



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 114816

(13) U

(51) МПК

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | | | |
|--|---------------------|---------------------|--|
| (21) Номер заявки: | u 2016 08450 | (72) Винахідник(и): | Перлова Ольга Вікторівна (UA), Сазонова Валентина Федорівна (UA), Перлова Наталія Олександрівна (UA) |
| (22) Дата подання заявки: | 01.08.2016 | (73) Власник(и): | ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA) |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: | 27.03.2017 | | |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: | 27.03.2017, Бюл.№ 6 | | |

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ (VI) ІЗ АЗОТНОКИСЛИХ ТА СОЛЯНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб вилучення сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів полягає в поглинанні сполук урану (VI) сорбентом, розділенні фаз, відокремленні та регенерації сорбенту. Як сорбент використовують нетоксичний волокнистий сорбент ФІБАН К-1 (сильнокислотний сульфокатіоніт в Н-формі) у кількості 2 г на 1 дм³ розчину. Сорбцію проводять при рН 2,0-2,5 протягом 7-10 хв. Регенерацію сорбенту здійснюють 1 М розчином гідрокарбонату натрію чи 1 М розчином сірчаної кислоти протягом 15 хв.

UA 114816 U

Корисна модель належить до галузі вилучення сполук урану (VI) з техногенних вод і може бути використана на підприємствах гірничодобувної, гірничо-збагачувальної, хімічної промисловості, кольорової металургії, атомної енергетики.

Досягнутий рівень в даній галузі пояснюється наступними прикладами.

5 Відомий спосіб флотаційного вилучення сполук урану (VI) із азотнокислих та солянокислих розчинів, в якому як флотаційні збирачі використовують розчини діалкілфосфінатів калію [Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Менчук В.В. Флотационное выделение урана (VI) из кислых сточных вод с помощью калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот // Ж. прикл. химии. - 1991. - Т.64, №5. - С. 1039-1044.]. Спосіб полягає в тому, що у розчин, який містить 50 мг/дм³ урану і 0,1 г/дм³ азотної або соляної кислоти, додають 0,03-0,08 % водний розчин збирача (дигексил-, дигептил-, діоктил- чи дидецилфосфінату калію у кількості 2,0 моль на 1 моль урану (0,11-0,16 г/дм³), встановлюють рН в межах 3,0-5,0, потім здійснюють флотацію протягом 10 хв. і збирають пінний продукт зі сполуками урану, винесений на поверхню води бульбашками повітря. Недоліками способу є використання флотаційних збирачів, які мають високу вартість, значну витрату, що необхідна для максимального повного вилучення урану (95-99 %); крім того, відсутні відомості про можливість регенерації збирачів та переробки пінного продукту.

Відомий спосіб екстракційного вилучення сполук урану із азотнокислих розчинів [Патент 2234549 РФ, МПК С22В60/02, С22В3/38, опубл. 1996.03.20]. Спосіб полягає в тому, що у розчин, який містить 5,5 г/дм³ урану та 3 моль/дм³ азотної кислоти додають органічну фазу такого складу: 30 % трибутилфосфату (ТБФ) в розріджувачі 1,1,7-тригідрододекафторгептанолі, який містить 50 г/дм³ 1,1,9-тригідрогексадекафторнонанолу. Фази перемішували протягом 3 хв., а потім розділяють центрифугуванням. Коефіцієнт розподілу урану між водною та органічною фазами склав 18,9. Реекстракцію урану проводили 0,5 моль/дм розчином азотної кислоти, при цьому коефіцієнт розподілу урану склав 0,8. Недоліками способу є значна витрата реагентів, використання токсичних органічних речовин, проведення процесу із концентрованих сильноокислих розчинів урану.

Відомий спосіб сорбційної очистки води від сполук урану (VI), який передбачає використання як сорбенту спеціально синтезованого гранульованого неорганічного сорбенту - магній-алюмінієвого оксиду Mg₄Al₂O₇ [Україна, Пат. 88586 МПК (2009) С02F 1/28. Опубл. 26.10.09, Бюл. №20.]. Сорбційне вилучення сполук урану (VI) здійснюють в статичному режимі із розчинів з концентрацією урану 20-500 мкмоль/дм³ (5-100 мг/дм³) і рН 2-11 протягом 1 год., використовуючи 0,5-4 г сорбенту на 1 дм³ розчину. Сорбент попередньо має бути подрібненим до фракції ≤0,25 мм. Недоліками відомого способу є низька швидкість процесу, руйнування сорбенту в сильноокислому (рН<2) і сильнолужному (рН>11) середовищах; необхідність проведення додаткової технологічної операції - попереднього подрібнення сорбенту до певних розмірів його частинок. Крім того, відсутні відомості щодо регенерації сорбенту.

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю і отриманим результатом є спосіб сорбційного вилучення катіонних форм урану (VI) з азотнокислих розчинів з використанням сильноокислотного гелевого сульфокатіоніту Purolite C100 [Лызлова, Е.В. Изучение возможности извлечения урана из азотнокислых регенерационных растворов с применением новых катионитов/ Е.В. Лызлова, А.В. Глухова // Вопросы радиационной безопасности. - 2012. - №2. - С.24-30.]. Сорбційне вилучення сполук урану (VI) здійснюють в статичному режимі із розчинів з концентрацією урану 1-50 г/дм³) і рН 0,3-5 протягом 0,5-180 хв., використовуючи 20 г сорбенту на 1 дм³ розчину. Максимальна ефективність процесу (статична обмінна ємність іоніту за ураном, ступінь обміну, коефіцієнт розподілу) знайдена для початкової концентрації урану 30 г/дм³, часу сорбції 90 хв., рН розчинів 4-5. Використаний сорбент регенерують протягом 3 год. 2 М розчином азотної кислоти на 83 % або 5 %-ним розчином карбонату натрію на 75 %. Недоліками відомого способу є низька швидкість процесів сорбції та десорбції урану, значна витрата сорбенту, незначний ступінь регенерації, можливість ефективного вилучення урану із розчинів з відносно високою концентрацією урану.

Задачею корисної моделі є підвищення ступеня сорбції та десорбції урану, збільшення швидкості процесів сорбції та десорбції, зниження витрати сорбенту, зменшення концентрації розчинів, з яких вилучають катіонні форми урану (VI).

Поставлена задача вирішується способом вилучення сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів, який полягає в поглинанні сполук урану (VI) сорбентом, розділенні фаз, відокремленні та регенерації сорбенту, згідно з корисною моделлю, як сорбент використовують нетоксичний волокнистий сорбент ФІБАН К-1 (сильноокислотный сульфокатионит в Н-формі) у кількості 2 г на 1 дм³ розчину, сорбцію проводять при рН 2,0-2,5 протягом 7-10 хв., регенерацію сорбенту здійснюють 1 М розчином гідрокарбонату натрію чи 1 М розчином сірчаної кислоти протягом 15 хв.

Регенований сорбент використовується повторно для вилучення сполук урану (VI).

Спосіб здійснюють наступним чином.

До розчинів, що містять ацетат уранілу (50 мг/дм^3 у перерахунку на уран) та $1,2-1,3 \text{ г/дм}^3$ азотної кислоти чи соляної кислоти і мають рН 2,0-2,5, додають 2 г волокнистого сорбенту ФІБАН К-1 на 1 дм^3 води. Далі проводять сорбцію в статичному режимі (при струшуванні) протягом 7-10 хв. Після цього тверду фазу - сорбент з поглинутими сполуками урану (VI) - відділяють від рідкої фази фільтруванням або центрифугуванням. Десорбцію урану з твердої фази з метою регенерації сорбенту та концентрування розчину урану (VI) проводять 1 М розчином гідрокарбонату натрію чи 1 М розчином сірчаної кислоти протягом 15 хв.

Випробовування способу проводились на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Результати випробовувань наведені нижче.

1. У скляних колбах об'ємом 250 см^3 готували по 50 см^3 розчинів ацетату уранілу з вихідною концентрацією урану (VI) 50 мг/дм^3 у присутності $1,2-1,3 \text{ г/дм}^3$ азотної кислоти чи соляної кислоти. Значення рН розчинів складало 2,0-2,5. У колби додавали різні кількості сорбенту (від 0,025 до 0,25 г на 50 см^3 розчину), струшували протягом 10 хв. при температурі $18-22^\circ\text{C}$. Сорбент відокремлювали фільтруванням через паперовий фільтр або центрифугуванням протягом 1-2 хв., в розчині визначали залишкову концентрацію урану (VI) фотометричним методом у формі комплексу з Арсеназо III [Уран. Методы его определения / В.К.Марков, Е.А.Верный, А.В.Виноградов, С.В.Елисон; Ред. В. К. Марков. М.: Атомиздат, 1964. - 503 с]. Ефективність процесу оцінювали за ступенем сорбції урану, який розраховують за формулою:

$$\text{Ступінь сорбції} = \frac{C_{\text{вих.}} - C_{\text{залиш.}}}{C_{\text{вих.}}} \cdot 100\%,$$

де $C_{\text{вих.}}$ та $C_{\text{залиш.}}$ - вихідна та залишкова концентрація урану в розчині.

Залежність ступеня сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів і залишкової концентрації урану (VI) від витрати сорбенту наведено в табл. 1.

Таблица 1

| Витрата сорбенту, г/дм^3 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Сорбція урану із азотнокислих розчинів | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 89,0 | 98,5 | 99,5 | 99,5 | 99,5 | 99,5 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм^3 | 5,50 | 0,75 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Сорбція урану із солянокислих розчинів | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 94,0 | 94,5 | 99,5 | 99,5 | 99,5 | 99,5 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм^3 | 3,00 | 2,50 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |

Як видно із табл. 1, максимальний ступінь сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів (99,5 %) спостерігається при введенні 2 г сорбенту на 1 дм^3 розчину, що забезпечує залишкову концентрацію урану в розчині $0,25 \text{ мг/дм}^3$, яка нижча від ГДК урану для технічних вод ($0,60 \text{ мг/дм}^3$). Подальше збільшення кількості сорбенту до 5 г/дм^3 не є доцільним, оскільки не змінює ступінь сорбції урану (VI) та його залишкову концентрацію в розчині.

Для визначення часу проведення процесу проводили досліди при оптимальній (2 г/дм^3) витраті сорбенту. Залежність ступеня сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів і залишкової концентрації урану (VI) від часу сорбції наведено в табл. 2.

Таблица 2

| Час сорбції, хв... | 2 | 3 | 5 | 7 | 10 | 15 |
|--|-------|-------|------|------|------|------|
| Сорбція урану із азотнокислих розчинів | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 77,0 | 86,0 | 95,0 | 99,5 | 99,5 | 99,5 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм^3 | 11,50 | 7,00 | 2,50 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Сорбція урану із солянокислих розчинів | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 68,0 | 80,0 | 94,0 | 99,5 | 99,5 | 99,5 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм^3 | 16,00 | 10,00 | 3,00 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |

Як видно із табл. 2, максимальний ступінь сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів (99,5 %) і мінімальна залишкова концентрація урану ($0,25 \text{ мг/дм}^3$)

спостерігаються при проведенні сорбції протягом 7 хв. При часі сорбції більше 7 хв. показники сорбції практично не змінювались.

- 5 Для визначення залежності ступеня сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів від вихідної концентрації урану (VI) в розчині проводили досліди при однаковому часі сорбції (7 хв.), оптимальній витраті сорбенту (2 г/дм³) та pH 2,0-2,5. Залежність ступеня сорбції сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів і залишкової концентрації урану від вихідної концентрації урану (VI) наведено в табл. 3.

Таблиця 3

| Вихідна концентрація урану (VI), мг/дм ³ | 5 | 10 | 25 | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
|---|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Сорбція урану із азотнокислих розчинів | | | | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 95,0 | 98,0 | 99,0 | 99,5 | 99,5 | 99,0 | 97,0 | 95,0 | 92,0 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм ³ | 0,25 | 0,20 | 0,25 | 0,25 | 0,50 | 2,00 | 9,00 | 20,00 | 40,00 |
| Сорбція урану із солянокислих розчинів | | | | | | | | | |
| Ступінь сорбції, % | 90,0 | 95,0 | 99,0 | 99,5 | 99,5 | 95,0 | 94,0 | 90,0 | 90,0 |
| Залишкова концентрація урану, мг/дм ³ | 0,50 | 0,50 | 0,25 | 0,25 | 0,50 | 10,00 | 18,00 | 40,00 | 50,00 |

- 10 Як видно з табл. 3, високий ступінь сорбції сполук урану (VI) із азотно-та солянокислих розчинів спостерігається в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану (VI) в розчині, однак спосіб, що пропонується, найдоцільніше використовувати для вилучення сполук урану (VI) із низькоконцентрованих (5-100 мг урану в літрі) азотно- та солянокислих розчинів.

- 15 2. У скляні колби об'ємом 250 см³, які містять 50 см³ 1 М розчину гідрокарбонату натрію або 50 см³ 1 М розчину сірчаної кислоти, додавали наважки по 1 г волокнистого катіоніту ФІБАН К-1, який був висушений на повітрі до постійної маси і містив сорбовані із азотно- чи солянокислих розчинів сполуки урану (VI). Струшували вміст колб протягом 5-30 хв., відокремлювали водну фазу від сорбенту та аналізували фільтрати на вміст урану (VI). Встановлено, що ступінь десорбції урану не залежить від того, з якого розчину - азотно- чи солянокислого - відбувалася його сорбція. Залежність ступеня десорбції урану (регенерації сорбенту) від часу десорбції урану (VI) наведено в табл. 4.

Таблиця 4

| Час десорбції, хв... | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|--|----|----|----|----|----|
| Ступінь десорбції урану (регенерації сорбенту) 1 М розчином гідрокарбонату натрію, % | 85 | 93 | 97 | 97 | 97 |
| Ступінь десорбції урану (регенерації сорбенту) 1 М розчином сірчаної кислоти, % | 81 | 92 | 95 | 95 | 95 |

- 25 Як видно з табл. 4, волокнистий катіоніт ФІБАН К-1 після сорбції сполук урану (VI) із азотно- чи солянокислих розчинів може бути за 15 хв. регенований на 97 % 1 М розчином гідрокарбонату натрію або на 95 % 1 М розчином сірчаної кислоти. При часі десорбції більше 15 хв. показники десорбції практично не змінювались. Характерно, що 81-85 % сполук урану (VI) десорбується протягом перших 5 хв. проведення десорбції. Збільшуючи наважку сорбенту, який підлягає десорбції, або зменшуючи об'єм розчину, що використовується для десорбції сполук урану (VI), можливо концентрувати розчини для подальшої переробки та утилізації солей урану.

- 30 Проведені випробовування показали, що запропонований спосіб дозволяє ефективно проводити вилучення сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів з pH 2,0-2,5 за допомогою волокнистого катіоніту ФІБАН К-1 при його витраті 2 г на 1 дм³ води протягом 7-10 хв. в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану (VI) (5-100 мг/дм³), досягаючи при цьому залишкової концентрації урану (VI) на рівні ГДК для технічної води. У порівнянні з прототипом ступінь десорбції урану збільшується на 15-20 %, швидкості процесів сорбції та десорбції сполук урану (VI) збільшується понад у 10 разів, витрата сорбенту зменшується у 4-10 разів, можливе ефективне вилучення сполук урану (VI) із розбавлених розчинів (менше 100 мг/дм³).

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5 Спосіб вилучення сполук урану (VI) із азотно- та солянокислих розчинів, який полягає в поглинанні сполук урану (VI) сорбентом, розділенні фаз, відокремленні та регенерації сорбенту, який **відрізняється** тим, що як сорбент використовують нетоксичний волокнистий сорбент ФІБАН К-1 (сильнокислотний сульфокатіоніт в Н-формі) у кількості 2 г на 1 дм³ розчину, сорбцію проводять при рН 2,0-2,5 протягом 7-10 хв., регенерацію сорбенту здійснюють 1 М розчином гідрокарбонату натрію чи 1 М розчином сірчаної кислоти протягом 15 хв.

10

Комп'ютерна верстка О. Рябо

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601