



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93450 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C02F 1/28
G21F 9/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД УРАНУ (VI)

1

(21) а200909039

(22) 31.08.2009

(24) 10.02.2011

(46) 10.02.2011, Бюл.№ 3, 2011 р.

(72) ГОНЧАРУК ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
ПШИНКО ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА, ПУЗИРНА ЛЮ-
БОВ МИКОЛАЇВНА, БОГОЛЕПОВ АНДРІЙ АНА-
ТОЛІЙОВИЧ, КОСОРУКОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕК-
САНДРОВИЧ(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 1730302 A1, 30.04.92

US 3935363 A, 27.01.1976

2

US 4897309 A, 30.01.1990

Ядерні та радіаційні технології, том 5 (№3-4), Київ,
2005, с. 12-19(57) 1. Спосіб очищення води від урану (VI), що
включає обробку води сорбентом, який **відрізня-**
ється тим, що як сорбент використовують монт-
морилоніт, модифікований поліетиленіміном (PEI)
в кількості 0,30-0,38 г PEI на г сорбенту і процес
здійснюють при рН середовища, рівним 4÷8.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ви-
користовують PEI лінійної структури.3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ви-
користовують PEI розгалуженої структури.

Винахід відноситься до області обробки про-
мислових та побутових стічних вод, зокрема до
обробки стічних вод з радіоактивним забруднен-
ням, з використанням модифікованих сорбентів і
може бути використаний для очищення поверхне-
вих природних та стічних уранвмісних вод.

Відомий спосіб очищення води сорбційним ме-
тодом від урану (VI) [Гончарук В.В., Корнилович
Б.Ю., Павленко В.М., Бабак М.И., Пшинко Г.Н.,
Письменный Б.В., Ковальчук И.А., Сафронова В.Г.
Очистка природных и сточных вод от соединений
урана //Химия и технология воды. - 2001. - Т. 23,
№4. - С.410-418] [1]. Спосіб реалізується наступ-
ним чином. Річкову воду (рН=7,75, лужність 2,5 мг-
екв/дм³ кольоровість -127 град, мутність (по каолі-
ну) -6,7 мг/дм³) з додатково внесеним ураном (VI)
в концентрації 100 мкмоль/дм³ обробляли сорбен-
том - природним монтморилонітом в кількості 1 г
мінерала/1 дм³ води. Досягнутий ступінь очищення
річкової води від U (VI) - 19,8 %.

Недоліком відомого способу [1] є низька ефек-
тивність очищення води від сполук урану (VI).

Найбільш близьким аналогом до винаходу за
технічною суттю та результатом, що досягається,
є спосіб очищення води від урану (VI) [Закутевсь-
кий О.І. Закономірності сорбції іонів U (VI) з водних
розчинів на неорганічних іонітах та окиснених вуг-
лецевих сорбентах: дис. ... канд. хім. наук :
21.06.01 /Закутевський Олег Ігорович. - К., 2008. -

194с.] [2]. Суть способу полягає в наступному.
Очищення води проводили з використанням мо-
дельної (основа - дистильована вода) забрудненої
ураном води з вихідною концентрацією урану (VI)
2·10⁻⁵ моль/дм³ (4,76 мг/дм³). Як сорбент викорис-
товували фосфати титану (TiP) або фосфатосили-
кати титану (TiPSi) при оптимальному мольному
співвідношенні P: Ti=0,8:1,0. Обробку уранвмісної
води здійснювали при дозі сорбенту 0,5 г/дм³ при
рН водного середовища 5,3-6,0 протягом 20 хв.
При цьому ступінь очищення води досягав 80-90
%.

В роботі [2] також представлені дані з очищен-
ня уранвмісних вод з додатково внесеними різни-
ми комплексоутворюючими реагентами (натрієві
солі - SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ та ін.), характерними для
природних вод. Ступені очищення води, одержані
нами шляхом розрахунку [2, стор.85, 93-95] з ве-
личин сорбції урану (VI) в присутності цих лігандів
різко зменшуються і досягають величин 10-50 % в
залежності від природи та їх концентрації у воді.

Таким чином, недоліками відомого способу [2]
є низький ступінь вилучення урану (VI) з води, яка
містить комплексоутворюючі реагенти, характерні
для природних вод; вузький діапазон рН водного
середовища, де проявляється максимальна сорб-
ція урану при невисокій селективності сорбенту по
відношенню до урану (VI).

(13) C2

(11) 93450

(19) UA

Крім того, ці сорбенти синтетичні, які необхідно отримувати за досить складною золь-гель технологією. Вихідні розчини TiCl_4 або TiOSO_4 і розчин H_3PO_4 в присутності добавки - сповільнювача процесу синтезу, подавались в систему, яка забезпечувала швидке змішування; далі суміш направлялась в вертикальну колону, заповнену органічним розчинником (аліфатичним вуглеводнем C_9H_{20} - $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$). Сорбенти отримували з різним молярним співвідношенням Ti(IV):P або Ti(IV):Si .

В основу винаходу поставлена задача вдосконалити спосіб очищення води від урану (VI) шляхом використання природного алюмосилікату - монтморилоніту, модифікованого поліелектролітом поліетиленіміном (Мн-т-ПЕІ), який використовують як реагент водоочищення (комплексоутворюючий ліганд основного характеру), що забезпечило б високий ступінь очищення води від урану (VI) в широкому діапазоні рН, характерному для природних вод, та високу селективність модифікованого сорбенту Мн-т-ПЕІ по відношенню до урану (VI) за рахунок практично відсутнього впливу комплексоутворюючих лігандів не тільки природного, а й техногенного походження, що особливо важливо при очищенні великих об'ємів природних та стічних вод.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб очищення води від урану (VI), що включає обробку води сорбентом, в якому, згідно з винаходом, як сорбент використовують монтморилоніт, модифікований поліетиленіміном (ПЕІ) в кількості 0,30-0,38 г ПЕІ/г сорбента і процес здійснюють при рН середовища, рівним 4÷8; при цьому використовують поліетиленімін лінійної або розгалуженої структури.

Нами вперше запропоновано використання природного монтморилоніту, модифікованого ПЕІ, для очищення води від сполук урану (VI) (катионних, нейтральних та аніонних форм). Відомо [1], що природний монтморилоніт є неефективним сорбентом для вилучення урану (VI), а ПЕІ є комплексоутворюючим реагентом для багатьох важких металів, в т. ч. для урану (VI) [Пшино Г.Н., Боголепов А.А., Корнилович Б.Ю. Взаимодействие уранил-ионов с линейным и разветвленным полиэтиленимином в водных растворах // Ядерні та радіаційні технології. - 2005. - Т.5, №3-4. - С.12-20] [3]. Згідно з нашими дослідженнями при введенні ПЕІ в водні урановмісні середовища ступінь вилучення урану (VI) у вигляді полімерних комплексів U-ПЕІ природним монтморилонітом становить 65 %, а при очищенні води від U (VI) з використанням монтморилоніту, модифікованого ПЕІ (Мн-т ПЕІ), забезпечується практично повне вилучення U (VI) з водного середовища. Слід відмітити, що при використанні запропонованого модифікованого сорбенту Мн-т-ПЕІ максимальний ступінь очищення досягається в широкому діапазоні рН (4÷8), що дуже важливо для очищення природних і стічних вод, рН яких становить 7÷8. Рентгенографічні дані показують, що при взаємодії з монтморилонітом полімерний поліетиленімін (ПЕІ) не тільки закріплюється на зовнішній поверхні мінералу, але входить і в міжшаровий простір силікату, що суттєво пок-

ращує сорбційну здатність модифікованого сорбенту і одержаний ефект є неочевидним.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною та достатньою для досягнення технічного результату, забезпечуваного винаходом - практично повне видалення U (VI) як з природних водних середовищ, так і зі стічних високомінералізованих (шахтних) вод, попередньо підкислених; розширення діапазону рН середовища максимального вилучення урану (VI) та висока селективність сорбенту по відношенню до U(VI) як в присутності комплексоутворюючих лігандів (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- та ін.), так і катіонів (Na^+ , Ca^{2+} та ін.), характерних для природних водних середовищ. Спосіб реалізується наступним чином.

Для сорбційного вилучення U (VI) використовують модифікований поліетиленіміном (ПЕІ) монтморилоніт (Мн-т ПЕІ), який готували наступним чином. Наважку порошкоподібного мінералу монтморилоніта (природна форма) переносили в стакан і добавляли розчин ПЕІ, перемішували до отримання однорідної суспензії, встановлювали рН=8,0÷9,0 і перемішували протягом 10÷15 хв. Після відстоювання отримані модифіковані сорбенти Мн-т-ПЕІ відокремлювали декантацією і центрифугуванням. Отримані сорбенти промивали дистильованою водою, висушували при температурі 60 °C і розтирали для отримання фракції ≤0,25 мм. Встановлено, що на поверхні отриманих сорбентів концентрація ПЕІ складає: для лінійного поліетиленіміну (ПЕІЛ) і розгалуженого (ПЕІР) 0,30÷0,38 г/г (сорбенти отримані з поліелектролітами різної молекулярної маси та структури: ПЕІР з молекулярною масою $M_r=2000$, 10000 та 60000 (2,10 та 60 кДа) та ПЕІЛ з молекулярною масою $M_r=800000$ (800 кДа) [Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. - М.: Наука, 1971. - 203с.] [4].

Для оцінки ефективності сорбенту Мн-т-ПЕІ по відношенню до урану (VI) проводили очищення на різних зразках водних середовищ: дистильована вода; модельний розчин на основі дистильованої води з добавкою комплексоутворюючих реагентів; реальна та підкислена вода природна (р. Дніпро) та стічна (високомінералізована шахтна).

Доза сорбенту (фракція сорбенту ≤0,25 мм) складала 1,0÷5,0 г/дм³ при співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:(500÷100). Очищення вод від усіх форм урану з концентрацією, рівною 100 мкмоль/дм³ (23,8 мг/дм³), проводили в статичних умовах при рН водного розчину 4,0÷8,0, суспензію перемішували протягом 10÷15 хв., а після закінчення процесу сорбент відокремлювали, наприклад, центрифугуванням.

Вихідну концентрацію урану(VI) та його залишкову концентрацію в очищеній воді визначали спектрофотометричним методом з арсеназо III на спектрофотометрі КФК-3-01 при $\lambda=656$ нм [Немодрук А.А. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильноокислых растворах / Немодрук А.А., Глухова Л.П. // Журн. аналит. химии - 1963. - Т.43, №1. - С.93-98.] [5].

Ступінь очищення (CO) %, розраховували за формулою:

$$CO = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

де C_0 - вихідна концентрація урану (VI) в воді, мкмоль/дм³

C - концентрація урану(VI) в очищеній воді, мкмоль/дм³.

При очищенні дистильованої води при всіх значеннях рН було досягнуто повне вилучення сполук урану (VI) (99,0-99,99 %); для модельного розчину ступінь вилучення складав 99,0-99,6 %; для природної води $CO=94,5-99,95$ % і для шахтної - 79,0-99,5 % - в залежності від значення рН вихідної води та дози сорбенту.

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1 (модельний розчин урану на дистильованій воді)

Для сорбційного вилучення U (VI) попередньо готують модифікований розгалуженим поліетиленіміном (з $M_n=2000$) монтморилоніт (Мн-т-ПЕІ) з вмістом ПЕІ 0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту, який готували наступним чином: наважку 10,0 г порошкоподібного мінералу монтморилоніту (природна форма) перенесли в стакан і добавляли розчин ПЕІ об'ємом 150 см³ з концентрацією 2,5 %, перемішували до отримання однорідної суспензії, встановлювали рН=8,0 і перемішували протягом 10 хв. Після відстоювання отриманий модифікований сорбент Мн-т-ПЕІ відокремлювали декантацією і центрифугуванням; далі сорбент промивали дистильованою водою, висушували при температурі 60 °C і розтирали для отримання фракції $\leq 0,25$ мм. Для визначення вмісту ПЕІ на поверхні монтморилоніту 0,1 г сорбенту обробляли 0,01 М розчином HCl (рН \approx 2,0) і визначали вміст ПЕІ спектрофотометричним методом [4], який складав 0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту.

Готують модельний розчин шляхом внесення в дистильовану воду розчину урану (VI) для встановлення його концентрації 100 мкмоль/дм³ (23,8 мг/дм³), а також створюють іонну силу 0,01 з використанням NaClO₄, встановлюють рН середовища 4,0.

Беруть 50 см³ приготовленої модельної уран-вмісної води і додають наважку сорбенту масою 0,05 г (доза 1,0 г/дм³) фракцією $\leq 0,25$ мм (співвідношення твердої та рідкої фаз 1:500, відповідно). Воду з сорбентом безперервно перемішують протягом 10 хв., потім центрифугують та визначають концентрацію урану (VI) в очищеній воді, яка становить 0,01 мкмоль/дм³.

Ступінь очищення досягав:

$$CO = \frac{100 - 0,01}{100} \cdot 100\% = 99,99\% \quad (\text{таблиця 1,}$$

приклад 1).

Приклад 2 (модельний розчин урану на дистильованій воді з домішками катіонів та аніонів)

Використовують сорбент Мн-т-ПЕІ з вмістом ПЕІ 0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту, приготовлений відповідно до опису в прикладі 1.

Готують модельний розчин шляхом внесення в дистильовану воду розчину урану (VI) для встановлення його концентрації 100 мкмоль/дм³ (23,8 мг/дм³), в воду вносять по 50 ммоль Na⁺ та Ca²⁺ у

вигляді сульфатів, хлоридів та карбонатів, встановлюють рН середовища 4,0.

Сорбційне очищення проводять аналогічно прикладу 1, визначена концентрація урану(VI) в очищеній воді становить 0,5 мкмоль/дм³.

Ступінь очищення досягав:

$$CO = \frac{100 - 0,05}{100} \cdot 100\% = 99,5\% \quad (\text{таблиця 1,}$$

приклад 7).

Як видно з представлених даних при очищенні води з рН 4,0 в присутності 50 ммоль/дм³ катіонів Na⁺ та Ca²⁺ та комплексоутворюючих лігандів (SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻) досягається практично повне вилучення U (VI), що свідчить не тільки про високу ефективність, а й селективність сорбенту.

Приклад 3 (модельна вода р. Дніпро)

Використовують сорбент Мн-т-ПЕІ з вмістом ПЕІ 0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту, приготовлений відповідно до опису в прикладі 1.

Готують модельний розчин на основі води р. Дніпро шляхом внесення в річкову воду розчину урану (VI) для встановлення його концентрації 100 мкмоль/дм³ (23,8 мг/дм³), встановлюють рН водного середовища 7,75, яке відповідає значенню реальної річкової води.

Сорбційне очищення проводять аналогічно прикладу 1, але додають більшу наважку сорбенту масою 0,25 г (доза 5,0 г/дм³), визначена концентрація урану (VI) в очищеній воді становить 0,3 мкмоль/дм³.

Ступінь очищення досягав:

$$CO = \frac{100 - 0,3}{100} \cdot 100\% = 99,7\% \quad (\text{таблиця 2,}$$

приклад 9).

Приклад 4 (шахтна вода східного гірничозбагачувального комбіната з загальним солевмістом 1,5 г/дм³: Ca²⁺ - 170, Na⁺ - 241,0, Cl⁻ - 277,5, SO₄²⁻ - 467,0, CO₃²⁻ - 28,8 мг/дм³)

Використовують сорбент Мн-т-ПЕІ з вмістом ПЕІ 0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту, приготовлений відповідно до опису в прикладі 1.

Готують модельний розчин на основі шахтної води східного гірничозбагачувального комбінату шляхом внесення в шахтну воду розчину урану (VI) для встановлення його концентрації 100 мкмоль/дм³ (23,8 мг/дм³), встановлюють рН водного середовища 8,0, яке відповідає значенню реальної шахтної води.

Сорбційне очищення проводять аналогічно прикладу 3 (доза сорбенту складала 5 г/дм³), визначена концентрація U (VI) в очищеній воді становить 21 мкмоль/дм³.

Ступінь очищення при цьому досягав:

$$CO = \frac{100 - 21}{100} \cdot 100\% = 79,0\% \quad (\text{таблиця 2, при-}$$

клад 5).

Аналогічно прикладам виконання за винаходом 1,2 було проведено очищення уранвмісних вод (дистильованої та модельної штучно мінералізованої) з використанням сорбентів Мн-т-ПЕІ з різним вмістом ПЕІ різної структури та при різних значеннях рН водного середовища як в заявляемому діапазоні, так і при позамежних значеннях (таблиця 1, приклади 1-16).

Висока ефективність вилучення урану (VI) з водного середовища досягається введенням сорбенту Мн-т-ПЕІ з вмістом ПЕІ $0,30 \pm 0,38$ г ПЕІ/г монтморилоніту лінійної та розгалуженої структури в широкому діапазоні рН 4÷8 (таблиця 1, приклади 1-11): ступінь очищення дистильованої води складає $99,0 \pm 99,9$ %; штучно мінералізованої - $99,0 \pm 99,6$ %.

При використанні сорбенту Мн-т-ПЕІ з поза межним зменшенням вмісту ПЕІ в сорбенті, наприклад, 0,28 г ПЕІ/г монтморилоніту, ступінь вилучення урану (VI) знижується і складає 90,6 % при рН вихідної води 4,0 (таблиця 1, приклад 12), а при рН 8,0 - всього 88,5 % (таблиця 1 приклад 13).

Таблиця 1

№ п/п	Сорбент Мн-т ПЕІ		рН водного середовища	Доза Мн-т-ПЕІ, г/дм ³	Ступінь очищення (СО) води від U(VI), %	
	Кількість г ПЕІ/г мон-тморилоніту	Структура ПЕІ			дистильована	штучно міне-ралізована *
За винаходом						
1	0,30	розгалужена	4,0	1,0	99,99	-
2	0,34	- « -	4,0	1,0	99,99	-
3	0,38	- « -	4,0	1,0	99,99	-
4	0,30	- « -	8,0	1,0	99,0	-
5	0,30	лінійна	4,0	1,0	99,99	-
6	0,30	- « -	4,0	1,0	99,0	-
7	0,30	розгалужена	4,0	1,0	-	99,5
8	0,34	- « -	4,0	5,0	-	99,6
9	0,38	- « -	4,0	1,0		99,6
10	0,30	- « -	8,0	5,0		99,0
11	0,30	лінійна	4,0	1,0		99,6
Поза межні значення						
12	0,28	розгалужена	4,0	1,0	-	90,6
13	0,28	- « -	8,0	5,0	-	88,5
14	0,30	- « -	3,0	5,0	-	86,0
15	0,30	- « -	2,0	5,0	-	62,0
16	0,30	- « -	9,0	5,0	-	82,0
За способом [2]						
17	-	-	5,3÷6,0	1,0	-	10,0÷50,0

* модельна на основі дистильованої води з додатково внесеними солями натрію: ($C_{Na^+} = 230,0 \text{ мг/дм}^3$) у вигляді Cl^- (355,0), SO_4^{2-} (480,0), CO_3^{2-} (300) мг/дм³.

Верхнє значення вмісту ПЕІ в сорбенті Мн-т-ПЕІ обмежене значенням 0,38 г ПЕІ/г монтморилоніту, оскільки це відповідає граничній ємності природного монтморилоніту по відношенню до ПЕІ.

При використанні сорбенту з заявленим значенням ПЕІ (0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту) при очищенні водного середовища з вихідним рН 3,0, що нижче заявляємої межі, навіть при високій дозі сорбенту ступінь очищення значно знижується і складає 86 % (таблиця 1, приклад 14), а подальше зниження рН призводить до різкого зниження ступеню вилучення урану - 62 % (таблиця 1, приклад 15).

Проведення процесу очищення уранвмісної води при вихідному значенні рН, що вище заявля-

ємої межі, наприклад, 9,0, також призводить до зменшення ступеню вилучення урану, який складає 82 % (таблиця 1, приклад 16).

Промисловість випускає ПЕІ різної структури та молекулярної маси, які відрізняються методикою полімеризації та термостійкістю, проте елементарні ланки обох структур містять функціональні групи однієї природи - аміні. Як видно з одержаних даних ефективність очищення води від урану (VI) практично не залежить від структури ПЕІ (таблиця 1, приклади 1-11).

Як свідчать дані прикладів (таблиця 2, приклади 5, 9) спосіб очищення води від урану (VI), який заявляється, при очищенні навіть реальних природних та стічних високомінералізованих вод є досить високоефективним та високоселективним.

Таблиця 2

№ п/п	Уранвмісна вода	pH	Доза сорбенту Мн-т -ПЕІ (0,30 г ПЕІ/г монтморилоніту), г/дм ³	Ступінь очищення (СО), %
1	Дистильована	6,5	1	99,99
2	Шахтна підкислена	4,0	1	94,2
3	-«-	4,0	5	99,5
4	-«-	6,5	5	92,5
5	Шахтна реальна	8,0	5	79,0
6	Річкова підкислена	4,5	1	99,95
7	-«-	6,5	1	96,2
8	Річкова реальна	7,75	1	94,5
9	-«-	7,75	5	99,7

Переваги запропонованого способу очищення уранвмісних вод в порівнянні з відомим [2] полягають в наступному.

- підвищення ступеня очищення від усіх форм урану (VI) (катіонних, аніонних, нейтральних) до 79,0÷99,95 % при очищенні природних та стічних вод з різною мінералізацією, що на 49,95-69 % вище, ніж за способом [2], де приведені дані тільки для штучно мінералізованих вод;

- висока ефективність очищення води від урану (VI) забезпечується в широкому діапазоні pH

(pH 4÷8).Слід відмітити, що при очищенні природних та стічних шахтних вод високий ступінь очищення та висока селективність досягаються при підкисленні води до pH 4÷6,5;

- спрощення та здешевлення технології виготовлення сорбенту за рахунок зменшення кількості операцій отримання сорбенту та за рахунок використання більш дешевої сировини (природного монтморилоніту та реагенту водоочищення ПЕІ).