е для подачи полимерного флокулянта. В реактор 45 для анионного полимерного флокулянта 45 поверхностно-активное вещество подается из устройства 46F для подачи анионного активатора.

Устройство 50 для пневматического флотационного разделения включает резервуар 50А для пневматического флотационного разделения, резервуар 51 для воды под давлением и напорный водяной насос 52. Вода под высоким давлением, которая содержит мелкие пузырьки, образованные резервуаром 51 для воды под давлением и напорным водяным насосом 52, поступает в резервуар 50А для пневматического флотационного разделения.

Кодовым номером 53 позиции в фиг. 1 показан резервуар для обработанной воды первого блока обработки для хранения воды первичной очистки после удаления всплывшего шлама в резервуаре 50А для пневматического флотационного разделения.

Устройство 60 для обработки шлама включает реактор 60А для коагуляции шлама, дегидратор 61 шлама, конвейер 62 для продукта обезвоживания шлама, и резервуар 64 для корректирования шлама.

Резервуар 64 для корректирования шлама представляет собой емкость для временного хранения всплывшего шлама, который отделен в резервуаре 50А для пневматического флотационного разделения. Из резервуара 64 для корректирования шлама всплывший шлам направляется в реактор 60А для коагуляции шлама. В реактор 60А для коагуляции шлама поступает полимерный флокулянт из устройств 65 и 66 для подачи полимерного флокулянта в два этапа.

Далее со ссылкой на фиг. 2 будет описан способ удаления трития из тритийсодержащей сбросной воды с помощью устройства 30 для проведения реакции замещения, флокуляционно-адсорбционного реактора 40 и пневматического флотационного разделительного устройства 50.

В резервуаре 20А для примешивания органического вещества органическая кислота и щелочно-металлическая соль органической кислоты примешиваются к тритийсодержащей сбросной воде, поступающей из резервуара 2 для подачи тритиевой сбросной воды (стадия 101). Тритий и органическая кислота циркулируют в реакторе 30А Вильцбаха дисперсно-барботажного типа, непрерывно генерирующем мелкие пузырьки, чтобы инициировать реакцию замещения трития водородом в α -положении органической кислоты и щелочно-металлической соли органической кислоты (стадия 102). Водорастворимую аминокислоту и водорастворимую щелочно-металлическую соль аминокислоты одновременно или по отдельности добавляют для замещения тритием атомов водорода в α -положении водорастворимой аминокислоты и водорастворимой щелочно-металлической соли аминокислоты (стадия 103).

Затем в резервуар 41 для неорганического коагулянта добавляют и смешивают хлорид кальция, хлорид железа (III), сульфат железа (II), неорганическую соль металла и неорганическую соль щелочного металла для усиления нерастворимости в воде или гидрофобности тритийзамещенной органической кислоты и тритийзамещенной аминокислоты (стадия 104).

При образовании мелких хлопьев вследствие повышения гидрофобности тритийзамещенной металлической соли органической кислоты и тритийзамещенной щелочно-металлической органической кислоты, которые получены добавлением неорганической соли, неорганического коагулянта, неорганической соли металла и неорганической соли щелочного металла в резервуар 41 для неорганического коагулянта, тритийзамещенное органическое вещество, способное к пенообразованию, представляет собой твердый материал из металлической соли органической кислоты, кальциевой соли органической кислоты, алюминиевой соли органической кислоты, металлической соли аминокислоты, кальциевой соли аминокислоты и алюминиевой соли аминокислоты, или тритийзамещенное органическое вещество, способное к пенообразованию, скорее всего будут коагулировать благодаря повышенной гидрофобности.

В адсорбционном реакторе 42 различные низкомолекулярные органические вещества, полученные в результате реакции тритиевого обмена, адсорбируются при смешивании с адсорбентом, таким как мелкодисперсный порошок активированного угля и мелкодисперсный порошок цеолита, при перемешивании. Соединение, которое здесь должно быть адсорбировано, удаляется из воды в твердую фазу адсорбента в результате поглощения разнообразных распадающихся соединений, полученных под действием β -радиации и тритийзамещенных соединений (стадия 105).

Далее в реакторе 43 для примешивания экранирующего вещества добавляют при перемешивании экранирующий радиацию агент (стадия 106). Здесь мелкий порошок экранирующего радиоактивное вещество агента смешивают с радиоактивным веществом осажденной твердой фазы. Применяемый экранирующий материал представляет собой порошок или суспензию экранирующего материала, проявляющего экранирующее радиацию действие, например, минерала бария, содержащего кальций минерала, цеолита и глины.

В стадии 107 примешивают полимерный флокулянт, что приводит к коагуляции в реакторе 44 для катионного полимерного флокулянта. В стадии 108 примешивают полимерный флокулянт, что имеет результатом коагуляцию в реакторе 45 для анионного полимерного флокулянта.

В стадии 109 продукт коагуляции тритийзамещенной металлической соли органической кислоты и тритийзамещенной щелочно-металлической соли всплывает на поверхность и отделяется в резервуаре

50А для пневматического флотационного разделения.

При флотации и разделении в установке для пневматического флотационного разделения органическое вещество с небольшой гидрофобностью целиком всплывает на поверхность и отделяется на уровне практического применения, и получается прозрачная очищенная вода.

Затем всплывший и отделенный в резервуаре 50А для пневматического флотационного разделения шлам обезвоживается в дегидраторе 61 шлама (стадия 110). Дегидратор шлама представляет собой уже существующий дегидратор, и, в частности, такое устройство, в котором рассеянные капли воды не формируются на периферии обезвоживающего устройства. Например, дегидратор шлама включает мультиплексный дисковый дегидратор, ленточный осушитель, шнековый пресс с экранирующим ограждением, и тому подобные. Эта стадия обезвоживания выполняется в каждом блоке обработки, причем условия обращения с обезвоженным радиоактивным веществом и контроля его состояния могут изменяться соответственно каждому блоку обработки.

В стадии 111 обработанная в установке для пневматического флотационного разделения направляется в резервуар 53 для обработанной воды первого блока обработки. Таким образом, блок обработки заканчивается первой стадией. Согласно ситуации на месте предусматривается процесс обработки во втором блоке обработки, в котором резервуар 53 для обработанной воды первого блока обработки считается резервуаром 2 для подачи тритиевой сбросной воды. Подобным образом концентрация трития снижается до уровня, подходящего для процесса дренажной обработки, который обычно выполняется.

В реакции Вильбхаха в способе согласно варианту исполнения эффективность обработки в целом высока, поскольку различные тритийзамещенные органические вещества в качестве примесей захватываются активированным углем и цеолитом, а тритийзамещенные олефины, которые образуются в процессе радикальной реакции, и не растворяются в воде, также улавливаются активированным углем, цеолитом, молекулярным ситом, углеродными нанотрубками (CNT), или CNT в виде наностручков в ходе процесса. Однако выход процесса замещения трития варьирует в зависимости от количеств добавленных органических веществ и условий на месте. Поэтому этот блок повторяется несколько раз, а затем переходит в процесс обработки цезия и стронция, который является общим процессом очистки воды.

Согласно этому способу тритий, который обычно считается трудноотделимым, эффективно отделяется от сбросной воды в форме тритийзамещенного органического соединения, и фиксируется в формах тритийзамещенной соли металла и соли щелочного металла и органической кислоты, и в различных замещенных тритием органических веществах, которые являются менее растворимыми в воде. В результате действия добавок, включающих экранирующий радиоактивность материал, адсорбирующий органическое вещество материал и вспомогательное для обезвоживания средство, такие как активированный уголь и цеолит, тритийзамещенные молекулы удерживаются в целом в стабильных молекулах обезвоженного материала. Поэтому маловероятным представляется рассеяние системы вследствие реакции тритиевого обмена с содержащими тритий молекулами. В этом варианте исполнения тритий фиксируется в форме, которая проста в обращении. Тритий может быть преобразован в насыщенный тритием сырьевой материал.

Поскольку продукт согласно этому варианту исполнения является простым в обращении, продукт легко перерабатывается, например, отверждается со стеклом, и продукт легко перемещается в место для безопасного контроля и хранения, которое считается целесообразным.

Тритий в зафиксированных органических соединениях может преобразовываться в разнообразные ионизированные водорастворимые соединения вследствие β -распада. В этом способе фиксирования тритий окружен катионными и анионными флокулянтами и адсорбентом, которые формируют противоионы вблизи трития. По этой причине электрические заряды быстро нейтрализуются, и силы, обуславливающие отщепление и адсорбцию на адсорбенте, быстро изменяются до средней повышенной или пониженной энергии органического вещества. Таким образом, стабильность не теряется.

Соответственно, совокупность тритийсодержащих органических веществ, полученных способом согласно настоящему изобретению, пригодна в качестве формы, стабильно удерживающей тритий.

Из обычных исследований известно, что десорбция способом с использованием адсорбента (молекулярного сита и активированного угля) является затруднительной при отделении изотопа водорода. В настоящем изобретении этот случай является идеальным, и затрудненность десорбции оказывается преимуществом. В качестве адсорбента, используемого в настоящем изобретении, может быть широко применен адсорбент органических соединений. В качестве адсорбента могут быть использованы активированный уголь, цеолит, молекулярное сито, углеродные нанотрубки (CNT), или CNT в виде наностручков (поскольку молекулярное сито представляет собой адсорбент не только органического соединения, но также и трития, CNT является адсорбентом наночастиц, и CNT в виде наностручков является материалом, проявляющим свойства адсорбции и эффект экранирования рентгеновского излучения).

Когда каждый из неорганического флокулянта, катионного флокулянта и анионного флокулянта связывается с соединением, имеющим противоионы, ионная природа самого связанного соединения утрачивается, связанное соединение делается гидрофобным, и возрастает устойчивость к диффузии повторно замещенного трития. Это очень выгодно для предотвращения дестабилизации.

Совокупность множества блоков обработки, каждый из которых представляет собой вышеупомяну-

тый путь реакции, также является эффективной конфигурацией установки для регулирования нагрузки на процесс обработки воды ниже по потоку. Формирование этих блоков обработки также находится в пределах области настоящего изобретения.

Соответственно этому, непрерывная обработка для удаления трития из большого количества сбросной воды фактически возможна путем регулирования средней скорости потока до надлежащей величины расхода потока.

Промышленная применимость

В настоящем изобретении, которое представляет устройство обработки содержащей тритий загрязненной воды, даже когда содержание обуславливающего радиоактивное заражение нуклида варьирует в широком диапазоне, тритий может быть отделен и сконцентрирован безопасно в плане условий работы. Поэтому устройство может быть сооружено в течение короткого времени и систематически управляться на фактическом месте эксплуатации, связанном с радиоактивным заражением. Кроме того, возможны контроль и использование отделенного продукта.

Тритий выводится наружу и хранится в виде коагулированного радиоактивного вещества, содержащегося в материале, проявляющем экранирующие свойства. Используемые органическое соединение и неорганическая соль могут быть разделены при помощи процесса газификации органического вещества или тому подобного. Поэтому может быть проиллюстрирована промышленная применимость, при которой используются характеристики продукта в обрабатывающем устройстве, с которым легко обращаться и которое может использоваться вновь.

Промышленная применимость расширяется благодаря простоте работы и наличия необходимых материалов в способе согласно настоящему изобретению.

(1) Есть много информации о реакции замещения трития с органической кислотой. Кроме того, производство меченых веществ в качестве изотопного материала известно в области медицины. Когда хранение и контроль безопасности сырьевого материала выполняются надлежащим образом, то работа с ними проста, и изначально обладает универсальностью.

(2) Известно, что условиями повышения выхода реакции являются должное время реакции, интенсивное перемешивание и тесный контакт в методе Вильцбаха, в котором тритий приводится в контакт с органическим соединением, чтобы ввести метку в органическое соединение. В реакторе барботажного типа под давлением этот процесс происходит на границе раздела фаз на поверхности мелких пузырьков для различных органических соединений, добавленных для введения трития. По соображениям легкого разделения в расположенном ниже по потоку резервуаре для пневматического флотационного разделения согласно настоящему изобретению, реакция трития с органическим соединением, таким как органическая кислота, соль щелочного металла и органической кислоты, растворимая в воде аминокислота, и водорастворимая щелочнометаллическая соль аминокислоты, которые имеют атом водорода в α -положении, в качестве органического вещества, применяется с точки зрения превосходства получения способного к пенообразованию гидрофобного соединения. Граница раздела фаз воздух-жидкость обеспечивает ориентацию органического соединения. Кроме того, условия для реакции введения тритиевой метки выполняются благодаря сильному потоку. Поэтому реакция обмена между тритием и водородом в органическом соединении на границе раздела фаз воздух-жидкость эффективно протекает в реакторе барботажного типа под давлением.

(3) Известно, что реакция обмена между тритием и водородом в органическом веществе инициируется эмиссией β -излучения тритием при нормальной температуре. При реальной аварии, при которой повреждается важная часть атомной электростанции или тому подобное, известно, что для того, чтобы эффективно провести эту реакцию обмена в мелких частицах примесей органического вещества, полученного из генерирующего источника, гидроксидов металлов и оксидов металлов, является эффективным сильное перемешивание опасного вещества. В этой ситуации, макротечение и диспергирование мелких пузырьков и интенсивное течение в мелких пузырьках изначально проявляют перемешивающее действие, которое не вызывает рассеяния, является безопасным и не зависит от примесей.

(4) В методе Вильцбаха существует много примеров, в которых продолжительность реакции газобразного трития с водородом органического соединения в то же время при перемешивании устанавливается от нескольких часов до нескольких дней перемешивания, и произведение (кюри-день) концентрации трития и времени взаимодействия регулируется на условие от около 1 до 20. Однако существует сообщение, в котором значительное количество тритийзамещенного вещества получают с целевым при испытании, в котором время реакции при использовании чистого вещества составляет приблизительно от 0,1 до 9. Целью данного испытания является получение тритийзамещенного вещества. Однако ввиду того, что тритийзамещенный продукт является иным, нежели целевой, выход реакции снижается. В способе согласно настоящему изобретению продуктом также является захвативший тритий продукт, и электрические заряды нейтрализованы, и для стимулирования процесса удаления из адсорбента и противоположно во время процесса получают гидрофобное вещество. В традиционном сообщении о замещении органического вещества тритием с помощью метода Вильцбаха проводили повторяющееся испытание с реальным измерением при различных концентрациях тритиевых радиоактивных материалов для времени экспозиции от около 3 дней до 3 недель. Леммон описал пример, в котором ток около 3 мА прилагается к

трению при переменном токе высокого напряжения от 7 до 1,5 кВ, и время реакции сокращается до нескольких минут. В этом случае считается, что скорость реакции изменяется вследствие увеличения числа ионизированных молекулярных частиц. В настоящем изобретении также возрастает число ионизированных молекулярных частиц в реакции на мелких пузырьках, степень ионизации в граничной пленке раздела фаз жидкость-воздух увеличивается, и реакция стимулируется. Кроме того, перемешивание мелкими пузырьками и эффективность контакта между газообразным тритием и органическим веществом на границе раздела фаз воздух-жидкость сильно возрастает, и реакция протекает в течение короткого времени. При усовершенствовании метода Вильцбаха Леммон действует следующим образом. Когда создавалось и изменялось состояние ионизации молекул в реакции, увеличивалась эффективность замещения трития, и продолжительность реакции с тритием сокращалась до нескольких минут. Это имеет большое значение. Однако в настоящем изобретении, когда эта процедура выполняется с использованием полимерного флокулянта для молекул, имеющих электрический заряд, время реакции в процессе обязательно сокращается на основе кинетики реакций. Методика Леммона также может быть исполнена в реакторе Вильцбаха дисперсно-барботажного типа. (Восприимчивость органических соединений к введению меченых атомов обменом трития. Министерство внутренних дел США, Горнорудное управление (1961).

(5) В способе согласно настоящему изобретению продукт реакции с тритийзамещенной солью карбоновой кислоты, такой как неорганическая щелочнометаллическая соль, соль кальция, неорганическая соль металла, вызывает изменение структуры, что приводит к увеличению нерастворимости в воде и гидрофобизации. В результате усиливается реакционная способность в отношении неорганического флокулянта и органического флокулянта, и предельно легко происходят коагуляция и разделение. Тем самым снижаются затраты на обработку. В ходе этого процесса образуются цезиевые соли органических кислот. Однако их молекулярные производные в плане их структуры представляют собой так называемое мыло. Поэтому из логических соображений высока вероятность пенообразования и отделения молекулярных производных, подобно солям тритийзамещенных органических кислот.

(6) При взаимодействии трития с органическим соединением под действием радикалов образуются разнообразные соединения, и под действием β -излучения возникают ионизированные молекулы. Реакция имеет важное преимущество в том, что органическое вещество, имеющее тритий как изотоп водорода в молекуле, может быть подвергнуто флотации и отделено по следующим причинам: накопление и реагирование ионизированных молекул эффективно происходят на мелких пузырьках; сорбция веществ различных видов возможна благодаря произвольной последовательности и конфигурации гидрофобных и полярных групп в молекулах органического вещества; и состояние присутствия зоны, в которой проявляется сорбционная характеристика, может быть искусственно отрегулировано неорганическим флокулянтом, катионным полимерным флокулянтом и анионным полимерным флокулянтом. Различные органические молекулярные частицы, генерированные под действием β -излучения, преобразуются в различные соединения, поскольку их электронные структуры в основном относятся к органическим веществам, в том числе различным радикалам, анионам и катионам. В способе согласно настоящему изобретению молекулярные частицы противоионов (неорганических ионов, анионного полимерного флокулянта и катионного молекулярного флокулянта) находятся вблизи трития в то же время образования, и есть много реакционных зон на поверхности мелких пузырьков, создающих высокоэффективное перемешивание. Поэтому внутри коагулированного материала внедряются также разнообразные органические вещества. Кроме того, гидрофобные меченые тритием органические вещества с низкой молекулярной массой также поглощаются адсорбентом и дополняются коагулированным веществом. Благодаря этим процессам время реакции может быть обязательно сокращено, и может быть выделен стабильный продукт.

(7) Тритийзамещенные органические кислоты не ограничиваются реакцией (2). Могут быть использованы органическое соединение с образованием сложноэфирной связи, приводящим к нерастворимости в воде, основное органическое вещество, чтобы вызвать реакцию нейтрализации карбоновой кислоты, или тому подобное. Применимые материалы легко доступны в широком диапазоне и имеются на рынке. Это является преимуществом. В настоящем изобретении используется процесс, способный отделять различные продукты из сбросной воды при помощи флокуляции, адсорбции и гидрофобного разделения.

(8) Поскольку разделение обеспечивается пеной, стоимость разделения низка. Все флокулянты и экранирующий материал, которые используются при пневматическом флотационном разделении, представляют собой доступные материалы общего назначения, и не препятствуют выполнению работы.

(9) При помощи этого обрабатывающего устройства может быть переработана промывная вода, присутствующая на выходе из установки для обработки радиоактивных материалов. Конфигурация обрабатывающего устройства является простой, и требуемая мощность низка. Таким образом, обрабатывающее устройство может быть легко применено для переработки иных радиоактивных веществ, нежели тритий.

(10) Обрабатывающее устройство может быть применено для переработки меченого тритием соединения, в том числе меченой тритием щелочнометаллической соли органической кислоты, меченой литием щелочнометаллической соли аминокислоты, и меченого тритием соединения хлора.

(11) В соответствии со способом согласно настоящему изобретению меченое тритием органическое соединение может быть сконцентрировано путем сосредоточения на тонкой поверхности раздела фаз при

обработке с пневматическим флотационным разделением. Поэтому обработка с пневматическим флотационным разделением также может быть применена для обработки воды с низкой концентрацией загрязняющих примесей. Соответственно этому, может быть создан способ, пригодный для обработки трития с низкой концентрацией, путем концентрирования меченых тритием органических соединений с крайне низкой концентрацией. Это также является важным преимуществом промышленного значения полезности настоящего изобретения.

Список кодовых номеров позиций

- 1 - резервуар для хранения тритиевой сбросной воды;
- 2 - резервуар для подачи тритиевой сбросной воды;
- 10 - устройство для удаления трития;
- 20 - устройство для примешивания органического вещества;
- 20А - резервуар для примешивания органического вещества;
- 21 - устройство подачи органической кислоты;
- 22 - устройство подачи аминокислоты;
- 30 - устройство для проведения реакции замещения;
- 30А - реактор Вильцбаха дисперсно-барботажного типа;
- 32 - водяной бак под давлением;
- 34 - напорный водяной насос;
- 40 - флокуляционно-адсорбционный реактор;
- 41 - реактор для неорганической соли, неорганической соли щелочного металла, неорганической соли металла и неорганического флокулянта;
- 42 - адсорбционный реактор для мелкодисперсного порошка активированного угля, цеолита, молекулярного сита, углеродных нанотрубок (CNT), или CNT в виде наностручков;
- 43 - реактор для примешивания экранирующего вещества;
- 44 - реактор для катионного полимерного флокулянта;
- 45 - реактор для анионного полимерного флокулянта;
- 46А - устройство для подачи неорганической соли, неорганической соли щелочного металла, неорганической соли металла и неорганического флокулянта;
- 46В - устройство для подачи мелкодисперсного порошка активированного угля;
- 46С - устройство для подачи реагента, экранирующего радиоактивное вещество;
- 46D - устройство для подачи полимерного флокулянта;
- 46Е - устройство для подачи полимерного флокулянта;
- 46F - устройство для подачи анионного активированного реагента;
- 50 - устройство для пневматического флотационного разделения;
- 50А - резервуар для пневматического флотационного разделения;
- 51 - водяной бак под давлением;
- 52 - напорный водяной насос;
- 53 - емкость обработанной воды первого блока обработки;
- 60 - устройство для обработки шлама;
- 60А - реактор для коагуляции шлама;
- 61 - дегидратор шлама;
- 62 - конвейер для продукта обезвоживания шлама;
- 63 - резервуар для хранения сухого вещества шлама;
- 64 - резервуар для корректирования шлама;
- 65 - устройство для подачи полимерного флокулянта;
- 66 - устройство для подачи полимерного флокулянта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ замещения трития в загрязненной радиоактивным веществом воде, включающий следующие стадии:

а) замещение трития в загрязненной радиоактивным веществом воде посредством добавления органического вещества, выбранного из i) органической кислоты, ii) щелочно-металлической соли органической кислоты, iii) водорастворимой аминокислоты, iv) органической кислоты, к которой добавлена водорастворимая щелочно-металлическая соль аминокислоты, щелочно-металлическая соль органической кислоты или водорастворимая аминокислота и v) водорастворимой щелочно-металлической соли аминокислоты, к содержащей радиоактивное вещество загрязненной воде с содержанием трития; и

б) замещение трития в циркулирующих тонкодисперсных пузырьках в загрязненной радиоактивным веществом воде, в которую было добавлено органическое вещество, приводящее к реакции замещения водорода в α -положении к карбоксильной кислотной группе тритием на поверхности раздела фаз тонкодисперсных пузырьков с получением тритийзамещенного продукта; и

с) отделение тритийзамещенного продукта из загрязненной радиоактивным веществом воды по-

средством пневматической флотации.

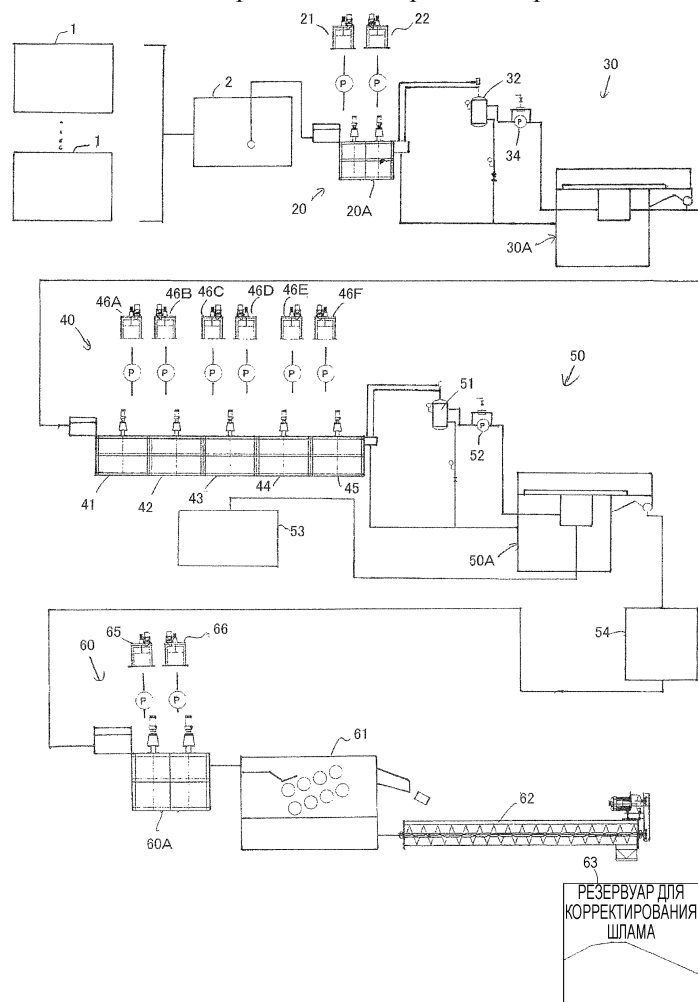
2. Способ удаления трития, включающий введение загрязненной радиоактивным веществом воды, содержащей тритийзамещенный продукт, полученный на стадии б) в п.1, в флокуляционный реактор, и добавления неорганической соли в качестве флокулянта для увеличения нерастворимости или гидрофобности тритийзамещенного продукта; дополнительное добавление полимерного флокулянта для коагуляции тритийзамещенного продукта, прореагировавшего с неорганической солью; и переливание коагулированного тритийзамещенного продукта в резервуар для пневматического флотационного разделения, и перемешивания продукта водой под давлением, содержащей нанопузырьки, для флотации и отделения тритийзамещенного продукта при помощи нанопузырьков.

3. Способ удаления трития по п.2, включающий добавление совместно коагулируемого материала, экранирующего радиоактивное вещество к тритийзамещенному продукту, перед добавлением неорганической соли в качестве флокулянта.

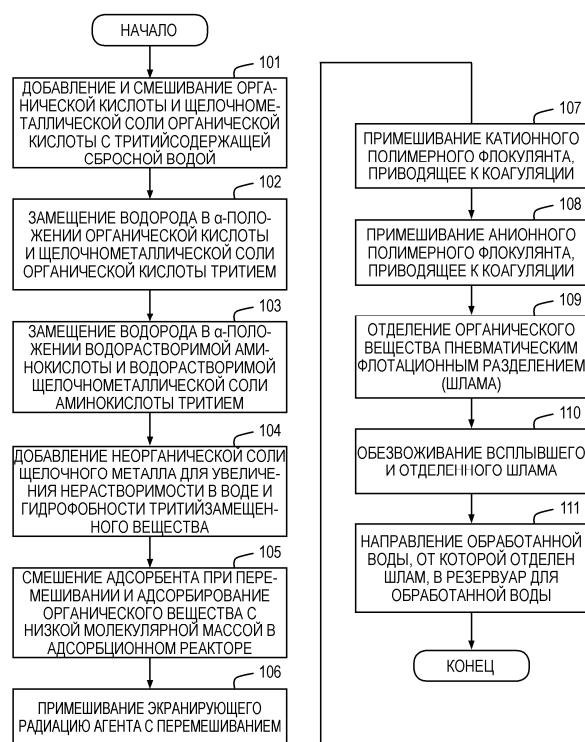
4. Способ удаления трития по п.2, включающий добавление адсорбента, в том числе по меньшей мере одного из совместно коагулируемого порошка активированного угля, порошка цеолита и порошка органического вещества к тритийзамещенному продукту, перед добавлением неорганической соли в качестве флокулянта.

5. Способ удаления трития по любому из пп.2-4, включающий добавление поверхностно-активного вещества после добавления полимерного флокулянта для регулирования способности тритийзамещенного продукта к пенообразованию.

6. Способ удаления трития по любому из пп.2-5, включающий дегидратацию-отверждение для обезвоживания всплывшего вещества с образованием твердого материала.



Фиг. 1



Фиг. 2

