

(19)



(10) **LT 5124 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **5124**

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 20/18**
C01B 33/26

(21) Paraiškos numeris: **2002 077**

(22) Paraiškos padavimo data: **2002 07 02**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2004 01 26**

(45) Patento paskelbimo data: **2004 04 26**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Jonas GYLYS, LT
Allaksandr VARABYEU, BY
Vladimir SHABLOVSKI, BY
Vadim SAFRONOV, LT

(73) Patento savininkas:

Jonas GYLYS, Raudondvario pl. 196-6, 3021 Kaunas, LT
Allaksandr VARABYEU, Slobodskaja ul. 107-73, Minsk, BY

(74) Patentinis patikėtinis:

Marija LENKUTIENĖ, Patentinių paslaugų centras, UAB, J. Basanavičiaus g.
11/1, LT-2600 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Ceolitinio sorbento gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas cheminės technologijos sričiai, konkrečiai ceolitinių sorbentų gavimo būdai, ir gali būti pritaikytas radionuklidų pašalinimui iš vandeninių tirpalų, dezaktyvuojant objektus ir įrangą, vėliau fiksuojant radionuklidus. Siekiant pagerinti sorbento sorbcines selektyvines savybes bei praplėsti sorbuotinių radionuklidų spektrą, ceolito turinčią žaliavą prisotina šarmų tirpalu, o po to kaitina 305-550 °C temperatūroje. Be to, žaliavą prisotina 5-8 % koncentracijos kalio šarmo tirpalu. Pradinę žaliavą prisotinus 4-5 % koncentracijos kalio šarmo tirpalu, kaitina 0,5-1 h 140-150°C temperatūroje ir po to praplauna vandeniu, kurio pH yra 10-11. Kalio šarmu prisotintą pradinę žaliavą, turinčią 0,5-2 % organinių junginių (perskaičius grynai angliai), kaitina 0,5-1,5 h 350-550°C temperatūroje ir tuo pačiu metu tiekia karštą orą.

Išradimas priskiriamas cheminės technologijos sričiai, konkrečiai ceolitinių sorbentų gavimo būdai, ir gali būti pritaikytas radionuklidų pašalinimui iš vandeninių tirpalų, dezaktyvuojant objektus ir įrangą, vėliau fiksuojant radionuklidus.

Žinomas ceolitinių sorbentų, turinčių kubinę $12,24+12,27\text{\AA}$ gardelę (ceolitiniai A grupės), gavimo būdas (Žiūr. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита – М.: Мир, 1976, - с.731-764). Ceolitiniai sorbentai gaunami iš aliumosilikatinės žaliavos ją termiškai apdorojant (kristalizacijos stadija) bei po to granuliuojant gautą miltelinį produktą kartu su rišamąja medžiaga (dažniausiai moliu, kurio pridedama apie 10-20 masės%) ir kaitinant $450+600^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Esminis šių sorbentų trūkumas – santykinai mažas cezio ir stroncio radionuklidų selektyvumas.

Artimiausias siūlomam išradimui yra (A) tipo ceolitinio sorbento turinčio kubinę $12,24+12,27\text{\AA}$ gardelę gavimo būdas (žiūr. RU2057582, BO1J20/18). Šiuo būdu gaunant (A) tipo ceolitinį sorbentą, kubinės struktūros žaliavą, savo sudėtyje turinčią ceolito ir iki 0,2% smulkiadispersinės anglies, kaitina $450-600^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.

Šio būdo trūkumas yra tas, kad ilga gavimo proceso trukmė, be to, pageidaujamas rezultatas pasiekiamas tikrai tuo atveju, jeigu žaliavoje yra smulkiadispersinės anglies.

Numatomo išradimo tikslas – sorbento sorbcinių – selektyvinių savybių pagerinimas bei sorbuotinių radionuklidų spektro praplėtimas.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad ceolito turinčią žaliavą prisotina šarmų tirpalu, o po to kaitina $350-550^{\circ}\text{C}$. Be to, žaliavą prisotina 5-8% koncentracijos kalio šarmo tirpalu. Žaliavą, prisotinus 4-5% koncentracijos kalio šarmo tirpalu, kaitina 0,5-1h $140-150^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir po to praplauna vandeniu, kurio $\text{pH}=10-11$. Kalio šarmu prisotintą pradinę žaliavą, turinčią 0,5-2% organinių junginių (perskaičiavus grynai angliai), kaitina 0,5-1,5h $350-550^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir tuo pačiu metu tiekia karštą orą.

Ceolitai – silikatų klasės mineralų grupė. Daugiausia tai aliumosilikatai, kurių formulė $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$; kur M – šarminiai arba šarminių žemių metalai, n – oksidacijos laipsnis. Ceolitai pasižymi griežta ir taisyklinga porų struktūra. Šios poros įprastinėmis temperatūros sąlygomis būna užpildytos vandens molekulėmis. Jeigu iš ceolito porų pašalintų vandenį, – poros gali būti vėl užpildytos vandeniu arba kitomis medžiagomis.

Sintetinius ceolitus gauna kristalizuojant $80+100^\circ C$ temperatūroje mišinį iš silikatų ir Na aluminato. Susidariusius kristalus ($1+15\mu m$) maišo su $15+20\%$ plastiško molio ir iš gauto mišinio formuoja $2+4mm$ diametro granules. Dėl katijonų mainų, pvz. $CaCl_2$ tirpale, ceolitai iš Na-formos įgauna Ca-formą. Granuliuoto ceolito piltnis tankis – $0,62+0,78 kg/m^3$, atsparumo riba slėgiui $8+15 mPa$, dinaminės drėgmės imlumas – $90+160 mg/cm^3$. Bendros paskirties ceolito molių santykis SiO_2/Al_2O_3 – nuo 1 iki 2, o atsparių rūgštims – nuo 6 iki 10. Pradinė žaliava turi $80+85\%$ ceolito. Gatavame produkte (po demineralizavimo) yra $78+81\%$ ceolito.

Atlikti eksperimentai parodė, kad prisotinus ceolito žaliavą šarmu, terminio apdirbimo (kaitinimo) metu ceolito gardelės aliuminis ir silicis ištirpsta, virsdami $KAlO_2$ ir K_2SiO_3 druskomis, kurios yra ypatingai efektyvūs sorbentai – radionuklidų daugiakrūvių jonų flokulantai.

Be to, šarminio apdirbimo metu, sorbento matricoje susiformuoja transportinių porų (kanalėlių) sistema. Tuo pačiu žymiai pagerėja tikslinių tirpalo komponentų joninės kaitos sorbento kalio jonais kinetiniai parametrai.

Ceolito gardelėje jonų kaitos katijonu yra kalio jonas, kurio joninis spindulys yra artimiausias analogiškam cezio ir stroncio jonų parametrui. Tai yra vienas iš veiksnių, lemiančių geras cezio ir stroncio sugėrimo jonų kaitos charakteristikas – difuzijos koeficientus, paskirstymo konstantas ir, galų gale, cezio ir stroncio radionuklidų dinaminės kaitos tūrį. $KAlO_2$ ir K_2SiO_3 druskos (aluminatas bei kalio silikatas) yra efektyvūs koloidiniame arba pusiau branduolinių kompleksų būvyje esančių radionuklidų sugėrikiai.

Pateikiame ceolitinio sorbento gavimo būdo pavyzdžius.

1 pavyzdys. 100g ceolito prisotina 5-8% KOH tirpalu, kaitina 0,5-1,5h 350-550° C temperatūroje. Gauna 92-95g (A) ceolito sorbento, kurio tankis yra 0,8-0,85 g/cm³, stiprumas gniuždymui sudaro 7,5 N/granulei.

2 pavyzdys. 100g ceolito prisotina 4-5% KOH tirpalu, kaitina 0,5-1,0h 140-150° C temperatūroje, po to praplauna vandeniu, kurio pH=10-11. Gauna 88-92g sorbento, kurio charakteristikos analogiškos nurodytoms 1 pavyzdyje.

3 pavyzdys. 100g apdoroto ceolito, kuriame yra organinių medžiagų (jų kiekis, perskaičiavus į gryną anglį, būtų apie 0,5-2%), prisotina 5-8% KOH tirpalu, kaitina 0,5-1h 350-550° C temperatūroje, tuo pat metu į krosnį tiekiami karštą orą. Gauna 90-92g sorbento, turinčio aukščiau aprašytus parametrus.

Tyrimo rezultatus pateikiame lentelėje. Gautų ceolitinių sorbentų sorbcinės-selektyvinės savybės lyginamos su prototipo savybėmis. Lyginama, prisilaikant sąlygų, artimų toms, kuriose buvo tiriami sorbentai, gauti pagal technologiją, išdėstyta prototipo aprašyme.

Sorbentas	Paskirstymo konstanta, Kd	
	Cr	Cs
1. Prototipas	1250	3300
2. 1-as pavyzdys	1340	2900
3. 2-as pavyzdys	1210	3450
4. 3-čias pavyzdys	1380	3570

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad sorbentai, gauti siūlomu būdu, pasižymi geresnėmis cezio ir stroncio radionuklidų sorbcinėmis-selektyvinėmis savybėmis, negu sorbentai, gauti pagal prototipo gavimo būdą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Ceolitinio sorbento gavimo būdas, apimantis ceolito turinčios žaliavos iškaitinimą aukštoje temperatūroje, b e s i s k i r i n t i s tuo, kad ceolito turinčią žaliavą visų pirma prisotina šarmų tirpalu, o po to kaitina 350-550° C temperatūroje.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i n t i s tuo, kad žaliavą prisotina 5-8% koncentracijos kalio šarmo tirpalu.
3. Būdas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i n t i s tuo, kad pradinę žaliavą prisotina 4-5% koncentracijos kalio šarmo tirpalu, kaitina 0,5-1h 140-150° C temperatūroje ir praplauna vandeniu, kurio pH=10-11.
4. Būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i n t i s tuo, kad kalio šarmu prisotintą pradinę žaliavą, turinčią 0,5-2% organinių junginių (perskaičiavus grynai angliai), kaitina 0,5-1,5h 350-550° C temperatūroje ir tuo pačiu metu tiekia karštą orą.