



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 114845

(13) C2

(51) МПК

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

B01D 15/04 (2006.01)

B01J 41/12 (2017.01)

B01J 47/014 (2017.01)

B01J 47/127 (2017.01)

B01J 20/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21)	Номер заявки:	а 2015 11175	(56)	Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Оценка возможности применения волокнистых ионитов Фибан в качестве адсорбентов соединений урана (VI) / Т.С. Граненко, О.С. Черемных, Н.А. Перлова // Хімічні Каразінські читання – 2015: VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, Харків, 20-22 квітня 2015 р.: тези доповідей / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – Харків, 2015. – С. 129-130 US 4059670 A, 22.11.1977 JP S59142845 A, 16.08.1984 Ярошенко Н.А., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А. Сорбция соединений урана цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журн. прикл. химии. – СПб., 2012. – Т. 85, Вып. 6. – С. 856–862 Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А. Равновесие и механизм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом // Укр. хим. журн.. – 2014. – Т. 80, № 10. – С. 90-96 Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Ярошенко Н.А. Кинетика сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журнал физической химии. – М.: Наука, 2014. – Т. 88, № 6. – С. 1014–1019 Ахунова А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Анионообменная сорбция урана (VI) из концентрированных растворов солей // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. - № 23. – С. 13-15
(22)	Дата подання заявки:	13.11.2015		
(24)	Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.08.2017		
(41)	Публікація відомостей про заявку:	25.05.2017, Бюл.№ 10		
(46)	Публікація відомостей про видачу патенту:	10.08.2017, Бюл.№ 15		
(72)	Винахідник(и): Сазонова Валентина Федорівна (UA), Перлова Наталія Олександрівна (UA), Перлова Ольга Вікторівна (UA), Палікарпау Аляксандр Пятровіч (BY)			
(73)	Власник(и): ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA), ДЗЯРЖАУНА НАВУКОВАЯ УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ФІЗИКА-АРГАНІЧНАЙ ХІМІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАВУК БЕЛАРУСІ", вул. Сурганава, 13, г. Мінск, 220000, Рэспубліка Беларусь (BY)			

**(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК УРАНУ (VI)****(57) Реферат:**

Винахід належить до способів очищення стічних вод і технологічних розчинів від сполук урану (VI) і може бути використаний на підприємствах хімічної промисловості, фабриках переробки сировини, що містить уран, в науково-дослідних інститутах і лабораторіях хімічного профілю. Спосіб полягає в сорбції урану сорбентом, розділенні фаз, відокремленні і регенерації сорбенту. Як сорбент використовують нетоксичний волокнистий сорбент ФІБАН А-6 у кількості 3-5 г на 1 л розчину. Сорбцію проводять при рН 7,5-8,5 протягом 10-15 хвилин. Для відокремлення сорбенту використовують фільтрування або центрифугування. Регенерацію сорбенту здійснюють 0,1 М розчином гідрокарбонату натрію протягом 45 хвилин. Винахід забезпечує прискорення процесу сорбції, підвищення ступеня сорбції та зниження залишкової

UA 114845 C2

концентрації урану (VI) на рівні ГДК для технічної води, а також оптимізує умови регенерації сорбенту.

Винахід належить до галузі очищення низькоконцентрованих стічних вод та технологічних розчинів від сполук урану (VI), які знаходяться в них у вигляді карбонатних комплексних аніонів, і може бути використаний на підприємствах хімічної промисловості, фабриках переробки сировини, що містить уран, в науково-дослідних інститутах та лабораторіях хімічного профілю.

5 Досягнутий рівень в даній галузі пояснюється наступними прикладами.

Відомий спосіб флотаційного очищення води від сполук урану (VI), які містяться в ній у вигляді карбонатних комплексних аніонів [Скрылев Л.Д., Костик В.В., Сазонова В.Ф., Солдаткина Л.М. Тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине как флотационные собиратели ионов урана // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1990. - № 2. - С. 2-6.]. Спосіб полягає в тому, що у воду, яка містить сполуки урану, додають водну суспензію тонкодиспергованих твердих розчинів первинних аліфатичних амінів у парафіні, потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками урану, винесений на поверхню води бульбашками повітря. Недоліками способу є використання токсичних поверхнево-активних речовин (ПАР) як флотореагентів, висока їх витрата (до 4,7 моль на 1 моль U(VI)), значні втрати (понад 35 %) при одержанні твердих розчинів ПАР у парафіні, низький ступінь вилучення при використанні ПАР з короткими вуглеводневими радикалами.

Відомий спосіб флотаційного очищення води від урану, в якому як флотаційні збирачі використовують броміди алкілпіридинію [Скрылев Л.Д., Менчук В.В., Сейфуллина И.И. Ионная флотация урана из карбонатных растворов // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1980. - № 1. - С. 72-75.]. Спосіб полягає в тому, що у воду, яка містить сполуки урану, додають розчин флотореагенту, потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками урану, винесений на поверхню води бульбашками повітря. Недоліками способу є використання флотаційних збирачів, які мають високу вартість, значна їх витрата (4 моль на 1 моль трикарбонату уранілу), необхідна для максимально повного вилучення урану, відсутність відомостей про можливість регенерації збирачів та переробки пінного продукту.

Відомий спосіб екстракційного очищення стічних вод від урану [Патент 2056359 РФ, МПК C02F1/26. Способ очистки сточных вод от урана // Алекперов Э.Р., Резник А.М., Смирнова А.Г., опубл. 1996.03.20]. Спосіб полягає в тому, що у воду з концентрацією урану  $6,5 \cdot 10^{-4}$  г/л і рН 5,0-8,5 додають 0,04-0,05 М розчин біс-(2-оксі-5-амілбензил)аміну в гасі при співвідношенні органічної та водної фаз 2:3÷2:5, фази перемішують протягом 10 хвилин, дають розшаруватися, після чого розділяють. Екстрагент регенерують розчинами NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> або (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Недоліками способу є значна витрата реагентів (5,1-6,4 г/л), використання токсичних органічних речовин, а, отже, вторинне забруднення води, яка очищається, цими речовинами.

Відомий спосіб флотаційного очищення води від сполук урану (VI), які містяться в ній у вигляді карбонатних комплексних аніонів [Рудковская Е.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Флотационная очистка шахтных вод от урана // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. - 2011. - № 1. - С. 84-87.]. Спосіб полягає в тому, що у воду, яка містить сполуки урану, додають катіонний флокулянт Акватон-10 у кількості 5-30 мг/л, витримують протягом 30 хвилин, потім додають 15 мг/л піноутворювача Сульфанол НП-3, через 5-10 хвилин здійснюють флотацію протягом 15-20 хвилин і збирають пінний продукт зі сполуками урану, винесений на поверхню води бульбашками повітря. Недоліками способу є використання токсичної поверхнево-активної речовини як піноутворювача, відносна довготривалість процесу очистки (до 60 хвилин), відсутність відомостей щодо шляхів переробки пінного продукту.

Відомий спосіб сорбційного вилучення урану (VI) з карбонатних розчинів [Ахунова А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Анионообменная сорбция урана (VI) из концентрированных карбонатных растворов солей // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2014. - № 23. - С. 13-15.]. Спосіб полягає в тому, що у колби з водою (100 мл), які містять 0,7 моль/л NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 моль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і 0,5-1,5 г/л ((2,1-6,3)•10<sup>-3</sup> моль/л) урану додають наважку сильноосновного аніоніту (1 г) з триметиламонійними функціональними групами, струшують на шейкері протягом 36 годин (час встановлення рівноваги), після чого розділяють фази. Недоліком способу є занадто тривалий час встановлення рівноваги.

Відомий спосіб сорбційного вилучення аніонних карбонатних комплексів урану (VI) двома зразками катіонітів на основі фосфату і фосфатосилікату титану за механізмом осадження сполук урану (VI) на поверхні сорбентів [Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В., Журавлев И.З., Хан В.Е. Сорбенты для аккумуляции и поглощения радионуклидов и урана из водных растворов // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2012. - Т. 3, № 2. - С. 199-204]. Спосіб полягає в тому, що в реальну "блочну" воду ЧАЭС (рН=8) додають наважки сорбентів (Т:Р=1:2000) і струшують на шейкері до встановлення рівноваги. Недоліком способу є низька сорбційна ємність сорбентів (0,008 і 0,015 ммоль) відносно до аніонних карбонатних комплексів урану (VI).

З відомих найбільш близьким за технічною суттю і отриманим результатом є спосіб очищення води від урану сорбцією, який передбачає використання як сорбентів дослідних зразків цирконій-кремнеземних наносорбентів, одержаних методом бітемплатного (солюбілізаційного) синтезу на основі силікату натрію, хлористого цирконію і промислової фракції ПАР [Ярошенко Н.А., Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А. Сорбция соединений урана цирконий-кремнеземными наносорбентами // Журн. прикл. химии. - 2012. - Т. 85, № 6. - С. 856-862. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А. Равновесие и механизм сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземным наносорбентом // Укр. хим. ж. - 2014. - Т. 80, № 10. - С. 90-96.]. Сорбцію карбонатних комплексів уранілу здійснюють протягом 4-7 годин із розчинів з концентрацією урану 2-50 мг/л і рН 4-8, використовуючи 0,4 г сорбенту на 1 літр води. Недоліками відомого способу є низька швидкість процесу (тривалість досягнення сорбційної рівноваги і регенерації сорбентів шляхом десорбції сполук урану у водну фазу), низький ступінь сорбції урану із розчинів з рН 8 (20-30 %), необхідність корегування рН для збільшення ступеня вилучення урану до 100 %.

Задачею винаходу є рішення задачі усунення існуючих недоліків: прискорення процесу сорбції, скорочення часу досягнення сорбційної рівноваги, підвищення ступеня сорбції та зниження залишкової концентрації урану (VI) на рівні ГДК для технічної води, використання нетоксичного сорбенту, оптимізація умов регенерації сорбенту.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі, який пропонується, для очищення води від сполук урану (VI) як сорбент використовують нетоксичний волокнистий поліфункціональний аніоніт ФІБАН А-6 з сильно- і слабоосновними аміногрупами в Cl-формі (далі - сорбент) у кількості 3-5 г на 1 літр розчину, сорбцію проводять при рН 7,5-8,5 протягом 10-15 хвилин, для відокремлення сорбенту використовують фільтрування або центрифугування, а регенерацію сорбенту здійснюють 0,1 М розчином гідрокарбонату натрію протягом 45 хвилин.

Для здійснення способу у скляні колби об'ємом 250 см<sup>3</sup>, які містять 2,1•10<sup>-4</sup> моль/л ацетату уранілу у присутності 1,68 г/л (0,02 моль/л) гідрокарбонату натрію, додають волокнистий аніоніт ФІБАН А-6 у кількості 3-5 г на 1 літр води. Далі проводять сорбцію в статичному режимі протягом 1-25 хвилин при рН 7,5-8,5. З метою відділення сорбенту з сорбованими аніонними карбонатними комплексами урану (VI) використовують фільтрування або центрифугування. Десорбцію урану з метою регенерації сорбенту проводять 0,1 М розчином гідрокарбонату натрію протягом 45 хвилин.

Дослідження проводились на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Результати досліджень наведені нижче.

1. У скляних колбах об'ємом 250 см<sup>3</sup> готували по 50 см<sup>3</sup> розчинів ацетату уранілу з вихідною концентрацією урану (VI) 50 мг/л у присутності 1,68 г/л гідрокарбонату натрію. У колби додавали різні кількості сорбенту - волокнистого аніоніту ФІБАН А-6 (від 25 до 250 мг на 50 см<sup>3</sup> розчину), струшували протягом ( $\tau$ ) 1, 5 і 15 хвилин при температурі 18-20 °С, рН розчинів 7,5-8,5. Сорбент відокремлювали фільтруванням через паперовий фільтр або центрифугуванням протягом 1-2 хвилин і визначали в розчині залишкову концентрацію урану (VI). Одержані результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Витрата сорбенту, г/л		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Ступінь сорбції, % залишкова концентрація U, мг/л	$\tau=1$ хв.	<u>70</u> 14,30	<u>75</u> 11,90	<u>77</u> 10,95	<u>86</u> 7,00	<u>89</u> 5,50	<u>93</u> 3,50
	$\tau=5$ хв.	<u>88</u> 5,70	<u>92</u> 3,81	<u>96</u> 1,90	<u>97</u> 1,50	<u>99</u> 0,50	<u>99</u> 0,50
	$\tau=15$ хв.	<u>93</u> 3,33	<u>96</u> 1,90	<u>97</u> 1,43	<u>99,5</u> 0,25	<u>99,5</u> 0,25	<u>99,5</u> 0,25

Як видно з табл. 1, найбільш раціональна витрата сорбенту, яка необхідна для досягнення ступеня сорбції урану(VI) 99,5 % та його залишкової концентрації 0,25 мг/л, складає 3-5 г на 1 літр води при часі сорбції 15 хвилин.

2. У скляних колбах об'ємом 250 см<sup>3</sup> готували по 50 см<sup>3</sup> розчинів ацетату уранілу з вихідною концентрацією урану (VI) 50 мг/л у присутності 1,68 г/л гідрокарбонату натрію. У колби додавали

різні кількості сорбенту - від 3 до 5 г/л. Струшували колби протягом 1-25 хвилин при температурі 18-20 °С, періодично відбирали проби і визначали в них концентрацію урану (VI); рН розчинів 7,5-8,5.

Одержані результати наведені у таблиці 2.

5

Таблиця 2

Витрата сорбенту, г/л	3,0		4,0		5,0	
Час сорбції, хв.	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л
1	86	7,0	89	5,5	93	3,5
2	97	1,5	99	0,5	99	0,5
5	97	1,5	99	0,5	99	0,5
7	97	1,5	99	0,5	99	0,5
10	99,5	0,25	99,5	0,25	99,5	0,25
15	99,5	0,25	99,5	0,25	99,5	0,25
20	99,5	0,25	99,5	0,25	99,5	0,25
25	99,5	0,25	99,5	0,25	99,5	0,25

Отримані дані свідчать про високу швидкість запропонованого способу. З таблиці 2 також видно, що раціональна кількість сорбенту складає 3 г на 1 літр води, а час сорбції - 10 хвилин, що забезпечують залишкову концентрацію урану (0,25 мг/л) на рівні ГДК урану для технічних вод (0,05-0,60 мг/л).

10

3. У скляних колбах об'ємом 250 см<sup>3</sup> готували по 50 см<sup>3</sup> розчинів ацетату уранілу з різними вихідними концентраціями урану (VI) у присутності 1,68 г/л гідрокарбонату натрію, рН розчинів 8,5, температура 18-20 °С, час сорбції 10 хвилин. Проводили серії дослідів, в кожній з яких у колби додавали однакову кількість волокнистого сорбенту ФІБАН А-6 (від 3 до 5 г/л), струшували колби протягом 10 хвилин (час встановлення рівноваги) і визначали в них концентрацію урану (VI). Одержані результати наведені в таблиці 3.

15

Таблиця 3

Витрата сорбенту, г/л	3,0		4,0		5,0	
Вихідна концентрація урану (VI), мг/л	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л	Ступінь сорбції, %	Залишкова концентрація урану, мг/л
25	99,9	0,025	99,9	0,025	99,9	0,025
35	99,9	0,035	99,9	0,035	99,9	0,035
50	99,5	0,25	99,5	0,25	99,5	0,25
60	99	0,6	99,5	0,3	99,5	0,3
70	99	0,7	99,5	0,35	99,5	0,35
80	99	0,8	99,5	0,4	99,5	0,4
100	99	1,0	99,5	0,5	99,5	0,5
120	98	2,4	99	1,2	99	1,2
140	96	5,6	98	2,8	98	2,8
185	96	7,4	97	5,55	98	3,7
230	97	6,9	97	6,9	97	6,9
270	98	5,4	97	8,1	97	8,1
360	98	7,2	98	7,2	98	7,2
450	98	9,0	98	9,0	98	9,0

Як видно з табл. 3, високий ступінь сорбції урану (VI) спостерігається в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану (VI) в розчині і не залежить від витрати сорбенту, але найдоцільніше спосіб, що пропонується, використовувати для очистки сильнорозбавлених (25-100 мг/л) розчинів від сполук урану (VI).

20

4. У скляні колби об'ємом 250 см<sup>3</sup>, які містять 50 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину гідрокарбонату натрію (NaHCO<sub>3</sub>), додавали наважки по 0,25 г волокнистого аніоніту ФІБАН А-6, який був висушений на повітрі до постійної маси і містить сорбовані із карбонатних розчинів сполуки урану (VI), струшували вміст колб протягом 5-60 хвилин, відокремлювали водну фазу від сорбенту та аналізували фільтрати на вміст урану (VI). Результати дослідів з регенерації сорбенту шляхом десорбції з його поверхні сполук урану (VI) наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Час десорбції, хв.	5	10	15	20	30	40	45	60
Ступінь десорбції (регенерації), %	55	65	70	72	78	85	92	92

- 10 Як видно з таблиці, волокнистий аніоніт ФІБАН А-6 після сорбції сполук урану (VI) із карбонатних розчинів може бути регенований на 92 % за 45 хвилин. Характерно, що 55 % сполук урану (VI) десорбується протягом перших 5 хвилин проведення десорбції.

- 15 Проведені дослідження показали, що запропонований спосіб дозволяє прискорити (понад у шість разів) процес сорбційного очищення води від урану (VI), підвищити (понад у три рази) ступінь сорбції сполук урану (VI) із слабколужного середовища (рН 7,5-8,5) за допомогою волокнистого аніоніту ФІБАН А-6 при його витраті 3-5 г на 1 літр води, протягом 10-15 хвилин в широкому інтервалі вихідних концентрацій урану (VI) (25-100 мг/л), досягаючи при цьому залишкової концентрації урану (VI) на рівні ГДК для технічної води. Перевага запропонованого способу полягає у використанні екологічно безпечного сорбенту, який може бути легко регенований на 92 % протягом 45 хвилин. Використання фільтрування або центрифугування
- 20 дає змогу відокремити сорбент від водної фази за 2 хвилини.

Спосіб, що пропонується, надається промисловим підприємствам для промислового використання.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 25 Спосіб очищення води від сполук урану (VI), що включає сорбцію сполук урану (VI) сорбентом, розділення фаз, відокремлення та регенерацію сорбенту, який **відрізняється** тим, що як сорбент використовують нетоксичний волокнистий сорбент ФІБАН А-6 у кількості 3-5 г на 1 літр розчину, сорбцію проводять при рН 7,5-8,5 протягом 10-15 хвилин, для відокремлення сорбенту
- 30 використовують фільтрування або центрифугування, а регенерацію сорбенту здійснюють 0,1 М розчином гідрокарбонату натрію протягом 45 хвилин.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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