

放射性污染土壤修复专利技术综述

许 倩 (国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心, 广东 广州 510000)

摘要: 本文通过对放射性污染土壤修复技术的专利申请情况进行分析, 结合放射性污染土壤的特殊性介绍了几种特有的放射性污染土壤应急和修复技术。该技术领域较为前沿、技术规模化实施和应用的难度较高, 专利价值较高, 但申请量并不大, 专利的转化能力也有待提升。

关键词: 放射性污染; 土壤修复; 专利

近年来, 由于放射性污染对周边土壤造成了大面积、且持续较长的污染, 放射性污染土壤的修复技术成了环境领域的研究和应用热点。

1 土壤放射性污染的来源

放射性核素, 也叫不稳定核素, 是指不稳定的原子核, 能自发地放出射线(如 α 射线、 β 射线等), 通过衰变形成稳定的核素。许多放射性核素容易在大气和水体表面间迁移, 而在土壤或沉积物中较易被黏土矿物和有机碎屑所吸附。放射性核素在固体表面的累积量随时间变化, 并取决于许多别的因素。这些因素包括环境介质的化学组成和对象核素在介质中的浓度及核素的半衰期、降雨、淋溶、光照、温度等^[1]。土壤放射性污染往往源自于涉及放射性核素的相关工业、医疗或研究活动。由于土壤的对于放射性核素的吸附性, 通过大气扩散的放射性核素也往往沉积于土壤表面, 从而导致周边植物、土壤、建筑以及地表水的污染。

2 现行放射性土壤修复技术

目前针对放射性土壤已发展出较为完善的应急措施和修复技术, 一般针对不同状况的污染区, 按照不同的土地使用类型, 采取不同的整治措施, 例如将土地类型分为农田、森林、城市等地区分别制定计划和采取不同措施: 针对受污染的农田, 可采用去除表土、深耕、针对稻田土所做的排水、悬浮法、植物修复、农业化学法等, 其中, 由于钾的化学行为与铯有较强的相似性, 采用农业化学法如添加钾肥和氮肥, 可能可以减少铯进入食物链; 针对城市放射性污染, 可先从所谓热点地区(包括幼儿园、学校、居民区等)着手治理, 最常用和最有效的方法是去除地表大约5cm的表土、用未污染的土进行覆盖, 去除的表土常常使用沙袋等进行覆盖暂时保存。但是这些方法只是临时性措施, 虽然能为最终处理赢得时间, 但存在很大安全隐患^[2]。

3 放射性污染土壤修复技术的专利申请情况

近20年来, 放射性污染土壤修复技术呈现波动趋势, 受时事影响, 2012年开始明显上升(见图1), 中国放射性污染土壤修复技术相关专利申请量占世界范围内相关专利申请总量的1/4(见图2)。根据世界范围申请人的排名, 目前放射性污染土壤修复技术相关专利的主要集中于高校和科研院所(见图3), 且研究仍在稳定持

续进行。

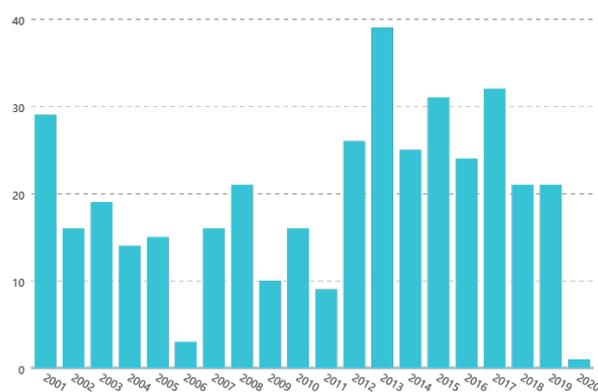


图1 放射性污染土壤修复技术相关专利申请量趋势 (图源: incoPat)

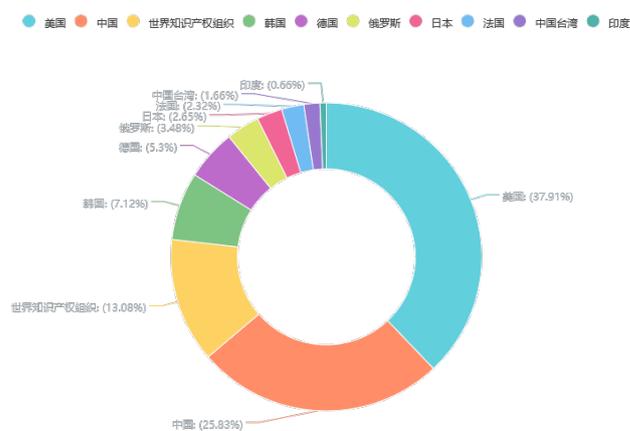


图2 放射性污染土壤修复技术相关专利地域排名 (图源: incoPat)

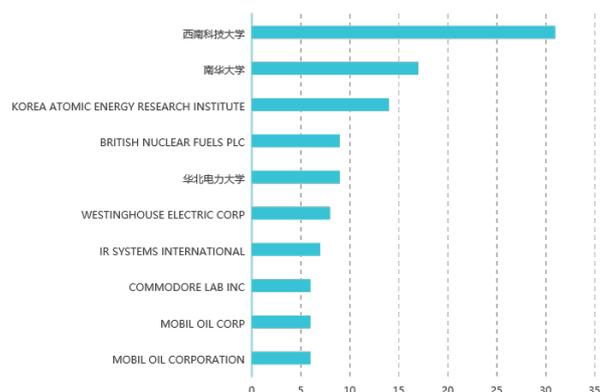


图3 放射性污染土壤修复技术相关专利申请人排名 (图源: incoPat)

4 放射性污染土壤修复的特有专利技术

放射性污染土壤修复技术同样可采用常规污染土壤修复技术,如深翻客土、固化/稳定、淋洗、电动力学、热处理、植物修复等^[3,4]。而针对放射性污染土壤的特殊性,如易迁移扩散、具有较长的半衰期、易被粘土选择性吸附等,近年来也逐渐发展出了特有的修复技术。

西南科技大学的卢喜瑞等^[5]将微波烧结法应用于干燥、研磨后的多核素放射性污染土壤的应急处理,利用微波穿透性和整体加热的特点,能够快速且高效地将污染土壤转化为具有良好包容性、优秀稳定性的土壤固化体,能够有效地抑制放射性污染物的迁移,阻止其扩散。

西南科技大学的竹文坤等^[6]采用放射性土壤培育碳酸盐矿化菌株,再将碳酸盐矿化菌株与具有良好防渗、气密、胶结、固化性能和吸附功能的蒙脱石进行扩大培养,离心,制得蒙脱石/碳酸盐矿化菌聚集体,采用多次分批加入的方式将蒙脱石/碳酸盐矿化菌聚集体、混合物加入到含铯土壤中,再经盐酸氯化钠溶液中盐酸调节土壤pH和氯化钠成核作用,将铯矿化、原位封闭和固化,达到从源头上阻滞土壤中铯元素迁移扩散。

西南科技大学的张宇等^[7]利用苔藓植物表面形成的特殊微细结构和致密空隙、叶片能高度地渗透微量元素离子、具有较强的吸附富集和固定作用且对氡及子体等气载放射性污染耐受性好、富集性强的特性,制备苔藓结皮繁殖种质并均匀播撒于整平、压实后的铀矿冶中的铀尾矿、铀废石场和铀矿山退役区域等表层,后续养护苔藓人工生物结皮,对吸附、富集和固定气载放射性物质和改善铀矿冶工业周边大气环境具有积极的作用。

中国原子能科学研究所的张振涛等^[8]将超临界水氧化法应用于处理放射性有机固体废物,通过利用有机废物、水、氧气在超临界水体系中完全混溶的特点,将有机物氧化分解为水、二氧化碳、氮气等气体,所含放射性核素转变为无机盐,利用无机盐在550℃以上溶解度为零的特点实现放射性元素的分离,从而完成对有机溶剂蒸残液的处理。一般地,超临界水是指温度超过374℃、压力超过22MPa的一种特殊状态的水。

原子能与替代能源委员会的西尔万·福尔^[9]向包含有土壤、捕收剂、起泡表面活性剂的悬浮液中吹气泡,通过产生的分散气浮泡沫来分离所述放射性核素,捕收剂选自脂肪酸、脂肪酸盐和阳离子表面活性剂,例如油酸钠、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB),起泡表面活性剂选自烷基多糖苷、磺基甜菜碱、乙氧基化醇和胺氧化物。

韩国原子能研究院的Il Gook Kim等^[10]使用过氧化氢诱导粘土矿物的层间膨胀以允许离子交换阳离子容易地进入粘土矿物的层间以提高铯解吸效率,从而从粘土矿物中分离解吸的铯,其中离子交换阳离子选自镁离子、

钙离子和钡离子。

南华大学的丁德馨等^[11]采用施加螯合剂来提高植物的富集量,并利用约束优化原理确定螯合剂的剂量,既能保证植物修复的景观效果和植物的正常生长不受螯合剂的抑制,又能提高植物修复^{238U}、^{232Th}和^{226Ra}复合污染土壤的效率。

联合修复的主要机理是通过改变放射性核素在土壤中的赋存形态,使放射性核素由不溶态转化为可溶态,并与放射性核素生成可溶性螯合物,提高放射性核素的植物可利用性,从而达到强化植物富集放射性核素的效果。

5 小结

随着放射性污染土壤修复的需求的持续增加,针对放射性核素的特性研究特有的放射性污染土壤应急和修复技术成为了研究的热点,也造就了一批高价值专利。但相对其他类型污染土壤修复技术而言,放射性污染土壤应急和修复技术较为前沿、技术规模化实施和应用的难度较高,其申请量并不大,专利的转化能力也有待提升。

参考文献:

- [1] 丛鑫,王静,邓月华.环境化学[M].北京:中国矿业大学出版社,2018.
- [2] 中国环境科学学会.中国环境科学学会学术年会论文集[M].北京:中国农业大学出版社,2012.
- [3] 罗恺,李洋,陈海龙,等.土壤放射性污染来源分析与修复技术[J].环境影响评价,2019(1):50-53.
- [4] 杨云波,李永玲.土壤放射性污染来源及修复工艺综述[J].生态,2020(2):162-164.
- [5] 一种多核素放射性污染土壤的应急处理方法:中国,CN112387765A[P].20210223.
- [6] 一种利用蒙脱石/碳酸盐矿化菌聚集体处理土壤中铯的方法:中国,CN111872101A[P].20201103.
- [7] 一种苔藓人工结皮治理氡及子体铀矿冶气载放射性污染的方法:中国,CN109328949B[P].20210427.
- [8] 超临界水氧化处理放射性有机固体废物:世界知识产权组织国际局,WO2020156336A1[P].20200806.
- [9] 用分散气浮泡沫和所述泡沫对土壤进行放射性净化的方法:世界知识产权组织国际局,WO2013167728A1[P].20131114.
- [10] 原子能研究所过氧化氢脱除粘土矿物中铯的方法:韩国,KR102039492B1[P].20191101.
- [11] 一种利用约束优化原理确定植物修复螯合剂剂量的方法:中国,CN109647878B[P].20200925.

作者简介:

许倩(1988-),女,汉族,中级职称,工学硕士,从事发明专利实质审查工作。