



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98877** (13) **C2**  
(51) МПК  
**G21F 9/12** (2006.01)  
**C02F 1/28** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: <b>а 2011 01634</b>	(72) Винахідник(и): <b>Косоруков Олександр Олександрович (UA), Пшинко Галина Миколаївна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>14.02.2011</b>	(73) Власник(и): <b>ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> бул. Вернадського, 42, м. Київ-142, МСП, 03680, Україна (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.06.2012</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. Adsorption of Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> and Pb <sup>2+</sup> ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3- dimetcaptosuccinate // Applied Clay Sci. - 2009. - V. 43. - P. 125-129 (5 арк.) Perez M.R., Pavlovic L., Bamga C., Cornejo J., Hermosin M.C., Ulibarri M.A. Uptake of Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> and Pb <sup>2+</sup> on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta // Applied Clay Sci. - 2006. - V. 32. - P. 245-251 (7 арк.)
(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.02.2012, Бюл.№ 3</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.06.2012, Бюл.№ 12</b>	

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ (ВАРІАНТИ)

### (57) Реферат:

Винахід належить до області обробки води промислових та побутових стічних вод, зокрема, до обробки з використанням синтетичних органонеорганічних сорбентів, та може бути використаний для очистки поверхневих природних та стічних уранвмісних вод. Задача винаходу - спрощення способу одержання сорбенту шаруватого подвійного гідроксиду - ШПГ-Zn,Al-H<sub>2</sub>Y для очистки стічних вод від усіх форм урану(VI). Запропоновано спосіб одержання сорбенту (варіант 1), який полягає в хімічній обробці гідроталькиту Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O етилендіамінтетраоцтовою кислотою (H<sub>2</sub>Y) в проточній декарбонізованій атмосфері газу з об'ємною швидкістю 8-12 см /хв при температурі 85-100 °С протягом 6-9 год. В способі за варіантом 2 хімічній обробці піддають термооброблену при температурі 430-500 °С форму гідроталькиту, Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, і хімічну обробку здійснюють H<sub>4</sub>Y в проточній декарбонізованій атмосфері газу з об'ємною швидкістю 8-12 см<sup>3</sup>/хв при температурі 4-25 °С протягом 24-48 год. Реалізація заявленого способу дозволяє одержати монофазний ефективний сорбент, використання якого забезпечує високий ступінь очищення уранвмісних вод від усіх форм урану (VI) на рівні 97,5÷98,6 %. Це дуже важливо при очищенні великих об'ємів радіозабруднених вод.

UA 98877 C2



Винахід належить до галузі обробки рідких радіоактивних відходів з використанням сорбентів, зокрема органонеорганічних, та може бути використаний для очистки поверхневих природних та стічних вод, забруднених токсичними важкими металами та радіонуклідами-комплексоутворювачами, наприклад, U(VI).

Для очистки водних середовищ найчастіше застосовуються сорбційні методи з використанням як природних алюмосилікатів, які є економічно доцільними для очистки великих об'ємів поверхневих вод, так і синтетичних, які є більш ефективними. Основною перевагою природних сорбентів є те, що відпрацьовані сорбенти не регенеруються, а йдуть на захоронення після відповідної обробки і, що важливо, рідких радіоактивних регенераційних відходів при цьому не утворюється. Найпростіші сорбційні методи очистки води в статичних умовах базуються на використанні пиловидних (тонкодисперсних) природних сорбентів, таких як бентоніт, вермикуліт, клиноптилоліт та інші [Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусев А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974-360 с., с. 91] [1]. Проте ці сорбенти не завжди задовольняють ефективності дезактивації водних середовищ, особливо для колоїдних та аніонних форм радіонуклідів. В таких випадках використовують синтетичні сорбенти, переважно неорганічні. Створення нових дешевих і ефективних сорбційних матеріалів на основі гідроксидів металів, що дозволяють за рахунок високих ємнісних і кінетичних характеристик здійснювати вилучення токсичних катіонних і аніонних форм металів, є надзвичайно важливим завданням, оскільки на сьогоднішній день найбільшою проблемою є покращення якості води щодо токсичних сполук металів.

В цьому плані досить перспективними (завдяки теоретично високій аніонообмінній ємності  $\approx 3$  мг-екв/г) в процесах сорбційної очистки води є шаруваті подвійні гідроксиди (ІІПГ) [Park M., Chei C.L., Seo Y.J., Yeo S.K., Choi J., Komarneni S., Lee J.H. Reactions of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  with Mg/Al layered double hydroxide // Applied clay Sci.-2007-V. 37. P.143-148] [2]. З метою поліпшення сорбційних властивостей останнім часом як сорбенти пропонується використовувати органонеорганічні матеріали. До них відносяться ШПГ, які містять в міжшаровому просторі хелатоутворюючі органічні аніони.

Так, відомі способи отримання сорбційних матеріалів функціоналізованими аніонами нітрлотриоцтової [Kaneyoshi M., Jones W. Formation of Mg/Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions // J. Mater. Chem.-1999. - V.9. - P. 805-811] [3], етилендіамінтетраоцтової ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) [Tarasov K.A., O'Hare D., Isupov V.P. Solid state chelation of metals ions by ethylenediaminetetraacetate intercalated in a layered double hydroxide // Inorg. Chem.-2003. - V. 42. - P. 1119-1127] [4], діетилентриамінпентаоцтової та мезо-2,3-дитіоантарної кислот [Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetriaminopentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate // Applied Clay Sci.-2009. - V. 43. - P. 125-129] [5].

Ці сорбенти отримують іонним обміном аніонів синтетичного ШПГ (ШПГ-Zn, Al- $\text{NO}_3$ , ШПГ-Zn, Al-Cl) на аніонні форми вказаних хелатоутворюючих реагентів. Через високу селективність поглинання ШПГ до карбонат-іонів їх синтез необхідно проводити в атмосфері, що не містить  $\text{CO}_2$ , використовувати декарбонізовану дистильовану воду. Крім того, процес одержання інтеркальованих вказаними хелатоутворюючими реагентами гідроталькітових сорбентів досить технічно складний за рахунок вимогливого підтримання умов процесу одержання.

Основним недоліком вказаних способів одержання є використання при аніонному обміні нестійких на повітрі ШПГ (ШПГ-Zn, Al- $\text{NO}_3$ , ШПГ-Zn, Al-Cl), що приводить до погіршення якостей кінцевого продукту.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб одержання сорбенту - ШПГ  $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [Perez M.R., Pavlovic L., Bamba C., Cornejo J., Hermosin M.C., Ulibarri M.A. Uptake of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta // Applied Clay Sci.-2006. - V. 32. - P. 245-251] [6].

Суть способу полягає в наступному. Як вихідний матеріал використовують шаруватий подвійний гідроксид  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Готують суспензію 0,01 М  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у 150 см дистильованої води. Хімічну обробку цієї суспензії здійснюють 0,015 М розчином натрієвої солі  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  при температурі 75 °С та одночасному пропусканні азоту. Значення рН під час синтезу підтримують рівним 5,5, щоб ліганд був переважно в формі  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$  для отримання ШПГ-Zn, Al- $\text{H}_2\text{Y}$ . Для реалізації способу необхідно попередньо отримати ШПГ-Zn, Al- $\text{NO}_3$ . Для цього 200 см<sup>3</sup> розчину, що містить 0,02 М  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та 0,01 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , повільно при інтенсивному перемішуванні прикапують до 200 см<sup>3</sup> 1 М розчину  $\text{NaNO}_3$ . Підтримують рН рівне 8. Для приготування розчинів використовують декарбонізовану дистильовану воду. В процесі співосадження крізь розчин барботують  $\text{N}_2$  для запобігання забруднення осаду гідроталькітоподібним продуктом. Отриманий осад фільтрують та відмивають від нітрат-іонів.

Згідно з представленими даними в [6] спостерігається дуже швидка адсорбція катіонів міді, кадмію та свинцю на ШПГ-Zn, Al-H<sub>2</sub>Y. Форма адсорбційних ізотерм вказує на специфічну взаємодію адсорбенту з катіонами металів. При рН 5,5 та початковій концентрації іонів металів 10 ммоль/дм<sup>3</sup> на сорбенті сорбується значна кількість міді, кадмію і свинцю - 1117,375 і 271 ммоль/г, відповідно.

Як показали наші дослідження при використанні відомого сорбенту в процесі очистки уранвмісної води при концентрації урану 100 ммоль/дм<sup>3</sup> досягається високий ступінь очищення води на рівні 95-99 % при рН 9±2, відповідно.

Таким чином, основним недоліком способу [6] є складність технологічного процесу одержання сорбенту, а саме:

- проведення процесу хімічної обробки ШПГ-Zn, Al-NO<sub>3</sub> при строгому підтриманні величини рН на рівні 5,5;

- необхідність одержання проміжного продукту ШПГ-Zn, Al-NO<sub>3</sub> в декарбонізованих газових та водних середовищах.

В основу винаходу поставлена задача удосконалити способи одержання сорбенту на основі синтетичного гідроталькиту шляхом використання вихідного матеріалу іншого хімічного складу і проведення хімічної обробки реагентом кислотної природи (варіант I) або додаткової термічної обробки вихідного матеріалу з наступною хімічною обробкою реагентом кислотної природи (варіант II), що призведе до спрощення технологічного процесу одержання сорбенту з високими сорбційними властивостями. Це досягається завдяки створенню умов хімічної обробки, яка забезпечує вузький інтервал концентрації водневих іонів (рН=4±6), що не потребує регулювання рН процесу, а також за рахунок одержання стійкого проміжного продукту в атмосферних умовах.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано способи одержання сорбенту для очищення води.

Варіант 1. Спосіб одержання сорбента для очищення води на основі синтетичного гідроталькиту, що включає хімічну обробку вихідного матеріалу в декарбонізованій атмосфері газу з наступним відмиванням і сушінням, в якому, згідно з винаходом, як вихідний матеріал використовують гідроталькіт формули  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  і останній обробляють етилендіамінтетраоцтовою кислотою в проточній декарбонізованій атмосфері газу при об'ємній швидкості 8-12 см<sup>3</sup>/хв, температурі 90-100 °С протягом 6-9 год.

Варіант 2. Спосіб одержання сорбента для очищення води на основі синтетичного гідроталькиту, що включає хімічну обробку вихідного матеріалу в декарбонізованій атмосфері газу з наступним відмиванням і сушінням, в якому, згідно з винаходом, як вихідний матеріал використовують гідроталькіт формули  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ , останній попередньо термообробляють при температурі 430-500 °С, а потім обробляють етилендіамінтетраоцтовою кислотою в проточній декарбонізованій атмосфері газу при об'ємній швидкості 8-12 см<sup>3</sup>/хв, температурі 4-25 °С протягом 24-48 год.

Нами встановлено, що при змішуванні лужного за своєю природою синтетичного гідроталькиту, ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub> і його термообробленої форми з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (H<sub>4</sub>Y) та в процесі їх взаємодії рН змінюється в межах 4±6. Це сприяє утворенню в реакційному середовищі [H<sub>2</sub>Y]<sup>2-</sup> - аніонів, необхідних для отримання кінцевого продукту - ШПГ-Zn, Al-H<sub>2</sub>Y. Таким чином, процес хімічної обробки не потребує підтримання величини рН. Слід відмітити, що при використанні ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub> вугільна кислота, що утворюється при аніонному обміні у заявленому інтервалі температур 90-100 °С, руйнується з утворенням оксиду вуглецю, який легко видаляється з нагрітого реакційного середовища потоком газу, що пропускається, і приводить до отримання чистого кінцевого продукту (варіант 1). При змішуванні кислоти H<sub>2</sub>Y з термообробленим ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub> утворюється продукт  $Zn_4Al_2(OH)_{12}(OH)_2$ , в якому відбувається обмін гідроксильних іонів на [H<sub>2</sub>Y]<sup>2-</sup> - аніони з утворенням чистого кінцевого органонеорганічного продукту - ШПГ-Zn, Al-H<sub>2</sub>Y (варіант 2).

Запропонована спрощена технологія одержання сорбенту ШПГ-Zn, Al-H<sub>2</sub>Y з достатньо високими сорбційними властивостями дає можливість використовувати одержаний сорбент для очистки великих об'ємів забруднених вод, зокрема уранвмісних вод.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу отримання сорбенту для очистки води (Варіанти) є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - спрощення технології за рахунок зменшення технологічних операцій та їх оптимізації при одержанні сорбенту з високими сорбційними властивостями.

Спосіб одержання сорбенту реалізується наступним чином.

Як вихідний матеріал використовували шаруватий подвійний гідроксид  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  - ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub> (варіант 1) або попередньо термооброблену форму останнього - змішаний оксид  $Zn_4Al_2O_7$  (варіант 2).

Хімічну обробку синтетичного гідроталькіту за 1-м варіантом здійснювали наступним чином: в колбу вводили синтетичний Zn-Al-гідроталькіт, етилендіамінтетраоцтову кислоту ( $H_4Y$ ) і воду. Суміш нагрівали до 90-100 °C і витримували при вказаній температурі протягом 6÷9 год. в потоці азоту з об'ємною швидкістю 8-12 см<sup>3</sup>/хв.

5 Хімічну обробку змішаного оксиду,  $Zn_4Al_2O_7$ , за 2-м варіантом здійснювали таким чином: в колбу вводили змішаний оксид, етилендіамінтетраоцтову кислоту ( $H_4Y$ ) і декарбонізовану воду. Обробку суміші здійснювали при інтенсивному перемішуванні і барботуванні азоту з об'ємною швидкістю 8-12 см<sup>3</sup>/хв при температурі 4-25 °C протягом 24-48 год.

10 Одержаний продукт (за варіантами 1, 2) відмивали від побічних продуктів реакції з використанням центрифуги, сушили при 70 °C протягом доби і подрібнювали. Порошок аналізували методом рентгенофазового аналізу. Аналіз показав, що кінцевий продукт не містив домішок і був однофазним.

15 Одержані сорбенти використовували для очистки модельної води з концентрацією урану (VI) 100 мкмоль/дм, вуглекислого натрію 10 мкмоль/дм<sup>3</sup> і pH=8. Сорбцію урану з водних середовищ проводили в статичних умовах сорбентами з фракцією ≤0,25 мм при дозі сорбентів 1 г/см і співвідношенні твердої та рідкої фази 1:1000. Воду із сорбентом безперервно перемішували, потім осад відокремлювали центрифугуванням і визначали концентрацію урану в очищеній воді.

20 Вихідну та залишкову концентрації урану (VI) в очищеній воді визначали спектрофотометричним методом з арсеназо III на спектрофотометрі КФК-3-01 при  $\lambda=565$  нм [Немодрук А.А. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильнокислых растворах / Немодрук А.А., Глухова Л.П. // Журн. аналит. химии.-1963. - Т.43, № 1. - с. 93-98] [7].

Ступінь очистки (CO) %, розраховували за формулою:

$$CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100$$

25 де  $C_0$  - вихідна концентрація урану (VI) в воді, мкмоль/дм<sup>3</sup>;  
 $C_p$  - концентрація урану (VI) в очищеній воді, мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Для реалізації способу (варіанти) одержували вихідний ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub>. Для цього попередньо було приготовлено два розчини по 1 дм<sup>3</sup>: 1-ий, що містив 2 М NaOH і 1 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, та 2-ий розчин, що містив 0,67 М ZnCl<sub>2</sub> і 0,33 М AlCl<sub>3</sub>. Далі за допомогою перистальтичного насоса 1-ий і 2-ий розчини добавляли в поліпропіленову колбу з 400 см<sup>3</sup> дистильованої води зі швидкістю 1 см<sup>3</sup>/хв при інтенсивному перемішуванні. Колбу з реакційною сумішшю витримували протягом 12-14 год. при 80-85 °C в сушильній шафі, після чого осад одержаного гідроталькіту відокремлювали за допомогою центрифуги, промиваючи дистильованою водою до негативної реакції на Cl<sup>-</sup>-іони, і висушували при 60 °C. Одержаний синтетичний гідроталькіт, ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub>, було змелено в млині до розміру 100-200 мкм, і який було використано для реалізації способу (варіант 1). За варіантом 2 як вихідний матеріал використовували змішаний оксид  $Zn_4Al_2O_7$ , одержаний шляхом термообробки ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub> в кварцевих тиглях при температурі 430-500 °C протягом 1-2 год.

40 Проведені рентгенофазові дослідження показали, що як синтезований гідроталькіт, так і одержаний з нього змішаний оксид були однофазними [Thevenot F., Szymanski R., Chaumette P. Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds // Clays clay miner.-1989. - V. 37. - P. 396-402] [8], [Carriazo D., M. del Arco, Martin C, Rives V.A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI) // Applied clay Sci.-2007. - V. 37. - P. 231-239] [9].

45 Як вихідні матеріали для реалізації способу використовували реактиви кваліфікації "чда": хлориди цинку та алюмінію, гідроксид натрію, карбонат натрію, етилендіамінтетраоцтову і азотну кислоти, арсеназо III, сечовину та спектрально чистий азот із балону. Рентгенофазовий аналіз одержаних проміжних та кінцевих продуктів здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 з фільтрованим кобальтовим випромінюванням.

50 Приклади виконання за винаходом.

Варіант 1. Приклад А.

55 Як вихідний матеріал використовували ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub>, одержаний згідно з технологією, описаною на стор. 5: в 3-х горлу колбу (0,5 л) вводили 3 г шаруватого подвійного гідроксиду  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  (ШПГ-Zn, Al-CO<sub>3</sub>), добавляли 1,489 г етилендіамінтетраоцтової кислоти ( $H_4Y$ ) і 200 см<sup>3</sup> дистильованої води. Суміш нагрівали до 95 °C і витримували при вказаній температурі протягом 8 год. при барботуванні азоту з об'ємною швидкістю 10 см<sup>3</sup>/хв. Одержаний продукт відмили з використанням центрифуги, сушили при температурі 70 °C протягом доби і подрібнили. Рентгенофазовий аналіз порошкоподібного матеріалу показав, що одержаний сорбент не містив домішок і був однофазним.

Для визначення ефективності одержаного сорбенту беруть 50 см<sup>3</sup> уранвмісного модельного розчину з концентраціями урану (VI) 100 мкмоль/дм<sup>3</sup>, карбонат-аніонів 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup>, іонною силою 0,05 (NaClO<sub>4</sub>) та рН середовища 7,0. У воду додавали наважку сорбенту масою 0,05 г фракцією ≤0,25 мм, співвідношенням твердої та рідкої фаз 1:1000, відповідно. Воду з сорбентом безперервно перемішували протягом 1 години, потім розчин центрифугували та визначали концентрацію урану(VI) в очищеній воді, яка становила 1,4 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Значення рН рівноважного розчину складало 7.2.

Ступінь очистки досягав:

$$CO = \frac{100 - 1,4}{100} \cdot 100 \% = 98,6 \% \text{ (таблиця 1, приклад 2)}$$

Таблиця 1

№ п/п	Умови хімічної обробки гідроталькиту ШПГ-Zn, Al-CO <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> Y			Показники	
	Температура, °C	Тривалість, год.	Об'ємна швидкість азоту, см <sup>3</sup> /хв	Фазовий склад сорбенту	Ступінь очистки, %
Варіант 1					
За винаходом					
1	85	9	12	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y	98,5
2	95	8	10	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y	98,6
3	100	6	8	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y	97,5
Поза межні значення					
4	80	9	12	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y, ШПГ-Zn, Al-CO <sub>3</sub>	85,3
5	95	5	10	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y, ШПГ-Zn, Al-CO <sub>3</sub>	84,3
6	100	6	6	ШПГ-Zn, Al-H <sub>2</sub> Y, ШПГ-Zn, Al-CO <sub>3</sub>	88,3

Варіант 2. Приклад В.

Як вихідний матеріал використовували змішаний оксид Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, який одержували прогріванням 3 г Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O при 450 °C протягом 1,5 год. в кварцовому тиглі.

В поліпропіленову колбу вводили 1,489 г H<sub>4</sub>Y і добавляли 100 см<sup>3</sup> декарбонізованої дистильованої води (прогрітої попередньо при температурі кипіння протягом 1 год.), а також 2,09 г синтетичного свіжеотриманого Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Колбу одразу ж закривали гумовою пробкою з двома скляними трубками, через які пропускали азот з об'ємною швидкістю 12 см<sup>3</sup>/хв. Суспензія інтенсивно перемішувалась на магнітній мішалці протягом 30 год. при температурі 20 °C. Після синтезу зразки відмивали декілька разів від побічних продуктів з використанням центрифуги. Проведені рентгенографічні дослідження вказали на те, що одержаний сорбент є однофазним.

Аналогічно прикладу виконання 1 були проведені дослідження з очистки модельної води з сорбентом, одержаним за варіантом 2. Ступінь очистки досягав:

$$CO = \frac{100 - 1,5}{100} \cdot 100 \% = 98,5 \% \text{ (таблиця 2, приклад 2).}$$

Аналогічно прикладу виконання А одержано сорбенти при різних температурах, тривалості синтезу та об'ємній швидкості пропускання азоту через реакційну суміш з наступним визначенням їх фазового складу та сорбційної здатності.

Встановлено, що в області температур 85÷100 °C при тривалості синтезу протягом 6÷9 год. та пропускання азоту з об'ємною швидкістю 8÷12 см<sup>3</sup>/хв. утворюється монофазний продукт [Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]·H<sub>2</sub>Y·nH<sub>2</sub>O з достатньо високими сорбційними властивостями: ступінь очищення складав 97,5-98,6 % (таблиця 1, приклади 1-3).

При зменшенні температури, тривалості синтезу та об'ємної швидкості пропускання азоту через реакційну суміш не відбувається повного заміщення карбонат-іонів на аніони H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> (етилендіамінтетраоцтової кислоти). При цьому спостерігається зниження сорбційних властивостей одержаних матеріалів до ступеню очистки 84,3-88,3 % (таблиця 1, приклади 4-6).

Аналогічно прикладу виконання В були проведені дослідження фазового складу продуктів в залежності від умов отримання змішаного оксиду Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, його хімічної обробки при різних температурах, тривалості синтезу та об'ємної швидкості пропускання азоту через реакційну суміш, а також їх сорбційних властивостей.

Встановлено, що одержаний  $Zn_4Al_2O_7$  при  $430 \pm 500^\circ C$  протягом 2+1 год., хімічній обробці при  $4 \pm 25^\circ C$  протягом 24-48 год. і об'ємній швидкості пропускання азоту  $8 \pm 12 \text{ см}^3/\text{хв.}$  утворюється монофазний продукт  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot H_2Y \cdot nH_2O$  з достатньо високими сорбційними властивостями: ступінь очищення складав 98,3-98,5 % (таблиця 2, приклади 1-4).

5 При зменшенні температури отримання  $Zn_4Al_2O_7$  до  $400^\circ C$  не відбувається повного руйнування  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  - вихідного синтетичного гідроталькиту. При цьому спостерігається зниження сорбційних властивостей отриманих матеріалів до ступеню очистки 83,4 % (таблиця 2, приклад 5).

Таблиця 2.

№ п/п	Умови одержання $Zn_4Al_2O_7$		Умови хімічної обробки змішаного оксиду $Zn_4Al_2O_7$			Показники	
	Температура, $^\circ C$	Час, год.	Температура, $^\circ C$	Тривалість, год.	Об'ємна швидкість азоту, $\text{см}^3/\text{хв}$	Фазовий склад сорбенту	Ступінь очистки, %
Варіант 2							
За винаходом							
1	430	2	4	48	12	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$	98,5
2	450	1,5	20	30	12	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$	98,5
3	500	1	25	24	8	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$	98,3
4	430	2	25	24	8	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$	98,4
Поза межні значення							
5	400	1	20	24	12	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$ , ШПГ-Zn, Al- $CO_3$	83,4
6	450	2	4	48	6	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$ , ШПГ-Zn, Al- $CO_3$	87,2
7	500	1	25	12	12	ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$ , ШПГ-Zn, Al- $CO_3$	78,6

10 При зниженні тривалості хімічної обробки до 12 год. (табл. 2, приклад 7), а також при зменшенні об'ємної швидкості пропускання азоту до  $6 \text{ см}^3/\text{хв.}$  (табл. 2, приклад 6) одержані сорбенти забруднюються гідроталькітом ШПГ- $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ , що призводить до зниження сорбційних властивостей отриманих матеріалів до ступеню очистки 78,6 та 87,2 % (таблиця 2, приклади 7,6), відповідно.

15 Переваги запропонованих варіантів способу одержання сорбентів ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$  для очистки водних середовищ від іонів токсичних металів-комплексотворювачів, в порівнянні з відомим, полягають в наступному:

20 1. використання синтетичного гідроталькиту як вихідного матеріалу дає можливість одержувати монофазні сорбенти складу ШПГ-Zn, Al- $H_2Y$  з достатньо високими та стабільними властивостями при очищенні уранвмісних вод: ступінь очистки складає 97,5-98,6 %:

- заявлені варіанти способу одержання сорбенту дозволяють технологічно спростити процес одержання вискоефективного сорбенту;

25 - відсутня необхідність регулювання pH в процесі хімічної обробки. Внаслідок малої розчинності  $H_4Y$  Zn, Al-гідроталькиту та  $Zn_4Al_2O_7$  в процесі синтезу pH змінюється в вузьких межах 4-6, що сприяє утворенню  $[H_2Y]^{2-}$ -аніонів, які фіксуються в міжшаровому просторі утворених органонеорганічних продуктів, які є вискоефективними сорбентами; можливість одержання проміжного продукту - синтетичного гідроталькиту -  $[Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  в звичайних умовах, тобто, не потребують декарбонізованого газового та водного середовища; це 30 дуже важливо при очищенні великих об'ємів радіоабруднених вод.

2. Запропонований спосіб одержання сорбенту простий в реалізації, не потребує значних витрат та складного дорогого обладнання для його отримання, відзначається технологічністю, стабільним отриманням сорбентів однакового монофазного складу.

## 35 ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб одержання сорбенту для очищення води на основі синтетичного гідроталькиту, що включає хімічну обробку вихідного матеріалу в декарбонізованій атмосфері газу з наступним відмиванням і сушінням, який **відрізняється** тим, що як вихідний матеріал використовують 40 гідроталькіт формули  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  і останній обробляють етилендіамінтетраоцтовою

кислотою в проточній декарбонізованій атмосфері газу з об'ємною швидкістю 8-12 см<sup>3</sup>/хв при температурі 85-100°C протягом 6-9 год.

- 5 2. Спосіб одержання сорбенту для очищення води на основі синтетичного гідроталькіту, що включає хімічну обробку вихідного матеріалу в декарбонізованій атмосфері газу з наступним відмиванням і сушінням, який **відрізняється** тим, що як вихідний матеріал використовують гідроталькіт формули  $Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$ , останній попередньо термообробляють при температурі 430-500°C протягом 1-2 год., а потім обробляють етилендіамінтетраоцтовою
- 10 кислотою в проточній декарбонізованій атмосфері газу з об'ємною швидкістю 8-12 см<sup>3</sup>/хв при температурі 4-25°C протягом 24-48 год.

---

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

---

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

---

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