



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14865 (13) C2

(51) 7 B01J20/30, 39/08, G21F9/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ - КОРМОВОЇ ДОБАВКИ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ РАДІОНУКЛІДІВ ЦЕЗІЮ В ПРОДУКЦІЇ ТВАРИНИЦТВА

(21) 96093524

(22) 11.09.1996

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Стрелко Володимир Васильович, Марданенко Валентина Карпівна, Яценко Валентина Василівна, Богданов Григорій Олександрович, Патріляк Надія Михайлівна

(73) Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

(56) Патент SU № 1774884, МПК B01J20/16, 1992 р.

(57) Способ получения сорбента - кормовой добавки для снижения содержания радионуклидов цезия в продукции животноводства, включающий

обработку носителя растворами кислоты, ферроцианида калия и соли переходного металла, а также сушку, **отличающийся** тем, что в качестве носителя берут вспученный при 700-900°C вермикулит с размером частиц до 2 мм, а обработку носителя проводят в две стадии: сначала - раствором, содержащим 0,04-0,13 моль/л соли меди и 40-200 ммоль/л серной кислоты, при соотношении твердой и жидкой фаз 1:(4-6), а затем - раствором, содержащим 1-2 ммоль/л серной кислоты и ферроцианид калия, взятый в количестве, эквивалентном количеству ионов меди, сорбированному поверхностью вермикулита, из расчета образования ферроцианида меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, после чего сорбент сушат при температуре не выше 80°C.

Изобретение относится к способам получения сорбентов, используемых в качестве кормовых добавок, снижающих содержание радионуклидов цезия в продукции животноводства на территориях, загрязненных радионуклидами.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сорбента, селективного к цезию, путем обработки природной глины последовательно фосфорной кислотой, затем растворами ферроцианида калия и соли переходного металла (меди, никеля или цинка). Предложенная технология позволяет получать химически устойчивые до pH 9,5, селективные к ионам цезия сорбенты, которые можно использовать для снижения содержания радионуклидов цезия в продукции животноводства путем использования их в качестве кормовых добавок.

Недостатком способа являются прежде всего относительно низкие величины коэффициента распределения K_d (характеристика степени концентрирования цезия на сорбенте при извлечении из раствора), что, естественно, сказывается на производительных свойствах сорбента, в частности, необходимости применения больших количеств сорбента для достижения желаемой степени очистки животноводческой продукции. Нежелательно также и то, что при pH 9,5 эти величины уменьшаются в 2-3 раза. Кроме того, существенным недостатком способа является невозможность

свойств сорбента, о чем свидетельствуют результаты, представленные в таблице описания прототипа: сорбенты, полученные в опытах 1, 2 и 3, идентичны по условиям получения и в то же время K_d при pH=5 варьирует в пределах 5500-25000, K_d при pH=9,5 изменяется в пределах 1900-11800, а гидролиз - в пределах $1,5 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ ммоль/г. Недостатком способа является также необходимость применения коагулянтов (например, полиакриламида) в процессе фильтрации при производстве сорбента, т.к. без коагулянта сорбент образует плотный труднофильтрующийся слой. Попадание коагулянтов в организм животных при скармливании скоту, естественно, нежелательно.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является получение легко фильтрующегося сорбента с повышенной сорбционной емкостью по цезию, не уступающего по гидролитической устойчивости сорбенту прототипа.

Способ позволяет достичь технического результата, заключающегося в повышении эффективности действия полученного сорбента за счет улучшения сорбционных свойств при сохранении достаточной гидролитической устойчивости, а также исключении коагулянтов в процессах фильтрации при производстве сорбентов.

Для достижения указанного технического результата в известном способе получения сорбента - кормовой добавки, включающем обработку носителя растворами кислоты, ферроцианида калия и

соли переходного металла, согласно изобретению, в качестве носителя используется вспученный при 700-900°C вермикулит (минерал из группы гидрослюд) с размером частиц не более 2 мм, а обработку носителя проводят в две стадии: сначала - раствором, содержащим 0,04-0,13 моль/л соли меди и 40-200 ммоль/л серной кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж=1:(4-6), а затем - раствором, содержащим 1-2 ммоль/л серной кислоты и ферроцианид калия, взятый в количестве, эквивалентном количеству ионов меди, сорбированному поверхностью вермикулита, из расчета образования ферроцианида меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. после чего сорбент сушат при температуре не выше 80°C.

Из перечисленных выше существенных признаков отличительными от прототипа являются: использование в качестве носителя вермикулита, соответствующим образом подготовленного (дробление до размеров частиц не более 2 мм, вспучивание при 700-900 °C); количество стадий модифицирования (две) и их последовательность: сначала обработка раствором соли меди, потом - раствором ферроцианида калия; для модифицирования используют растворы солей, подкисленные серной кислотой, при определенных концентрациях и соотношении Т:Ж; количество ферроцианида калия рассчитывается по количеству сорбированных на первой стадии ионов меди; сушка производится при температуре не выше 80°C.

Все существенные признаки в совокупности являются достаточными для достижения необходимого результата. Строгое выдерживание предлагаемого режима нанесения ферроцианида меди на соответствующим образом подготовленный вермикулит позволяет получить сорбент с высокими сорбционными показателями и гидролитической устойчивостью.

Прежде всего, свойства конечного продукта определяет подготовка вермикулита. Вспучивание при 700-900°C приводит к увеличению межплоскостного расстояния между слоями в слюдяных пакетах, что, по-видимому, создает условия для роста фазы ферроцианида меди с наименьшими искажениями кристаллической решетки, и, следовательно, наибольшей устойчивостью фазы. По нашим наблюдениям, синтез фазы ферроцианида меди происходит на торцевых гранях слюдяных пакетов, что позволяет предположить наличие химической связи ферроцианида меди с поверхностью носителя.

Выбор фракции до 2 мм связан с тем, что превышение указанных размеров частиц вермикулита приводит к снижению скорости фильтрации вследствие залипания крупных частиц, имеющих форму плоских пластинок.

Далее, синтез ферроцианида меди в условиях строго определенной кислотности реакционной среды, ионообменным насыщением выбранного носителя ионами меди с последующим их взаимодействием с ферроцианид-ионами - приводит к стабилизации и прочному удерживанию фазы ферроцианида меди (являющегося основным слоем, сорбирующим ионы цезия).

Строгое выдерживание кислотного режима синтеза, найденных соотношений твердой и жид-

кой фаз (Т:Ж) при соответствующих концентрациях реагентов, необходимо для избежания побочных направлений синтеза (например, гидролитических реакций) и для введения максимально возможного количества ферроцианида меди (до 35 мг/г), химически связанного с поверхностью носителя.

Сушку сорбента проводят при температуре не выше 80°C, т.к. при более высокой температуре начинается разложение ферроцианида меди, которое при дальнейшем повышении температуры прогрессирует. Это же явление наблюдается и на сорбенте, полученном по способу прототипа, поэтому заявленная в прототипе температура сушки - 150°C нежелательна, ибо приводит к токсичности сорбента.

Благодаря своей текстуре, обеспечиваемой структурой и дисперсностью носителя, сорбент легко отфильтровывается от технологических растворов без применения коагулянтов, удачно смешивается с комбикормом или зеленой биомассой. Скармливание сорбента животным позволяет удалить из организма животных до 97-99% радионуклидов цезия.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения приведены в примерах и таблице.

Пример 1. 1 кг вспученного при 700°C вермикулита (фракция до 2 мм) заливают 4 л раствора, содержащего 0,06 моль/л сульфата меди и 100 ммоль/л серной кислоты, выдерживают в течение 2 часов. Твердую фазу отделяют от раствора на фильтре и промывают 10 л раствора серной кислоты с концентрацией 1 ммоль/л. В фильтрате анализируют содержание меди и рассчитывают величину сорбции ионов меди (0,124 моль/кг). Затем заливают 2 л раствора, содержащего 0,031 моль/л ферроцианида калия и 1 ммоль/л серной кислоты. Выдерживают в растворе 8 часов при периодическом перемешивании, отфильтровывают, промывают 20 л воды (для удаления следов ферроцианид-ионов). Сорбент сушат при комнатной температуре.

Пример 2. 1 кг вспученного при 800°C вермикулита (фракция до 2 мм) заливают 6 л раствора, содержащего 0,04 моль/л сульфата меди и 40 ммоль/л серной кислоты, перемешивают и выдерживают в течение 5 часов. Твердую фазу отделяют от раствора на фильтре и промывают 10 л раствора серной кислоты с концентрацией 1 ммоль/л. По остаточному содержанию меди в фильтрате рассчитывают величину адсорбции ионов меди (0,085 моль/кг). Затем заливают 2 л раствора, содержащего 0,022 моль/л ферроцианида калия и 1 ммоль/л серной кислоты. Смесь выдерживают 5 часов, после чего сорбент отделяют на фильтре и промывают 20 л воды. Сорбент сушат при температуре 80°C.

Пример 3. 1 кг вспученного при 900°C вермикулита (фракция до 2 мм) заливают 6 л раствора, содержащего 0,13 моль/л сульфата меди и 200 ммоль/л серной кислоты, перемешивают и выдерживают в течение 7 часов. Твердую фазу отделяют от раствора на фильтре и промывают 20 л раствора серной кислоты с концентрацией 2 ммоль/л. По остаточному содержанию меди в фильтрате рассчитывают величину адсорбции

ионов меди (0,204 моль/кг). Затем вермикулит заливают 2 л раствора, содержащего 0,051 моль/л ферроцианида калия и 2 ммоль/л серной кислоты. Смесь выдерживают 12 часов при периодическом перемешивании, после чего сорбент отделяют на фильтре и промывают 20 л воды. Сорбент сушат при температуре 80°C.

Результаты испытаний гидролитической устойчивости сорбентов, их сорбционных свойств в растворе, моделирующем солевой состав биологических сред (раствор Рингера), и при применении сорбентов в качестве кормовой добавки приведены в таблице.

Таблица

Характеристики сорбентов	Способ в соответствии с изобретением			Способ-прототип
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	
Содержание ферроцианида меди, мг/г	21,0	14,5	34,0	18,0
Гидролитическая устойчивость при pH 9,5 ммоль/г	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент распределения по Cs-137 (K_d) при: pH 5 pH 9,5	45000	37000	60000	25000
	45000	38000	59000	12500
Содержание Cs-137 в мясе цыплят-бройлеров, Бк/кг контрольная гр. (без сорбента)	355			355
с применением сорбента	1,0	-	-	9,7
Степень очистки, %	99,7	-	-	97,3
Содержание Cs-137 в мясе кролей, Бк/кг: контрольная гр. (без сорбента)	404			404
с применением сорбента	10	-		23,7
Степень очистки, %	97,5	-		94,2

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22