

G21F 9/12 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)
B82Y 99/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2020-65**
(22) Přihlášeno: **11.02.2020**
(40) Zveřejněno: **27.01.2021**
(Věstník č. 4/2021)
(47) Uděleno: **17.12.2020**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.01.2021**
(Věstník č. 4/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
Royal Society of Chemistry., 2019, E. Kukleva : "Surface protolytic property....titanium dioxide nanoparticles", 2019, vol.9, 21989-21995., CZ PV 2016-700 A3; CZ PV 226-95 A3.

(73) Majitel patentu:
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6,
Dejvice, CZ
Vojenský výzkumný ústav, s. p., Brno, Pisárky, CZ

(72) Původce:
Ing. Ota Fišera, Ph.D., Brno, Líšeň, CZ
Ing. Jaroslav Kareš, Olomouc, Nové Sady, CZ
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D., Praha 6, Ruzyně, CZ
doc. RNDr. Ján Kozempel, Ph.D., Uherský Brod,
CZ
RNDr. Martin Vlk, Ph.D., Unín 90846, SK
Ing. Lenka Procházková, Ph.D., Zbiroh, CZ
Ing. Kateřina Fialová, Blovice, CZ
Ing. Martin Palušák, Praha 6, Bubeneč, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Zařízení a způsob pro separaci radionuklidů
z oplachových roztoků**

(57) Anotace:
Zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků, které obsahuje
- alespoň jeden vyjímatelně uložený mechanický filtr obsahující alespoň jednu přepážku s velikostí otvorů od 5 do 20 mm,
- sorpční filtrační modul obsahující alespoň jeden vyjímatelně uložený sorpční filtr obsahující polymerní nosič s nanosenou aktivní sorpční složkou tvořenou nanočásticemi alespoň jednoho oxidu kovu, přičemž velikost nanočástic je v rozmezí 10 až 800 nm, a oxid kovu je vybrán ze skupiny zahrnující oxid nikelnatý, oxid zirkoničitý, oxid titaničitý a jejich směsi,
- volitelně alespoň jeden vyjímatelně uložený dočišťovací filtr se směsí ZrO₂-TiO₂,
přičemž filtry jsou vzájemně spojeny trubicemi, a přičemž filtry, resp. filtrační moduly, jsou uloženy ve výše uvedeném pořadí ve směru toku oplachového roztoku zařízením.
Předkládané řešení rovněž poskytuje postup separace radionuklidů z oplachových vzorků využívající toto zařízení.

Zařízení a způsob pro separaci radionuklidů z oplachových roztoků

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká konstrukce zařízení a způsobu separace radionuklidů z oplachových roztoků s použitím nanokompozitních filtrů.

Dosavadní stav techniky

Během likvidace radiační havárie nebo při specializovaném zásahu integrovaného záchranného systému (IZS) v případě nenadále radiační události je mimo jiné produkován radioaktivní odpad ve formě radioaktivních oplachových roztoků, pocházejících z dekontaminace techniky a osob na místě zásahu. Produkované radioaktivní odpady představují logisticky náročný úkol a bezpečnostní riziko při jejich jímání, zpracování a zejména transportu na místo jejich konečné likvidace. Retenci radionuklidů z oplachových roztoků v místě zásahu je možné dosáhnout zmenšení objemu finálně likvidovaných radioaktivních odpadů a snížit tak rizika spojená s tímto typem odpadů.

20

V současné praxi likvidace radiační havárie nejsou zavedeny postupy pro separaci radionuklidů nebo jiný způsob snižování objemu radioaktivních odpadů v průběhu nebo v místě havárie. Nejčastější technologie používaná pro finální zpracování kapalných nízkoaktivních radioaktivních odpadů je odpařování. Tato technologie je ale pro mobilní nasazení nevhodná jak z hlediska energetické a technologické náročnosti, tak i z hlediska radiační ochrany. Další možnosti jsou standardní technologie čištění odpadních vod. Ty jsou převážně s pevnou zástavbou určené na zpracování velkého objemu odpadních vod. Pro čištění radioaktivních roztoků není vhodné biologické čištění. Radionuklidy v odpadních vodách se zabývá málo projektů. Jedním z nich je český patent CZ 284962, který řeší čištění vod od uranu a radia. Používají se při tom flokulační a srážecí činidla a systém několika nádrží. Takový systém není vhodný pro mobilní aplikace, protože dochází ke spolusrážení přítomných radionuklidů a jejich následné separaci sedimentací. Popsaný proces vyžaduje reakční nádobu na spolusrážení přítomných radionuklidů a několik jímek na následnou sedimentaci a odkalení.

Systém čištění radioaktivních oplachových vod v místě havárie by měl umožňovat kontinuální zpracování, není tedy vhodné použití různých typů stacionárních reaktorů, usazovacích nádrží apod. Mezi kontinuální čistící postupy je možné řadit reverzní osmózu nebo nanofiltraci. Tyto technologie mají malou pracovní kapacitu, nízkou rychlost zpracování odpadu a jsou energeticky náročné.

40

Jako optimální se jeví využití chemických separačních metod k odstranění radionuklidů ze zpracovávaného roztoku. V praxi existuje mnoho zavedených metod separace radionuklidů: srážení, kapalinová extrakce, iontová výměna. Chromatografické uspořádání uvedených metod, které umožňuje kontinuální průběh operace, se používá v praxi, při přípravě pitné vody. Zejména se uplatňuje iontová výměna. Ta se používá například ke snižování koncentrace uranu ve zdrojích pitné vody [Stehno, Sborník konference Pitná voda 2010, 187 až 192 (2010); InformConsultAqua s.r.o. – odstranění uranu].

Současná řešení eliminace oplachových vod představují sběr odpadních oplachových vod do retenčních nádrží (vaků) o objemech 2 až 3 m³, kde proběhne sedimentace hrubých nečistot. Oplachové vody mohou obsahovat jako dekontaminační přísady kyselinu citrónovou, surfaktanty a detergenty (AES253, Neodekont atd.), příměsi pro přípravu nízkotuhoucích směsí (např. monoethanolamin) a antikorozivní příměsi (thiomočovina). Odčerpávání usazených oplachových vod probíhá čerpadlem z horní části vaku tak, aby sediment nebyl narušen, a před čerpadlo je předřazen jako filtr hrubých nečistot pouze sací koš. Množství hrubých nečistot závisí na technice,

55

1 která je aktuálně dekontaminována. V dekontaminačním prostoru jsou velké kusy zásahové
 5 techniky (vozidla) dekontaminovány v mělkém bazénu, kde kaly a hrubé nečistoty sedimentují
 přímo a oplachové vody jsou odváděny čerpadlem do retenčních nádrží. Často dochází k ucpávání
 čerpadla a zanášení hrubého filtru. Průtoky oplachových roztoků pro dekontaminaci osob se
 10 typicky pohybují v rozmezí 20 až 30 l·min⁻¹ (max. 40 l·min⁻¹), a průtoky pro techniku při
 předčištění tlakovou smyčkou jsou typicky kolem 40 l·min⁻¹, a v dekontaminační smyčce
 200 l·min⁻¹. Při současných zavedených postupech je voda z retenčních nádrží po ukončení
 dekontaminace odvážena k likvidaci. Předkládaný vynález si klade za úkol snížit množství
 oplachových roztoků, které je nutno převážet a likvidovat.

Podstata vynálezu

15 Předkládaný vynález se týká způsobu odstranění radionuklidů z oplachových roztoků, jehož
 podstata spočívá v neselektivní sorpci radionuklidů na kompozitních filtrech s obsahem nanočástic
 oxidů kovů v polymerní matrici. Rovněž se týká zařízení vhodného pro provádění tohoto způsobu
 odstranění. Dekontaminační oplachové roztoky, pocházející například ze zásahu složek
 integrovaného záchranného systému (IZS) při nehodách, haváriích nebo úmyslném zneužití
 20 radionuklidových zdrojů (jaderné zbraně, „špinavá bomba“), mohou obsahovat radionuklidy
 reprezentující veškeré štěpné produkty a radioaktivní produkty jejich přeměny ze skupin
 alkalických kovů, kovů alkalických zemin, přechodných kovů a kovů vnitřně přechodných, a
 radioaktivních kovů a prvků III. až VIII. skupiny periodické tabulky prvků. Zejména se v takových
 oplachových roztocích mohou vyskytovat radionuklidy I, Xe, Cs, Ba, Sr, Pu, Y, Ra, Co, Am, Cr,
 25 Mo, Cu, Zr, Ac, Th, Fr, stejně jako radionuklidy vzniklé aktivací kovových materiálů, např. Fe,
 Co, Ni, Zn. Tyto radionuklidy mají dlouhé i krátké poločasy rozpadu, rychle se uvolňují do
 životního prostředí a přímo ohrožují složky IZS a civilní obyvatelstvo. Postup a zařízení podle
 vynálezu umožňují přímou redukci množství odpadů na místě zásahu, regeneraci a úpravu pH
 oplachových vod, a jejich další či opakované využití v místě zásahu. Postup a zařízení podle
 30 vynálezu takto dále přispějí k ochraně civilního obyvatelstva a složek IZS v místě zásahu, kde
 budou eliminovány radionuklidy přímo ohrožující životy a zdraví obyvatel a zasahujících složek.

Předmětem předkládaného vynálezu je zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových
 roztoků, které obsahuje:

- 35 – alespoň jeden vyjímatelně uložený mechanický filtr obsahující alespoň jednu přepážku
 s velikostí otvorů od 5 do 20 mm,
- sorpční filtrační modul obsahující alespoň jeden vyjímatelně uložený sorpční filtr obsahující
 40 polymerní nosič s nanosenou aktivní sorpční složkou tvořenou nanočásticemi alespoň jednoho
 oxidu kovu, s výhodou ve tvaru kuliček, tyčinek, a/nebo trubiček, přičemž velikost nanočástic
 je v rozmezí 10 až 800 nm, a oxid kovu je vybrán ze skupiny zahrnující oxid nikelnatý, oxid
 zirkoničitý, oxid titaničitý a jejich směsi,
- volitelně alespoň jeden vyjímatelně uložený dočišťovací filtr se směsí ZrO₂-TiO₂,
 45 přičemž filtry jsou vzájemně spojeny trubicemi, a přičemž filtry, resp. filtrační moduly, jsou
 uloženy ve výše uvedeném pořadí ve směru toku oplachového roztoku zařízením.

Trubice mohou být pevné (potrubí) nebo flexibilní (hadice).

50 Mechanický filtr s výhodou obsahuje alespoň dvě přepážky zařazené za sebou, přičemž přepážky
 mají různé velikosti otvorů, přičemž velikost otvorů v přepážkách se ve směru toku oplachového
 roztoku zařízením zmenšuje.

55 Mechanický filtr je v některých provedeních s výhodou sestavený z filtračních přepážek
 z nerezových mříží, přičemž první přepážka je z nerezové mříže o velikosti oka 20 x 20 mm, druhá

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
- prepážka ve vzdálenosti 50 až 200 mm od první prepážky je z nerezové mříže o velikosti oka 10 x 10 mm, a třetí prepážka ve vzdálenosti 50 až 200 mm od druhé prepážky je z nerezové mříže o velikosti oka 5 x 5 mm. V jiném výhodném provedení je filtr sestavený z filtrační desek, přičemž první filtrační deska má velikost otvorů (průměr) 20 až 25 mm, následně ve vzdálenosti 50 až 200 mm od první filtrační desky je druhá filtrační deska s velikostí otvorů (průměr) 10 až 12 mm, a ve vzdálenosti 50 až 200 mm od druhé filtrační desky je třetí filtrační deska s velikostí otvorů (průměr) 6 až 4 mm. Mechanický filtr může s výhodou být osazen postranními ventily pro oplach mechanických nečistot z lože v případě zanesení.
- Systém sorpčních filtrů je modulární a tvoří sorpční filtrační modul. Každý sorpční filtr obsahuje aktivní oxidickou nanosložku imobilizovanou na polymerním nosiči, a sorpční filtrační modul obsahuje alespoň jeden takovýto sorpční filtr. S výhodou je využito kombinace více sorpčních filtrů, např. dvou filtrů: NiO/polymer a NiO-TiO₂/polymer nebo NiO/polymer a ZrO₂-TiO₂/polymer nebo ZrO₂-TiO₂/polymer a NiO-TiO₂/polymer a jejich vzájemných kombinací v různém pořadí. Příklady uspořádání tří sorpčních filtrů reprezentují libovolné kombinace filtrů NiO/polymer, NiO-TiO₂/polymer a ZrO₂-TiO₂/polymer, přičemž se v jedné kombinaci mohou opakovat filtry stejného typu. Sorpční filtry a jejich kombinace je možné kombinovat, slučovat a násobit, a uzpůsobit tak průtok filtračním systémem podle provozní kapacity čerpadel, s výhodou průtok v rozmezí 20 až 40 l·min⁻¹. S výhodou lze sorpční filtry kombinovat do uspořádání po n sorpčních filtrech ve vzájemných kombinacích, kde n je počet sorpčních filtrů v sériovém a/nebo paralelním uspořádání, přičemž n je rovno libovolnému celému číslu v rozmezí 1 až 40. Taková uspořádání umožňují s výhodou sestavení a úpravu zařízení podle aktuální situace v místě radiační havárie, např. použití více typů aktivních složek, a podle aktuální funkce (záchyt radionuklidů, eluce, promývání atd.).
- V jednom výhodném provedení jsou sorpční filtry zařazeny za sebou (sériově) v pořadí: NiO/polymer, NiO-TiO₂/polymer, ZrO₂-TiO₂/polymer. S výhodou je polymerem polyakrylonitril (PAN).
- Sorpční filtry mohou být v modulu usprádaný sériově. Oplachový roztok pak prochází všemi filtry postupně. Pro případ poruchy filtrů může být před sorpčními filtry předřazen ventil ovládající tok a odbočka vedoucí k výstupu sorpčního filtračního modulu (bypass kolem sorpčních filtrů).
- Sorpční filtry mohou být v modulu uspořádány paralelně, tedy oplachový roztok prochází sorpčními filtry v jedné nebo více paralelních větvích. Na začátku, a popřípadě i na konci, paralelních větví je zařízení opatřeno ventily ovládajícími tok (např. ve formě vícecestných kohoutů, obvykle trojcestných kohoutů) a popřípadě i odbočkami, přičemž tyto odbočky mohou vést od konce jedné větve na začátek jiné větve, nebo od začátku větve přímo k výstupu ze sorpčního filtračního modulu (bypass kolem sorpčních filtrů).
- Ve výhodném provedení jsou tedy sorpční filtry vedeny paralelně v několika větvích. Pomocí ventilů je možné zapojit vždy jednu větev s náplní filtrů optimalizovanou pro konkrétní radionuklid a/nebo pH roztoku. Recirkulací je možné takto vyčištění roztok přečerpat do další větve, optimalizované pro jiný radionuklid a/nebo jiné pH. Tento způsob rovněž umožňuje pokračovat ve filtraci i v případě, kdy dojde k ucpaní jedné z větví. Jednotlivé filtry mohou být nahrazovány při uzavření příslušné větve.
- Zařízení může být dále opatřeno dalšími ventily pro ovládání toku, zejména v místě pro vstup oplachového roztoku nebo regeneračního roztoku do zařízení, a/nebo mezi sorpčními filtry obsahujícími oxidy kovů, případně mezi sorpčními filtry obsahujícími oxidy kovů a dočišťovacím filtrem. V druhém případě je ventil s výhodou určen pro vstup pufry pro úpravu pH.
- Ve výhodném provedení jsou alespoň filtry obsahující aktivní sorpční složku tvořenou nanočásticemi alespoň jednoho oxidu kovu uloženy v olověných stínicích krytech. V některých provedeních mohou být stínicím krytem opatřeny všechny filtry.

Jako aktivní sorpční složka jsou v předkládaném vynálezu používány nanomateriály - oxidy kovů o rozmezí velikostí 10 nm až 800 nm. S výhodou jsou nanočástice oxidů kovů tvořeny materiálem vybraným ze skupiny zahrnující oxid nikelnatý, směs oxidu nikelnatého a titaničitého v molárním poměru Ni:Ti v rozmezí od 1:10 až 10:1, a směs oxidu zirkoničitého a titaničitého v molárním poměru Zr:Ti v rozmezí od 0,5:10 až 10:0,5.

Aktivní sorpční složky jsou komerčně dostupné, nebo mohou být připravovány postupy známými v literatuře.

Například NiO může být vyráběn fotochemickou metodou a následně tepelně zpracován při 250 °C tak, aby byla zachována velikost částic do 20 nm a vysoký měrný povrch (až 180 m²·g⁻¹) [český patent č. 302445]. Původci tohoto vynálezu bylo zjištěno, že NiO vyrobený fotochemickou metodou má výrazně zvýšenou účinnost při zachycování radionuklidů oproti komerčně dostupnému NiO.

Kompozitní nanosorbent NiO-TiO₂ může být připraven například hydrolyzou tetra-*n*-butyl orthotitanátu (TBOT) vodnou suspenzí nanopráškového NiO [Kukleva E. et al. RSC Adv. 2019, 9, 21989-21995]. Oxidické nanomateriály ZrO₂-TiO₂ lze připravit hydrolytickými metodami, kdy se v různých molárních poměrech smísí v bezvodém isopropylalkoholu *n*-butylortotitanát a zirkonium *n*-propoxid a následně hydrolyzují přidávkem ekvivalentního množství ultračisté vody [Erikson M. et al. Materials Science and Technology 2006, 22 (5), 611-614].

Nevýhodou samostatně používaných oxidických materiálů je jejich částečná rozpustnost v bazických a kyselých roztocích, a tedy riziko vymývání aktivní složky z filtračního lože během regenerace filtru. Kvůli charakteru práškových materiálů hrozí reálně taktéž uvolňování částic sorbentu a rozpouštění lože během sorpce. Kompozice aktivní sorpční složky – oxidických nanomateriálů, a polymerního nosiče výrazně zvyšuje fyzikální a chemickou odolnost filtru proti vymývání aktivních složek a polymerní pojiva mohou rovněž působit synergicky. Oxidické nanomateriály byly do polymerní matrice (nosiče) zabudovány pomocí postupů uvedených v literatuře [WO 2002033734 A2, US 7629292 B2].

Aktivní sorpční složka je tedy imobilizována na polymerním nosiči, jímž s výhodou může být homopolymerní polyakrylonitril (PAN), nebo kopolymer polyakrylonitrilu s obsahem 0,1 až 15 % hmotn. akrylátů, s výhodou vinylacetátu, methyлакrylátu, methylmetakrylátu nebo vinylpyridinu. Polymerní nosič může být například ve formě vláken, sférických částic o průměru v rozmezí 0,5 až 10 mm, nebo trubiček o průměrech v rozmezí 0,5 mm až 10 mm. Obsah aktivní složky v polymerním nosiči je s výhodou 10 až 80 % hmotn., výhodněji 40 až 60 % hmotn.

Výhodné je zařazení filtru s aktivní náplní ZrO₂-TiO₂ za úsek, v němž dochází k úpravě pH (zejména na hodnoty v rozmezí 8 až 10), čímž tento filtr plní úlohu dočišťovacího filtru.

S výhodou zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků dále obsahuje zařízení pro úpravu pH sestávající ze zásobníku pufry, dávkovače pufry a třicestného ventilu, zařazené před sorpčním filtračním modulem nebo v sorpčním filtračním modulu. Toto zařízení pro úpravu pH může být v provedeních, kdy sorpční filtrační modul obsahuje více sorpčních filtrů uspřádaných paralelně nebo více sad sorpčních filtrů uspořádaných paralelně, předřazeno jedné nebo více z paralelních větví.

Zařízení pro úpravu pH s výhodou upravuje pH na hodnoty v rozmezí 2 až 12, například na hodnoty 2, 4, 6, 9, 12. Vhodné pufrы pro použití v tomto zařízení obsahují s výhodou vodné roztoky kyseliny dusičné o koncentraci v rozmezí 0,004 až 0,025 mol·l⁻¹, kyseliny citrónové o koncentraci v rozmezí 0,005 až 0,015 mol·l⁻¹ a/nebo soli dihydrogen citronanu sodného o koncentraci v rozmezí 0,0015 až 0,01 mol·l⁻¹, a/nebo vodné roztoky hydroxidu sodného o koncentraci v rozmezí 0,004 až

0,025 mol·l⁻¹, a/nebo vodné roztoky hydroxidu draselného o koncentraci v rozmezí 0,004 až 0,025 mol·l⁻¹.

5 Ve výhodném provedení může zařízení dále obsahovat čerpadlo pro pohánění oplachového roztoku nebo elučního (regeneračního) roztoku zařízením, a/nebo pomocné dávkovací čerpadlo pro čerpání pufru pro úpravu pH, a/nebo čerpadlo pro bočný oplach lože mechanického filtru.

10 Zařízením podle vynálezu je tak sorpční filtrační modul pro retenci radionuklidů z dekontaminačních oplachových vod. Jedná se o modulární filtrační systém umožňující výměnu vyjimatelně uložených filtrů, kdy každý sorpční filtrační modul může s výhodou obsahovat filtry každý s jinou aktivní složkou umožňující sorpci skupiny radionuklidů. Zároveň může být zapojeno několik sorpčních filtrů v sérii nebo paralelně, propojených vícecestnými ventily, s výhodou třícestnými, přes hadice nebo potrubí, což umožňuje použití filtru pro široké rozmezí koncentrací radionuklidů v oplachových vodách a uzpůsobení filtračního systému z hlediska aktuálně
15 požadovaného průtoku a objemu zpracovaných roztoků. Sorpční filtrační moduly mohou být s výhodou stíněny pomocí stínícího krytu z olovených plátů, tvořících vnější obal filtrační soustavy o tloušťce 10 až 150 mm, což například u retenčních nádrží není možné. Složení filtrační jednotky je v nejuvhodnějším sériovém provedení následující: třícestný ventil, mechanický filtr, dále třícestný ventil, filtry s aktivní sorpční složkou a polymerním nosičem, pomocné čerpadlo,
20 dočišťovací filtr se ZrO₂-TiO₂.

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob separace radionuklidů z oplachových roztoků, v němž se radioaktivní oplachový roztok provádí přes zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků popsané výše, přičemž se radionuklidy obsažené v oplachovém roztoku
25 sorbují v sorpčním filtračním modulu na alespoň jednom sorpčním filtru, a případně i na dočišťovacím filtru.

Ve výhodném provedení se radioaktivní oplachový roztok provádí přes zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků při pH roztoku 6 a vyšším, výhodněji při pH roztoku 8 a vyšším.
30

Součástí způsobu podle vynálezu může být také krok regenerace filtrů tím, že se na filtrech sorbované radionuklidy eluují elučním roztokem, obsahujícím minerální nebo karboxylovou kyselinu. S výhodou je kyselina vybraná ze skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou,
35 dusičnou, sírovou, chloristou, šťavelovou, citronovou, octovou, trifluorocetovou, ethylendiamintetraoctovou, s výhodou v rozmezí koncentrací 10⁻⁸ až 2 mol·l⁻¹. S výhodou má eluční roztok pH 0,5 až 7, výhodněji 1 až 5.

V případě filtrů obsahujících směsné oxidy kovů, jako je NiO-TiO₂ nebo ZrO₂-TiO₂, je optimální koncentrace kyseliny v regeneračním elučním roztoku v rozmezí 0,1 až 2 mol·l⁻¹.
40

V případě filtrů obsahujících NiO je koncentrace kyseliny v regeneračním elučním roztoku 10⁻⁴ až 10⁻⁸ mol·l⁻¹, s výhodou je koncentrace 10⁻⁶ mol·l⁻¹.

45 Systém je s výhodou upraven tak, aby byl kompatibilní s adekvátním vybavením zásahových jednotek IZS pro jímání a čerpání oplachových roztoků, zejména s hadicemi a spojkami typu A, B, C, dle evropské normy č.: 20 PROMETEUS-SL EN 14540:2007 - 52 - 16 - 1Q/2014. Systém tedy s výhodou obsahuje trubice (pevné či flexibilní – hadice) a spojky tohoto typu.

50 Pro sestavení sorpčního filtru jsou využívány aktivní látky na bázi směsných nanooxidů zabudovaných v polymerní matici (např. NiO-TiO₂/PAN, ZrO₂-TiO₂/PAN, NiO/PAN). Aktivní složky je možné mísit do jednoho sorpčního lože, případně s výhodou kombinovat filtry s jednotlivými složkami vzájemným sériovým či paralelním propojením do jednoho celku. Podle dostupných informací o radiační havárii je možné filtrační systém doplnit o dočišťovací filtr.
55

Směsný oxid NiO-TiO₂, vykazuje v některých případech synergický efekt při sorpci radionuklidů. Nanokompozitní sorbent ZrO₂-TiO₂ vykazuje vyšší procento extrakce některých radionuklidů zejména v zásadité oblasti pH (např. Am, Co, Sr), což souvisí zejména s vysokou stabilitou tohoto kompozitu v oblasti pH > 9. Pro použití v zásadité oblasti pH je jako aktivní sorpční složka vhodný i NiO. Ten má vysoké pH izoelektrického bodu a nejméně tak ovlivňuje pH vodné fáze. Dále vykazuje nejvyšší procento extrakce pro separaci radionuklidů kobaltu ve srovnání s aktivním uhlím nebo s ostatními navrhovanými aktivními složkami. Obecně lze říci, že navrhované materiály vykazují vyšší sorpci vybraných radionuklidů než například běžně dostupný univerzální sorpční materiál aktivní uhlí, které se používá pro záchyt především organických látek (ropné látky, pesticidy), chlóru, ale i těžkých kovů (Hg, Cd, Pb).

Sorpce radionuklidů probíhá z oplachových roztoků, které vzniknou zásahem integrovaného záchranného systému při radiačních nehodách a které jsou jímány do sběrných nádrží. Hlavní složkou dekontaminačních roztoků je kyselina citrónová v koncentracích podle určení 0,003 až 0,1 mol·l⁻¹. Dalšími složkami může být detergent, thiomocovina (antikorozivní látka) a ethanolin (příměs při použití v teplotách ≤ 0 °C). pH zpracovávaných oplachových vod může být v rozsahu 2 až 12, s výhodou 6 až 8.

Kompozitní sorpční filtry po zpracování určeného objemu nebo po nasycení jejich sorpční kapacity je možné regenerovat elucí zachycených radionuklidů v co nejmenším objemu elučního roztoku minerálních i karboxylových kyselin. Eluční roztok bude likvidován jako kapalný radioaktivní odpad. Před přípravou na další sorpční cyklus je systém kondicionován roztokem destilované vody nebo roztokem odpovídajícím aktuálně používané dekontaminační směsi.

Výhodou postupu podle vynálezu je zpracování radioaktivních oplachových roztoků v místě havárie, koncentrování radionuklidů v elučním roztoku a tím snížení objemu radioaktivního odpadu k transportu a následnému finálnímu zpracování, čímž je dosaženo větší míry radiační ochrany osob v místě zásahu IZS. Výhody jsou dosaženy pomocí kazetového modulárního filtračního systému obsahujícího výše zmíněné nanokompozitní sorbenty pro rychlou, efektivní a neselektivní sorpci radionuklidů z oplachových roztoků a s hmotnostní sorpční kapacitou řádově v milimolech na 1 gram sorbentu. Jednotlivé sorpční filtrační moduly je možné měnit i během provozu, díky kazetovému modulárnímu uspořádání. Oplachové roztoky po zpracování není nutné transportovat jako nebezpečný radioaktivní odpad z místa zásahu, mohou být eliminovány na místě, filtr je možné stínit. Během používání je s výhodou možná úprava pH pro vybrané sorpční filtrační moduly. Elucí radionuklidů z filtru je možné snížit objem kapalného radioaktivního odpadu. Regenerované filtry je možné opětovně použít k čištění dalších oplachových roztoků a jsou tedy vhodné při zásazích IZS ve velkém rozsahu.

40 Objasnění výkresů

Obrázek 1: Konstrukce sorpčního filtračního modulu

Obrázek 2: Procento extrakce radionuklidu ²⁴¹Am z vodné fáze simulující oplachové roztoky pro aktivní uhlí a aktivní složky kompozitních sorbentů NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (V/m = 250 ml/g, koncentrace citronanových aniontů = 0,01 mol·l⁻¹)

Obrázek 3: Procento extrakce radionuklidu ¹³⁷Cs z vodné fáze simulující oplachové roztoky pro aktivní uhlí a aktivní složky kompozitních sorbentů NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (V/m = 250 ml/g, koncentrace citronanových aniontů = 0,01 mol·l⁻¹)

Obrázek 4: Procento extrakce radionuklidu ⁶⁰Co z vodné fáze simulující oplachové roztoky pro aktivní uhlí a aktivní složky kompozitních sorbentů NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (V/m = 250 ml/g, koncentrace citronanových aniontů = 0,01 mol·l⁻¹)

55

Obrázek 5: Procento extrakce radionuklidu ^{90}Sr z vodné fáze simulující oplachové roztoky pro aktivní uhlí a aktivní složky kompozitních sorbentů NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (V/m = 250 ml/g, koncentrace citronanových aniontů = 0,01 mol·l⁻¹)

- 5 Obrázek 6: Sorpční izoterma pro záchyt radionuklidů ^{90}Sr , ^{60}Co a ^{137}Cs z vodné fáze simulující oplachové roztoky na kompozitním sorbentu NiO-TiO₂/PAN. (V/m = 250 ml/g, koncentrace citronanových aniontů = 0,01 mol·l⁻¹)

Obrázek 7: Provedení filtru pro dva sorpční filtrační moduly zapojené sériově

10

Obrázek 8: Provedení filtru při zapojení tří sériových sorpčních filtračních modulů v paralelním uspořádání.

15 Příklady uskutečnění vynálezu

Pro testování sorpčních vlastností nově připravených aktivních sorpčních složek bylo zvoleno stanovení veličiny procento extrakce %E v závislosti na pH roztoku podle vzorce:

20

$$\%E = 100 \cdot (I_0 - I) / I_0,$$

kde I_0 – počáteční relativní aktivita roztoku,
I – relativní aktivita roztoku po kontaktu se sorbentem.

25

Kapacita kompozitních materiálů byla stanovena pomocí sorpční izotermy jako maximum dosažené rovnovážné hmotnostní koncentrace radionuklidu v kompozitním sorbentu q [mmol·g⁻¹] v závislosti na rovnovážné koncentraci radionuklidu v roztoku c_{eq} [mol·l⁻¹]. Veličiny c_{eq} a q byly počítány podle vzorců:

30

$$c_{\text{eq}} = c_0 \cdot I / I_0$$

$$q = c_0 \cdot [(I_0 - I) / I_0] \cdot V / m$$

kde c_0 – počáteční koncentrace sledovaného iontu v roztoku [mol·l⁻¹],
V – objem kapalné fáze [ml],
m – hmotnost tuhé fáze [g].

35

Navážka aktivních sorpčních složek/sorbentů byla zvolena 40 mg a objem vodné fáze 10 ml. Doba kontaktu fází byla 2 hod.

40

Vodná fáze nebo také sorpční roztok je označen alikvotem radionuklidového preparátu tak, že $A_v \sim 500 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ a koncentrace nosičů $\sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Relativní aktivita alikvotu takto označeného pracovního roztoku představuje veličinu I_0 . Hlavní složkou dekontaminačních roztoků používaných integrovaným záchranným systémem při radiačních nehodách je kyselina citrónová v koncentracích 0,003 až 0,1 mol·l⁻¹ [Veselý V, Pekárek V. Synthetic inorganic ion-exchangers I. Hydrous oxides and acid salts of multivalent metals. Talanta, 1972;19;3:219-262]. Vodnou fází simulující oplachové roztoky byly tedy pufrální roztoky připravené smícháním roztoků kyseliny citrónové o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ a dihydrogencitronanu sodného o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ v prostředí 0,1 M NaOH. Mírné úpravy krajních hodnot pH byly provedeny zředěnými roztoky HCl a NaOH. Celková koncentrace citronanových aniontů v pufrálních roztocích byla 0,01 mol·l⁻¹. Pufrální roztok o pH 2 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ a kyselinu dusičnou o koncentraci 0,006 mol·l⁻¹. Pufrální roztok o pH 4 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0089 mol·l⁻¹ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0011 mol·l⁻¹. Pufrální roztok o pH 6 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0077 mol·l⁻¹ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0023 mol·l⁻¹. Pufrální roztok o pH 9 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0074 mol·l⁻¹ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0026 mol·l⁻¹. Pufrální roztok o pH 12 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0065 mol·l⁻¹ a

55

dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0035 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve filtrátu bylo měřeno rovnovážné pH roztoku.

Příklad 1: Příprava filtrů

5

Kompozitní filtr je připravován suspendováním 1 g oxidu kovu (aktivní sorpční složky) v 10 g 10 % hmotn. roztoku polyakrylonitrilu (PAN) v bezvodém dimethylsulfoxidu dle tabulky 1. Suspenze je homogenizována a následně vytlačována tenkou tryskou do vody za současné dispergace tlakovým vzduchem do přebytku vody. Vzniklé granuly/kuličky jsou několik minut míchány ve vodě a následně jsou vysušeny. Takto jsou připraveny základní kompozity (sorbenty) NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN, ZrO₂-TiO₂/PAN. Vysušené kompozitní kuličky jsou nasypány do tělesa filtru, přičemž na jeden filtr je použito 1000 g jednotlivého kompozitního sorbentu.

Tabulka 1: Příprava sorpční náplně filtrů: aktivní složka, velikost nanočástic, koncentrace roztoku PAN, velikost částic kompozitu, obsah aktivní složky v kompozitu.

15

Kompozit	Aktivní složka	Velikost částic [nm]	Koncentrace PAN v dimethylsulfoxidu [% hmotn.]	Obsah aktivní složky kompozitu [% hmotn.]	Velikost částic kompozitu [mm]
NiO/PAN	NiO	30±5	10	50	1±0,1
NiO-TiO ₂ /PAN	NiO-TiO ₂	100±20	10	50	1±0,1
ZrO-TiO ₂ /PAN	ZrO-TiO ₂	70±10	10	50	1±0,1

Příklad 2: Konstrukce zařízení podle vynálezu

Příklad zařízení podle vynálezu je znázorněn na obr. 1. Zařízení obsahuje mechanický filtr 1.2, sorpční filtr 1.3 obsahující NiO/PAN, sorpční filtr 1.5 obsahující NiO-TiO₂/PAN, sorpční filtr 1.6 obsahující ZrO₂-TiO₂/PAN, a dočišťovací filtr 1.8. Dočišťovací filtr 1.8 může být filtr obsahující ZrO₂-TiO₂/PAN. Před mechanickým filtrem 1.2 je uspořádán trojcestný kohout 1.1, a za sorpčními filtry, ale před dočišťovacím filtrem, je umístěn další trojcestný kohout 1.1. Filtry jsou propojeny 25
trubicemi 1.4, které tvoří i bypass mezi trojcestnými kohouty 1.1. Zařízení dále obsahuje dávkovací čerpadlo 1.7 pro čerpání pufru pro úpravu pH v systému dle potřeby. Od druhého trojcestného kohoutu 1.1 umístěného před sorpčními filtry 1.3, 1.5, 1.6 vede trubice do záchytné nádrže 1.9. Filtrační systém je umístěn v prostoru vymezeném stíněním 1.10.

Používané sorbenty byly testovány na záchyt radionuklidů ²⁴¹Am, ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu a radioaktivních izotopů jódu. Tyto radionuklidy jsou průmyslově široce využívány. Jsou mezi nimi zástupci významných štěpných produktů způsobující v případě havárie jaderné elektrárny dlouhodobou radiační zátěž obyvatelstva. Vzhledem k rozšíření a dostupnosti testovaných radionuklidů představují i největší riziko pro potenciální zneužití ve formě radiologického rozptylujícího zařízení, tzv. špinavé bomby. Testované radionuklidy jsou tedy 35
nejpravděpodobnější radionuklidy, s kterými se jednotky IZS mohou při zásahu setkat.

Příklad 3: Záchyt ²⁴¹Am ze simulované oplachové vodné fáze

Sorpční experimenty byly realizovány s různými sorbenty, vždy smísením připraveného sorbentu (40 mg) s roztokem kyseliny citrónové a citranu sodného (10 ml), který obsahoval 24 µl zásobního roztoku ²⁴¹Am v 0,1M HNO₃ o měrné aktivitě 5,5 MBq/ml. Koncentrace citranových aniontů byla 0,01 mol·l⁻¹. Testované hodnoty pH byly 2, 4, 6, 9 a 12 (pro NiO/PAN pouze 6, 9 a 12). Pufrací roztok o pH 2 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ a kyselinu dusičnou o koncentraci 0,006 mol·l⁻¹. Pufrací roztok o pH 4 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0089 mol·l⁻¹ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0011 mol·l⁻¹. Pufrací 45

roztok o pH 6 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0077 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0023 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 9 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0074 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0026 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 12 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0065 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0035 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jednotlivé sorbenty NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (každý jednotlivě) byly s vodnou fází míchány po dobu 2 h. Poté byla vodná fáze oddělena od pevného sorbentu filtrací přes skelný filtr. Z roztoků před kontaktem fází a po separaci fází byly odebrány 1 ml alikvoty, jejichž aktivita byla následně měřena pomocí HPGe detektoru. Výsledky experimentu uvádí obrázek 2 a tabulka 2 kde retence ²⁴¹Am na sorbentech NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN přesahuje 90 % v celém testovaném rozsahu pH 2 až 10 a je tedy významně vyšší v porovnání s aktivním uhlím. V případě sorbentu NiO/PAN je záchyt ²⁴¹Am výrazně vyšší až při hodnotě pH ~ 12. Vyšší horní hranice rovnovážného pH tohoto sorbentu je dána jeho vysokým izoelektrickým bodem a tedy menším vlivem nanočástic aktivní sorpční složky na pH vodné fáze. Stejný jev se projevuje i u sorpce ostatních radionuklidů.

Příklad 4: Záchyt ¹³⁷Cs ze simulované oplachové vodné fáze

Sorpční experimenty byly realizovány smísením připraveného sorbentu (40 mg) s roztokem kyseliny citrónové a citronanu sodného (10 ml), který obsahoval 5 μl zásobního roztoku ¹³⁷Cs v 0,1M HCl o měrné aktivitě $23,7 \text{ MBq}\cdot\text{ml}^{-1}$. Koncentrace citronanových aniontů byla $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Testované hodnoty pH byly 2, 4, 6, 9 a 12 (pro NiO/PAN pouze 6, 9 a 12). Pufrační roztok o pH 2 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselinu dusičnou o koncentraci $0,006 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 4 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0089 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0011 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 6 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0077 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0023 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 9 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0074 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0026 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 12 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0065 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0035 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jednotlivé sorbenty NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (každý jednotlivě) byly s vodnou fází míchány po dobu 2 h. Poté byla vodná fáze oddělena od pevného sorbentu filtrací přes skelný filtr. Z roztoků před kontaktem fází a po separaci fází byly odebrány 1ml alikvoty, jejichž aktivita byla následně měřena pomocí HPGe detektoru. Výsledky experimentu uvádí obrázek 3 a tabulka 2, kde retence ¹³⁷Cs na sorbentech NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN je významně vyšší v porovnání s aktivním uhlím. Zejména u sorbentu NiO-TiO₂/PAN přesahuje retence 80 % v rozsahu pH 4 až 9.

Příklad 5: Záchyt ⁶⁰Co ze simulované oplachové vodné fáze

Sorpční experimenty byly realizovány smísením připraveného sorbentu (40 mg) s roztokem kyseliny citrónové a citronanu sodného (10 ml), který obsahoval 5 μl zásobního roztoku ⁶⁰Co v 0,1 M HCl o měrné aktivitě $25,2 \text{ MBq}\cdot\text{ml}^{-1}$. Koncentrace citronanových aniontů byla $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Testované hodnoty pH byly 2, 4, 6, 9 a 12 (pro NiO/PAN pouze 6, 9 a 12). Pufrační roztok o pH 2 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselinu dusičnou o koncentraci $0,006 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 4 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0089 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0011 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 6 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0077 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0023 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 9 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0074 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0026 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrační roztok o pH 12 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci $0,0065 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci $0,0035 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jednotlivé sorbenty NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (každý jednotlivě) byly s vodnou fází míchány po dobu 2 h. Poté byla vodná fáze oddělena od pevného sorbentu filtrací přes skelný filtr. Z roztoků před kontaktem fází a po separaci fází byly odebrány 1 ml alikvoty, jejichž aktivita byla následně měřena pomocí HPGe detektoru. Výsledky experimentu uvádí obrázek 4 a tabulka 2, kde retence ⁶⁰Co na sorbentech NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN je v rozsahu pH 3 až 8 významnější v porovnání s aktivním uhlím. Vysoké sorpce ⁶⁰Co

(>80 %) jsou všeobecně dosaženy až při pH >8. Největšího záchytu 97 % bylo dosaženo se sorbentem NiO/PAN.

Příklad 6: Záchyt ^{90}Sr ze simulované oplachové vodné fáze

5

Sorpční experimenty byly realizovány smísením připraveného sorbentu (40 mg) s roztokem kyseliny citrónové a citronanu sodného (10 ml), který obsahoval 5 μl zásobního roztoku ^{90}Sr v 0,1M HNO_3 o měrné aktivitě 24,9 $\text{MBq}\cdot\text{ml}^{-1}$. Koncentrace citronanových aniontů byla 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Testované hodnoty pH byly 2, 4, 6, 9 a 12 (pro NiO/PAN pouze 6, 9 a 12). Pufrční roztok o pH 2 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a kyselinu dusičnou o koncentraci 0,006 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrční roztok o pH 4 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0089 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0011 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrční roztok o pH 6 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0077 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0023 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrční roztok o pH 9 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0074 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0026 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pufrční roztok o pH = 12 obsahoval kyselinu citrónovou o koncentraci 0,0065 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a dihydrogencitronan sodný o koncentraci 0,0035 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jednotlivé sorbenty NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN (každý jednotlivě) byly s vodnou fází míchány po dobu 2 h. Poté byla vodná fáze oddělena od pevného sorbentu filtrací přes skelný filtr. Z roztoků před kontaktem fází a po separaci fází byly odebrány 1ml alikvoty, jejichž aktivita byla následně měřena pomocí kapalinového scintilačního spektrometru. Výsledky experimentu uvádí Obrázek 5 a Tabulka 2, kde retence ^{90}Sr na sorbentech NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN je významnější v porovnání s aktivním uhlím. U obou sorbentů je dosaženo vysokého záchytu v rozsahu pH = 4 až 10. V případě sorbentu NiO/PAN je záchyt ^{90}Sr výrazně vyšší až při hodnotě pH ~ 12, podobně jako u ^{241}Am .

25

Tabulka 2 Procento extrakce radionuklidů ^{241}Am , ^{60}Co , ^{137}Cs a ^{90}Sr z vodné fáze simulující oplachové roztoky pro aktivní uhlí a aktivní složky kompozitních sorbentů NiO/PAN, NiO-TiO₂/PAN a ZrO₂-TiO₂/PAN

sorbent: Aktivní uhlí

rovnovážné pH	%E (^{241}Am)	%E (^{137}Cs)	%E (^{60}Co)	%E (^{90}Sr)
2,4	71,6	1,4	0,0	41,1
4,9	29,3	8,7	6,0	36,5
7,5	28,3	2,3	49,3	53,6
9,0	83,8	5,8	94,5	71,5
10,7	53,4	8,1	88,5	89,1

sorbent: NiO/PAN

rovnovážné pH	%E (^{241}Am)	%E (^{137}Cs)	%E (^{60}Co)	%E (^{90}Sr)
6,5	35,2	0,9	6,1	7,3
9,3	89,0	2,9	97,1	38,1
11,5	95,4	8,0	80,6	98,0

sorbent: NiO-TiO₂/PAN

rovnovážné pH	%E (^{241}Am)	%E (^{137}Cs)	%E (^{60}Co)	%E (^{90}Sr)
1,9	96,8	21,9	8,5	61,7
4,3	96,7	86,1	46,4	89,5

6	99,5	91,5	36,3	85,7
8	99,4	90,0	76,2	91,7
8,9	94,6	81,2	72,2	99,1

sorbent: $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{/PAN}$

rovnovážné pH	%E (^{241}Am)	%E (^{137}Cs)	%E (^{60}Co)	%E (^{90}Sr)
1,9	94,0	2,3	4,0	48,0
4,6	92,2	36,8	37,2	77,1
6,9	97,4	52,0	61,1	92,2
8,4	98,3	58,3	94,7	99,1
9,9	98,9	58,6	75,0	99,4

Příklad 7: Záchyt ^{225}Ac a jeho dceřiných produktů ^{221}Fr a ^{213}Bi ze simulované oplachové vodné fáze

- 5 Sorpční experimenty byly realizovány smísením připraveného sorbentu (40 mg) s rozpouštědlem a zásobním roztokem ^{225}Ac , který obsahoval 5 μl zásobního roztoku aktinia (cca 3,5 MBq) v rovnováze s rozpadovými produkty, které byly rozpuštěny v 3 ml deionizované vody. Testované hodnoty pH byly 1, 3, 7 a 13 a pro každou hodnotu pH byly vytvořeny tři vzorky. Roztok o pH 1 obsahoval 1,5 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100 μl ze zásobního roztoku aktinia. Roztok o pH 3 obsahoval 1,5 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100 μl ze zásobního roztoku aktinia. Roztok o pH 7 obsahoval 1,5 ml deionizované vody a 100 μl ze zásobního roztoku aktinia. Roztok o pH 13 obsahoval 1,5 ml vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100 μl ze zásobního roztoku aktinia. Jednotlivé roztoky byly kontaktovány po dobu 1 hodiny. Poté byla vodná fáze oddělena od pevného sorbentu filtrací přes skelný filtr. Z roztoků před kontaktem fází a po separaci fází byly odebrány 1ml alikvoty, jejichž aktivita byla následně měřena pomocí HPGe detektoru. Výsledky experimentů uvádí tabulka 3, kde retence ^{225}Ac , ^{221}Fr a ^{213}Bi na sorbentu $\text{NiO-TiO}_2\text{/PAN}$ je v rozsahu pH 3 až 13 významnější. Vysoké sorpce ^{225}Ac , ^{221}Fr a ^{213}Bi je dosaženo již při pH 3. Největšího záchytu ^{225}Ac , ^{221}Fr a ^{213}Bi bylo dosaženo při pH 13.

20 Tabulka 3

Vzorek	rovnovážné pH	%E (^{225}Ac)	%E (^{221}Fr)	%E (^{213}Bi)
$\text{NiO-TiO}_2\text{/PAN}$	1,1	48,2	66,2	39,1
$\text{NiO-TiO}_2\text{/PAN}$	3,2	92,5	78,2	77,3
$\text{NiO-TiO}_2\text{/PAN}$	7,5	60,6	63,6	54,8
$\text{NiO-TiO}_2\text{/PAN}$	13,1	85,4	92,3	87,1

Příklad 8: Provedení sorpčního filtračního modulu a postup filtrace pro dva filtry zapojené sériově

- 25 Zařízení je schematicky znázorněno na obr. 7. V první fázi je sorpční filtrační modul kondicionován vodou pro zajištění maximálního kontaktu vodné a pevné fáze. Následně se napojí na zásobník radioaktivních oplachových roztoků. Roztok je čerpán čerpadlem 7.11 přes sorpční filtrační modul do záchytné nádrže 7.9. Sorpční filtrační modul je tvořen mechanickým filtrem 7.2 z nerezového síta o velikosti ok 1 mm, dále sorpčním filtrem 7.3 obsahujícím NiO-TiO_2 o velikosti částic v rozmezí $30\pm 5 \text{ nm}$ imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1\pm 0,1 \text{ mm}$ s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn. a sorpčním filtrem 7.5 obsahujícím $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ o velikosti částic v rozmezí $70\pm 10 \text{ nm}$ imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1\pm 0,1 \text{ mm}$ s

obsahem aktivní složky v polymerní matrici 50 % hmotn. Filtry jsou propojeny trubicemi 7.4, které jsou opatřeny kohouty 7.1 pro ovládání a přesměrovávání toku. Zpracovaný roztok je orientačně přeměřován na obsah radioaktivních látek, včetně radionuklidů emitujících záření alfa a beta. Po kontrole a splnění uvolňovacích limitů je možné zpracovaný roztok dále zpracovat jako normální odpad, popřípadě uvolnit do životního prostředí.

Příklad 9: Provedení sorpčního filtračního modulu a postup filtrace pro tři sorpční filtry zapojené sériově a dočišťovací filtr s úpravou pH

Použito je filtrační zařízení schematicky znázorněné na obr. 1. V první fázi je sorpční filtrační modul kondicionován vodou pro zajištění maximálního kontaktu vodné a pevné fáze. Následně se napojí na zásobník radioaktivních oplachových roztoků. Roztok je čerpán čerpadlem přes filtr do zachytné nádrže. Sorpční filtrační modul je sestaven z mechanického filtru tvořeného nerezovým sítem o velikosti ok v rozmezí 2 mm, sorpčního filtru obsahujícího NiO o velikosti částic v rozmezí 30 ± 5 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn.; dále sorpčního filtru obsahujícího NiO-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 100 ± 20 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn., a sorpčního filtru obsahujícího ZrO₂-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 70 ± 10 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní složky v polymerní matrici 50 % hmotn.. Sorpční filtry jsou spojeny třicestným ventilem s dávkovacím čerpadlem, pomocí kterého je upravováno pH na hodnoty 8 až 10 přidávkem báze s výhodou NaOH a/nebo KOH. Proud kapaliny je následně veden na dočišťovací filtr tvořený sorpčním filtračním modulem obsahujícím ZrO₂-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 70 ± 10 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn.; a dále do zachytné nádrže. Vtokový ventil 1A je potrubím spojený s ventilem 1B, což je využito jako obtok filtru při výměně filtračních kazet.

Příklad 10: Provedení filtru a postup filtrace při zapojení tří sériových sorpčních filtračních modulů v paralelním uspořádání

Zařízení je schematicky znázorněno na obr. 8. V první fázi je filtr kondicionován vodou pro zajištění maximálního kontaktu vodné a pevné fáze. Následně se napojí na zásobník radioaktivních oplachových roztoků. Roztok je čerpán peristaltickým čerpadlem přes filtr do zachytné nádrže. Filtr je tvořen paralelním uspořádáním tří sériových sorpčních filtračních modulů, z nichž každý je sestaven z hrubého mechanického filtru 8.2 tvořeného nerezovým sítem o velikosti ok o velikosti 3 mm, sorpčním filtrem 8.3 obsahujícím NiO o velikosti částic v rozmezí 30 ± 5 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn.; dále sorpčním filtrem 8.5 obsahujícím NiO-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 100 ± 20 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn. a sorpčním filtrem 8.6 obsahujícím ZrO₂-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 70 ± 10 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní sorpční složky v polymerní matrici 50 % hmotn. Filtry jsou propojeny trubicemi 8.4. Sorpční filtrační moduly jsou na vstupu spojeny vícecestným ventilem 8.1 s dávkovacím čerpadlem 8.7, pomocí kterého je upravováno pH na hodnoty 8 až 10 přidávkem báze s výhodou NaOH a/nebo KOH. Proud kapaliny je následně veden na dočišťovací filtr 8.8 tvořený sorpčním filtrem obsahujícím ZrO₂-TiO₂ o velikosti částic v rozmezí 70 ± 10 nm imobilizovaných ve sférických částech polyakrylonitrilu o průměru v rozmezí $1 \pm 0,1$ mm s obsahem aktivní složky v polymerní matrici 50 % hmotn., a dále je vyveden mimo stínění 8.10 do zachytné nádrže 8.9. Každé z větví paralelně zapojeného filtru je předřazen vícecestný ventil 8.1 umožňující úpravu pH a zastavení toku do vybrané větve, což umožní obtok přes filtr vybrané větve a výměnu série filtračních kazet v případě vysycení.

55

Průmyslová využitelnost

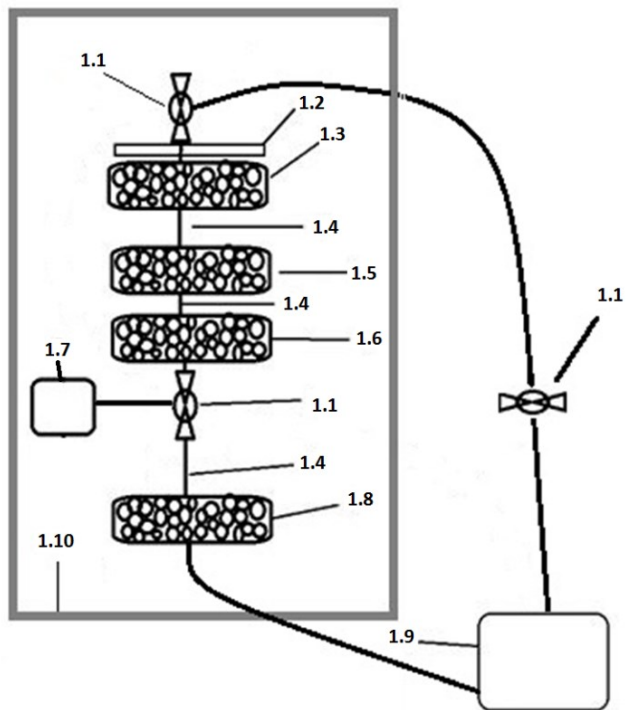
- 5 Využití nanočásticové formy směsného oxidu NiO-TiO₂, ZrO₂-TiO₂, nebo NiO, jako aktivní sorpční složky polymerního kompozitního sorpčního materiálu, umožňuje přípravu filtračního systému pro čištění spotřebovaných radioaktivních oplachových roztoků v místě jejich vzniku. Rychlá, efektivní a neselektivní separace radionuklidů z oplachových roztoků snižuje objem nebezpečného radioaktivního odpadu, který je nutný v rámci radiační havárie transportovat a zpracovávat. Jako neselektivní sorpční medium je možné filtrační systém použít k čištění i jiných
- 10 odpadních roztoků s pH mírně kyselým až zásaditým. Využití filtračního systému může být samozřejmě i pro stacionární účely všude tam, kde je produkován radioaktivní odpad (nukleární medicína, jaderný průmysl), jehož množství pro transport a zpracování je možné tímto způsobem snížit.

PATENTOVÉ NÁROKY

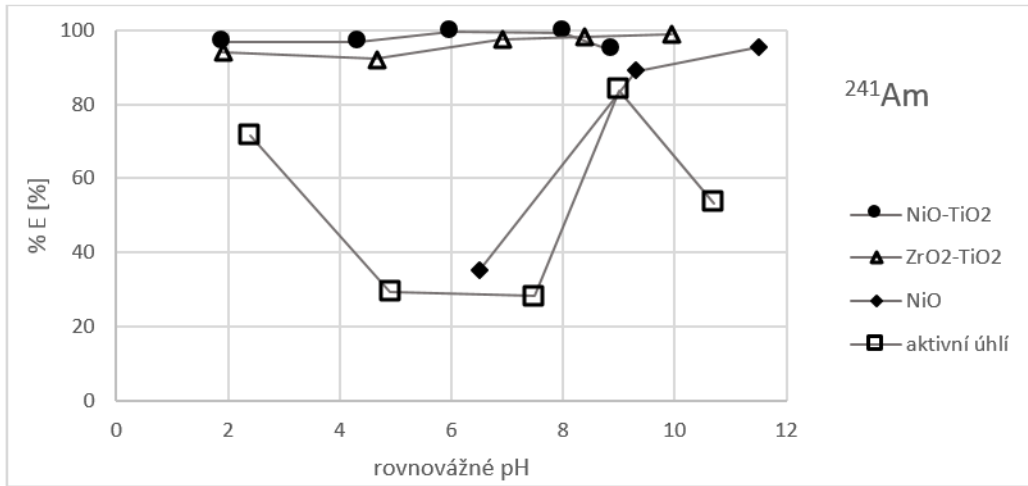
1. Zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků, **vyznačující se tím**, že
5 obsahuje
- alespoň jeden vyjímatelně uložený mechanický filtr obsahující alespoň jednu přepážku s velikostí otvorů od 5 do 20 mm,
 - 10 – sorpční filtrační modul obsahující alespoň jeden vyjímatelně uložený sorpční filtr obsahující polymerní nosič s nanosenou aktivní sorpční složkou tvořenou nanočásticemi alespoň jednoho oxidu kovu, přičemž velikost nanočástic je v rozmezí 10 až 800 nm, a oxid kovu je vybrán ze skupiny zahrnující oxid nikelnatý, oxid zirkoničitý, oxid titaničitý a jejich směsi,
 - 15 – volitelně alespoň jeden vyjímatelně uložený dočišťovací filtr se směsí ZrO₂-TiO₂, přičemž filtry jsou vzájemně spojeny trubicemi, a přičemž filtry, resp. filtrační moduly, jsou uloženy ve výše uvedeném pořadí ve směru toku oplachového roztoku zařízením.
2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sorpční filtry obsahující polymerní nosič s nanosenou aktivní sorpční složkou jsou vybrány ze skupiny zahrnující NiO/polymer, NiO-TiO₂/polymer a ZrO₂-TiO₂/polymer, přičemž polymerem je s výhodou homopolymerní polyakrylonitril, nebo polyakrylonitril s obsahem 0,1 až 50 % mol. vinylchloridu.
3. Zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsah aktivní složky v polymerním nosiči je 10 až 80 % hmotn., výhodněji 40 až 60 % hmotn.; s výhodou je polymerní nosič ve formě vláken, sférických částic o průměru v rozmezí 0,5 až 10 mm, nebo trubiček o průměrech v rozmezí 0,5 mm až 10 mm
4. Zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že sorpční filtry jsou v modulu uspořádány sériově, a před sorpčními filtry je předřazen ventil ovládající tok a odbočka vedoucí k výstupu sorpčního filtračního modulu.
5. Zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že sorpční filtry jsou v modulu uspořádány v jedné nebo více paralelních větvích; a na začátku, a popřípadě i na konci, paralelních větví je zařízení opatřeno ventily ovládajícími tok a popřípadě i odbočkami, přičemž tyto odbočky vedou od konce jedné větve na začátek jiné větve, nebo od začátku větve přímo k výstupu ze sorpčního filtračního modulu.
6. Zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že alespoň sorpční filtry obsahující aktivní sorpční složku tvořenou nanočásticemi alespoň jednoho oxidu kovu jsou uloženy v olověných stínících krytech.
7. Zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje zařízení pro úpravu pH sestávající ze zásobníku pufru, dávkovače pufru a třicestného ventilu, zařazené před sorpčním filtračním modulem nebo v sorpčním filtračním modulem.
8. Způsob separace radionuklidů z oplachových roztoků, **vyznačující se tím**, že radioaktivní oplachový roztok se provádí přes zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, přičemž se radionuklidy obsažené v oplachovém roztoku sorbují v sorpčním filtračním modulem na alespoň jednom sorpčním filtru, a případně i na dočišťovacím filtru.
9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že se radioaktivní oplachový roztok provádí přes zařízení pro odstraňování radionuklidů z oplachových roztoků při pH roztoku 6 a vyšším, výhodněji při pH roztoku 8 a vyšším.

10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje krok regenerace filtrů tím, že se na filtrech sorbované radionuklidy eluují elučním roztokem obsahujícím minerální nebo karboxylovou kyselinu, s výhodou je kyselina vybraná ze skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou, dusičnou, sírovou, chloristou, šťavelovou, citronovou, octovou, trifluorocetovou, ethylendiamintetraoctovou, s výhodou v rozmezí koncentrací 10^{-8} až $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

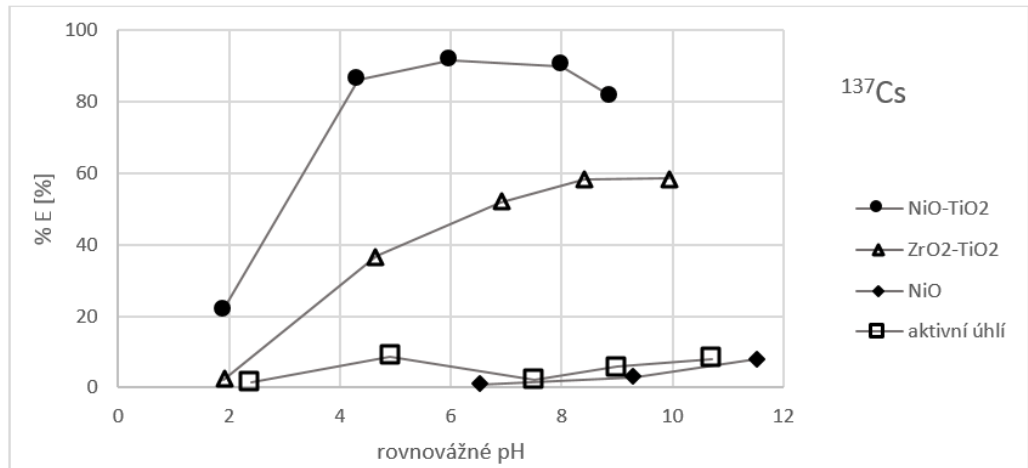
5 výkresů



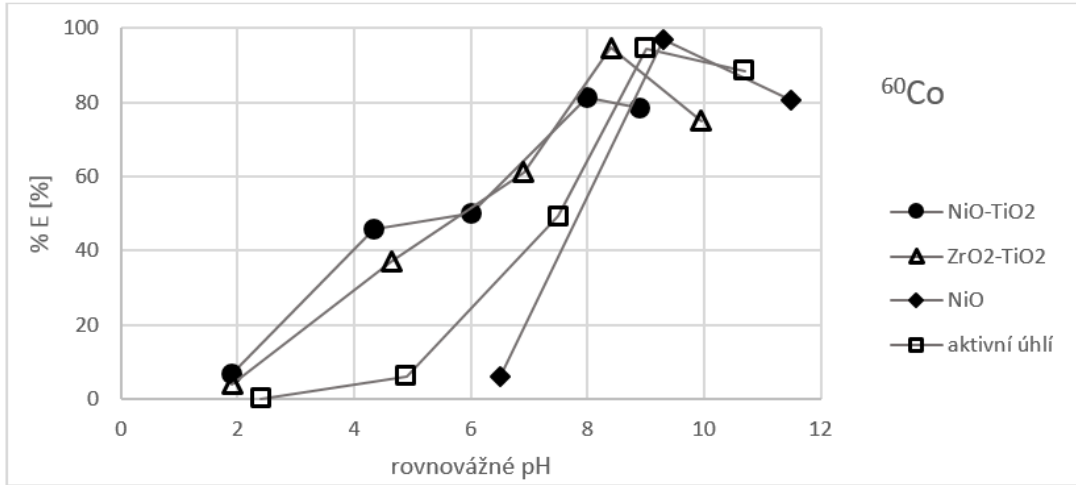
Obr. 1



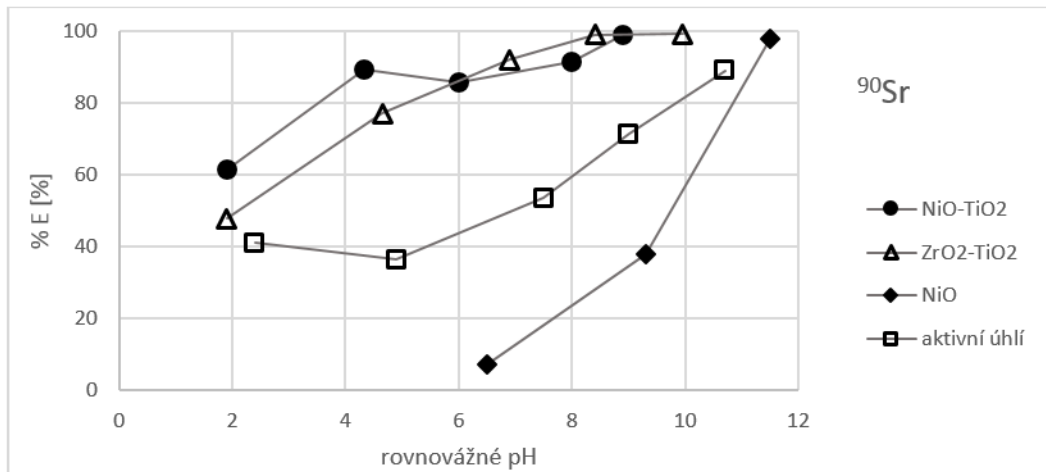
Obr. 2



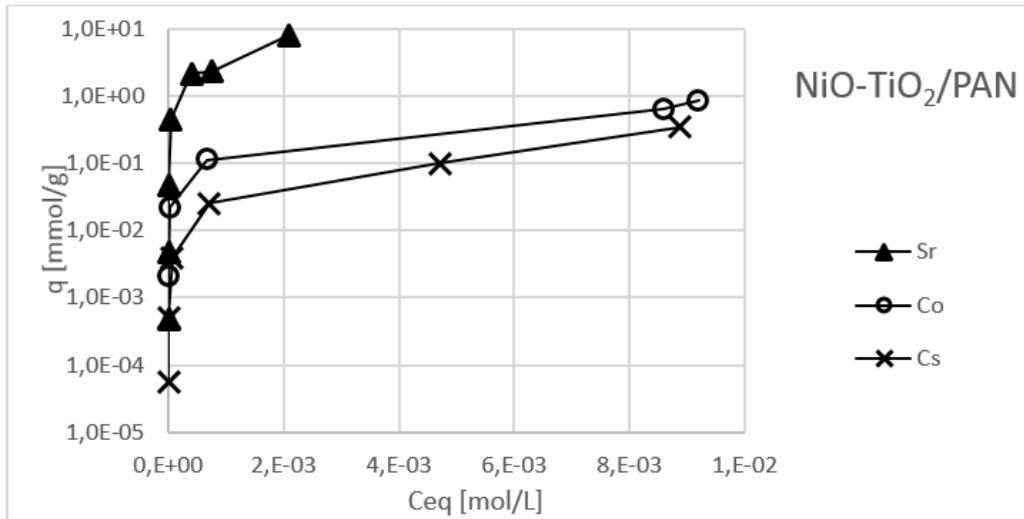
Obr. 3



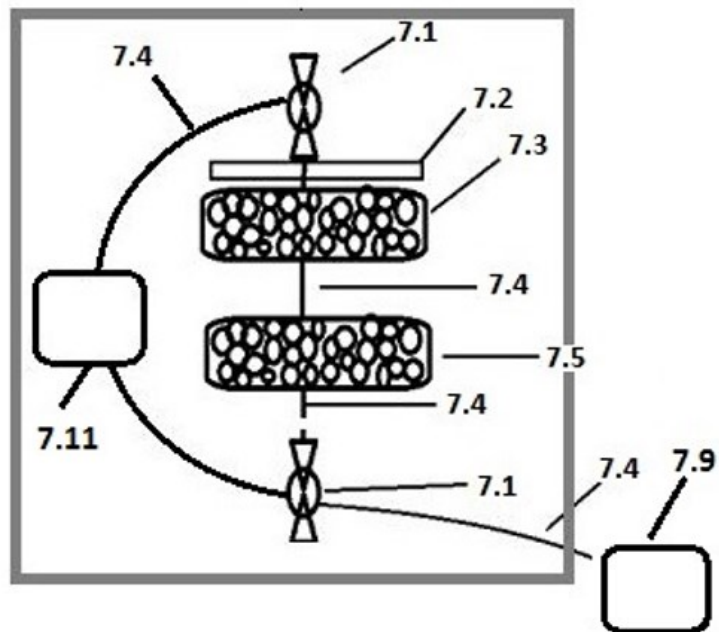
Obr. 4



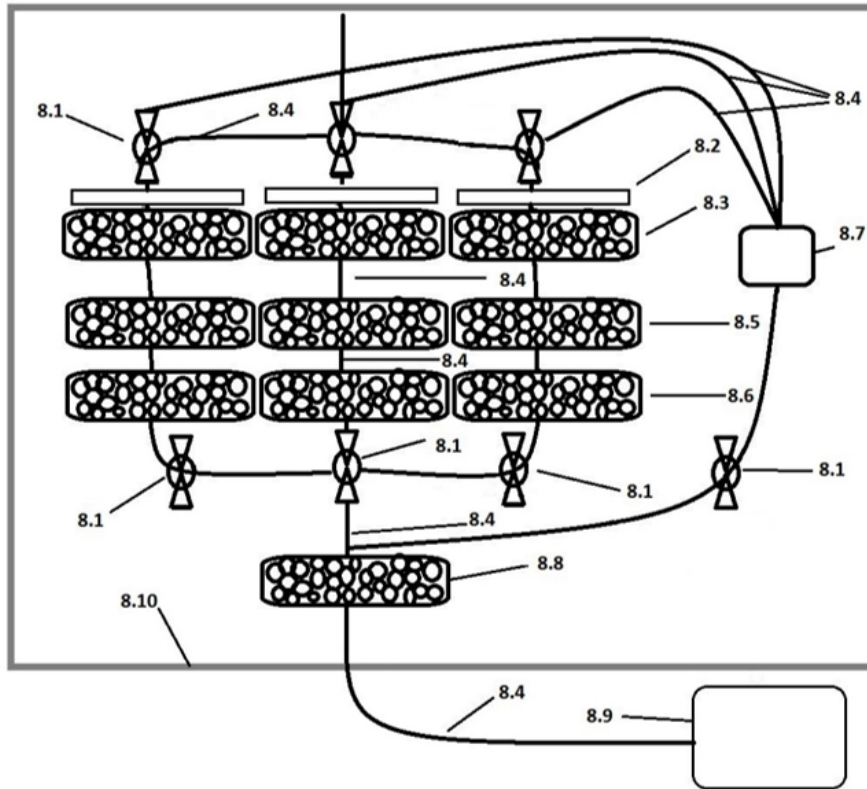
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8