



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88586

(13) C2

(51) МПК (2009)  
C02F 1/28МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ УРАНВІСНИХ ВОД

1

2

(21) а200813114

(22) 12.11.2008

(24) 26.10.2009

(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.

(72) ГОНЧАРУК ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ,  
КОСОРУКОВ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ,  
ТИМОШЕНКО ТЕТЯНА ГРИГОРІВНА, ПШИНКО  
ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 2349 C1, 26.12.1994

UA 39755 C2, 17.01.2005

RU 2080174 C1, 27.05.1997

US 3778498, 11.12.1973

(57) Спосіб очистки уранвмісних вод, що включає  
обробку води сорбентом, який **відрізняється** тим,  
що як сорбент використовують магній-алюмінієвий  
оксид загальної формули  $Mg_4Al_2O_7$  при співвідно-  
шенні  $Mg:A1 = 2:1$  і процес здійснюють при рН вод-  
ного середовища 2,0 - 11,0, переважно 4,0 - 10,0.

Винахід відноситься до області обробки води промислових та побутових стічних вод, зокрема, до обробки з використанням синтетичних неорганічних сорбентів, та може бути використаний для очистки поверхневих природних та стічних уранвмісних вод.

Відомо [Аналитическая химия элементов. Уран. - М.: Изд. АН СССР, 1962. - 430с] [1], що уран в поверхневих та стічних водах, завдяки його специфічній особливості - високій здатності до комплексоутворення, знаходиться переважно у вигляді розчинних аніонних - ди- та трикарбонатуранільних, фульватних та ін. комплексів і, як наслідок, може забруднювати навколишнє середовище.

Найбільш ефективним та економічно доцільним для очистки великих об'ємів поверхневих вод від радіонуклідів є спосіб очистки води з використанням в якості сорбентів природних алюмосилікатів, наприклад, гідрослюди, бентоніту, клиноптилоліту та ін. Основною перевагою даних сорбентів є те, що вони дешеві і відпрацьовані шлами на їх основі не потрібно регенерувати, а після відповідної обробки (за керамічною або склокерамічною технологією) можна надійно зберігати без шкоди для довкілля [Кузнецов Ю.В., Щетковський В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974 - 360 с] [2].

Основним недоліком способу [2] є те, що природні сорбенти можуть вилучати тільки катіонні форми металів, а нейтральні та аніонні форми металів, в тому числі урану (VI), не сорбуються на негативно зарядженій поверхні природних

алюмосилікатів та не можуть бути ефективно використані для очистки водних середовищ від урану (VI), зокрема, його аніонних форм.

Відомий спосіб для очистки забруднених вод від сполук урану (VI) сорбційним методом з використанням монтморилоніту [Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю., Павленко В.М., Бабак М.И., Пшинко Г.Н., Письменный Б.В., Ковальчук И.А., Сафронова В.Г.// Химия и технология воды, 2001, т.23, №4, с.464-467] [3]. Очистку проводили в статичних умовах на модельній воді з концентрацією урану (VI)  $100 \text{ мкмоль/дм}^3$  ( $23,8 \text{ мг/дм}^3$ ), іонною силою  $0,01(\text{NaClO}_4)$ , рН середовища 5,0 та дозою сорбенту  $1 \text{ г/дм}^3$  (фракція  $< 0,025 \text{ мм}$ ) при співвідношенні твердої та рідкої фази 1:100, відповідно. Наважку сорбенту заливали модельним уранвмісним розчином та струшували протягом години. Після сорбції розчин центрифугували, а в фільтраті визначали вміст залишкового урану(УІ), який складав  $80 \text{ мкмоль/дм}^3$ , таким чином ступінь очистки від сполук урану(УІ) складав 20%.

Основним недоліком способу [3] є низький ступінь очистки води від урану (VI).

Також відомий спосіб очистки водних розчинів від аніонних форм урану(УІ) з використанням іонообмінних смол (аніоніти) [Хуикури П., Салонен Л., Хямляйнен К. Уран в природных водах Финляндии и его удаление сильноосновным ионообменником// Радиохимия. - 2001. - Т.43, №5. - С.425-428] [4]. Очистку природної уранвмісної води проводили в динамічних умовах сильноосновною аніонообмінною смолою (СОА). Ступінь очистки уранвмісної води з концентрацією урану (VI)  $1 \text{ мкмоль/дм}^3$  ( $0,238 \text{ мг/дм}^3$ ) на смолі об'ємом

(13) C2

(11) 88586

(19) UA

0,7дм<sup>3</sup> складав 90,0%, а на смолі об'ємом 7дм<sup>3</sup> при такій же концентрації урану (VI) - 99,8%.

Як недоліки способу [4] слід відмітити нетехнологічність, що пов'язана з необхідністю регенерації відпрацьованих смол та переробки регенеративних розчинів (кислот, лугів), що є екологічно небезпечними. Для досягнення високого ступеня очистки від урану (VI) (99,8%) необхідні великі витрати смоли, що при її високій вартості є економічно не вигідним.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб очистки природної води від сполук урану(VI) з використанням сферичного гранульованого залізовмісного фосфату титану, модифікованого фероціанідом заліза(III) [Україна, Пат. 39755 МПК (2007) C02F1/28. Опубл.17.01.05, Бюл. №1.] [5].

Очистку проводили в статичних умовах на модельній воді з концентрацією урану 20мкмоль/дм (4,76мг/дм ) і ацетату натрію (як буферного розчину) з концентрацією 50мг/дм<sup>3</sup>. Як сорбент використовували сферичний гранульований залізовмісний фосфат титану із співвідношенням P:Ti=1,0, який обробляли фероціанідом лужного металу з утворенням на його поверхні фероціаніду заліза(III). Обробку води здійснювали при співвідношенні твердої та рідкої фази 1:2000 і рН середовища 5,0, при цьому ступінь очистки складав 92%.

Основним недоліком відомого способу [5] є вилучення даним сорбентом тільки катіонних форм урану. Згідно з нашими розрахунками [Псарева Т.С., Закутєвський О.І., Стрелко В.В. Сорбція урана фосфатами і фосфоросилкатами титана // Доповіді НАН України, 2003, №12, с.130-135] [6] максимальна величина сорбції урану(VI) на фосфаті титану досягається і становить 90,0% при рН=5,0; а при підвищенні рН, наприклад, рН=6,5 ступінь очистки знижується і складає - 55%. Це не дає можливості його використовувати для очистки води від аніонних форм урану(VI), що обмежує застосування такого сорбенту тільки для катіонних форм урану(VI) та при його низьких концентраціях.

Крім того, слід відмітити складну технологію отримання такого сорбенту в промислових масштабах, високу вартість сорбенту, необхідність підкислення водних середовищ до рН<6,0, що призводить до забруднення навколишнього середовища при їх скиді у водойми.

В основу винаходу поставлено завдання розробити спосіб очистки уранвмісних вод, в якому використання неорганічного сорбенту іншого хімічного складу та іншої структури забезпечило б підвищення ступеня очистки води від усіх форм урану(VI), в основному аніонних, в широкому діапазоні рН при підвищеній концентрації урану(VI) у воді, а також спрощення технології отримання сорбенту та його здешевлення.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб очистки уранвмісних вод, що включає обробку води сорбентом, в якому, згідно з винаходом, як сорбент використовують магній-алюмінієвий оксид формули -Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при співвідношенні Mg:Al=2:1, при цьому процес здійс-

нюють при рН водного середовища (2,0÷11,0), переважно (4,0÷9,0).

Нами встановлено, що заявлений сорбент Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з співвідношенням Mg:Al=2:1 при зміні рН середовища змінює свою структуру та заряд поверхні: наприклад, при рН 2,5÷6,0 магній-алюмінієвий оксид має негативний заряд поверхні і сорбує, в основному, катіонні форми на 98%, а при рН6,5÷10,0 сорбент представляє собою гідроталькіт складу -Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O з позитивним зарядом поверхні і сорбує, в основному, нейтральні та аніонні форми урану (VI) на 93-98,9% при очистці вод з високими концентраціями урану (VI) (100÷500мкмоль/дм<sup>3</sup>). При зміні рН середовища від кислого до нейтрального та лужного сорбент гідролізує, тобто змінюється його структура від змішаного магній-алюмінієвого оксиду до гідроталькіту. При цьому відбувається зміна заряду поверхні сорбенту від негативного до позитивного, що і дозволяє в широкому діапазоні рН з високою ефективністю видаляти аніонні та катіонні форми урану(VI).

Крім того, спрощена технологія одержання сорбенту та його низька вартість, за рахунок використання значно дешевших компонентів, дає можливість застосовувати запропонований спосіб для очистки великих об'ємів уранвмісних вод з рН, характерними для природних вод.

При аналізі патентної і технічної літератури не виявлено використання запропонованого сорбенту для видалення з природних та стічних вод сполук урану (VI).

Таким чином, сукупність суттєвих ознак заявленого способу очистки води від сполук урану(VI) є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом, - підвищення ступеню очистки від усіх форм урану(VI) до 93-98,9% в широкому діапазоні рН (2,0÷11,0) при високих концентраціях урану(VI) (100÷500мкмоль/дм<sup>3</sup>), а також здешевлення процесу очистки при великих об'ємах води завдяки зниженню вартості сорбенту.

Спосіб очистки реалізується наступним чином

Очистку уранвмісної води проводили на модельних розчинах при рН=2,0÷11,0 в статичних умовах використовували фракцію сорбенту ≤0,25мм при дозі сорбенту 0,5÷4,0г/дм<sup>3</sup>, співвідношення твердої та рідкої фаз 1:100, відповідно, а в динамічних умовах брали гранульований сорбент з фракцією зерен 1÷3мм.

Як сорбент використовували магній-алюмінієвий оксид (Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Сорбент отримано за методикою [Brown G., Gastache M.C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides// Clay miner. - 1967.- Vol. - 7, №2. - P.193-201] [7]. Брили 0,8л розчину, що містить 1М та 0,5М нітрату магнію та алюмінію, відповідно, в який додавали розчин, що містить 3,5М NaOH та 1М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і суміш інтенсивно перемішували при температурі 30°C. Утворений осад витримували в маточному розчині при 65°C та відмивали дистильованою водою з наступною сушкою при 70°C. Висушений осад - гідроталькіт формули Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Після його термообробки

при температурі 500°C протягом 1 години утворюється магній-алюмінієвий оксид формули  $Mg_4Al_2O_7$ , при співвідношенні  $Mg:Al=2:1$ . Утворений оксид отримували у вигляді гранул, частину яких було подрібнено до фракції  $\leq 0,25$ мм.

Структуру гідроталькиту та магній-алюмінієвого оксиду підтверджено рентгенографічним, термографічним та хімічним аналізами [Миркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М.: ГИРМА, 1961.-281с; Глушенко И.М. Термический анализ твердых топлив, М: Металлургия, 1968.-192с; Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование, М.: Химия, 1970. - 360с] [8-10].

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 [Упор Э., Мохай М, Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений: Пер с англ. -М: Мир, 1985.-359с] [11].

Ступінь очистки (CO)%, розраховували за формулою:

$$CO = \frac{C_0 - C_3}{C_0} \cdot 100\%,$$

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

$C_3$  - концентрація урану(VI) в очищеній воді, мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1 (статичні умови).

Беруть 50см<sup>3</sup> уранвмісної води з концентрацією урану(VI) 100мкмоль/дм<sup>3</sup>, іонною силою 0,01 ( $NaClO_4$ ) та рН середовища 5,0. У воду додають наважку сорбенту масою 0,05г (доза 1,0г/дм<sup>3</sup>) фракцією  $\leq 0,25$ мм, співвідношенням твердої та рідкої фаз 1:100, відповідно. Воду з сорбентом безперервно струшують протягом 1 години, потім розчин центрифугують та визначають концентрацію урану(VI) в очищеній воді, яка становить 1,2мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Ступінь очистки досягав:

$$CO = \frac{100 - 1,2}{100} \cdot 100\% = 98,8\% \quad (\text{таблиця, приклад 2}).$$

Приклад 2 (динамічні умови).

Очистку в динамічних умовах проводили в колонці діаметром 1см із завантаженим гранульованим сорбентом масою 3г, висотою шару - 16см. Через колонку зверху вниз пропускали модельний розчин з концентрацією 100мкмоль/дм<sup>3</sup> та іонною силою 0,01 ( $NaClO_4$ ) із швидкістю фільтрації - 65см/год. В процесі очистки відбирали проби води (25см<sup>3</sup>), в яких визначали концентрацію урану(VI). Очистку проводили до проскоку урану(VI) в очищеному розчині (концентрація урану(VI) складала 11,0мкмоль/дм<sup>3</sup>). Об'єм очищеної води до проскоку становив 725см<sup>3</sup>.

Ступінь очистки при цьому досягав:

$$CO = \frac{100 - 11,0}{100} \cdot 100\% = 89\%$$

Аналогічно прикладу виконання 1 були проведені дослід з очистки уранвмісної води з різними концентраціями урану(VI) при різних величинах рН водного середовища та з використанням різної дози сорбенту (таблиця, приклади 1-12).

Встановлено, що при очистці води при рН середовища в заявленому діапазоні та при оптимальних дозах сорбенту досягається високий ступінь очистки від урану(VI) (видаляються аніонні та катіонні форми) при підвищених концентраціях урану(VI) (таблиця, приклади 1-10). Одержані дані показують, що як при позамежному зменшенні величин рН води (наприклад, рН=1,5), так і при позамежному збільшенні величини рН води (наприклад, рН=11,5) (таблиця, приклади 11, 12, відповідно) відбувається руйнування сорбенту, тобто не реалізується процес очистки води.

Таблиця

№ п/п	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	pH	Концентрація урану(VI), мкмоль/дм <sup>3</sup>	Ступінь очистки, %
За винаходом				
1	1,0	2,0	100	98,9
2	1,0	5,0	100,0	98,8
3	1,0	5,0	250,0	98,5
4	1,0	5,0	500,0	94,0
5	4,0	5,0	100	98,7
6	1,0	6,5	100	98,0
7	1,0	8,0	100,0	97,0
8	1,0	9,0	100,0	95,5
9	1,0	11,0	100,0	93,0
10	0,5	5,0	20,0	100,0
Поза межні значення				
11	1,0	1,5	100,0	Руйнування сорбента
12	1,0	11,5	100,0	Руйнування сорбента
За способом [5]				
13	0,5	5,0 (P:Ti=1,0)	20,0	92,0
14	0,5	5,0 (P:Ti=1,25)	20,0	83,0

Переваги запропонованого способу очистки уранвмісних вод в порівнянні з відомим [5] полягають в наступному:

- підвищення ступеня очистки від усіх форм урану(VI) (аніонні, катіонні, нейтральні) до 93-98,9% при очистці води з різною концентрацією урану(VI) 100÷500мкмоль/дм<sup>3</sup>. Слід відмітити, що при концентрації урану(VI) 20мкмоль/дм<sup>3</sup> (як в способі [5]) ступінь очистки від сполук урану(VI) підвищується від 92 до 100%;

- високий ступінь очистки від урану(VI) забезпечується в широкому діапазоні pH (2,0÷11,0), що дає можливість проводити процес очистки промислових вод з pH в заявленому діапазоні pH (як кислих, так і лужних) без додаткового введення реагентів;

- спрощення та здешевлення технології виготовлення сорбенту за рахунок зменшення кількості операцій отримання сорбенту та за рахунок використання більш дешевої сировини.