



УКРАЇНА

(19) UA (11) 97311 (13) C2

(51) МПК

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ УРАНВІСНИХ ВОД

1

(21) a201010325

(22) 25.08.2010

(24) 25.01.2012

(46) 25.01.2012, Бюл.№ 2, 2012 р.

(72) ПШИНКО ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА, ПУЗИРНА  
ЛЮБОВ МИКОЛАЇВНА, КОСОРУКОВ ОЛЕКСАНДР  
ОЛЕКСАНДРОВИЧ(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 88586 C2 26.10.2009

2

Perez M.R., Pavlovic I., Barriga C., Comejo 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 Science. - 2006.-  
V.32. - P. 245-251 (7 арк.)

(57) Спосіб очистки уранвмісних вод, що включає  
обробку води сорбентом, який **відрізняється** тим,  
що як сорбент використовують шаруватий подвій-  
ний гідроксид Zn та Al, інтеркальований хелатним  
реагентом - етилендіамінтетраоцтовою кислотою  
(ЕДТА) - (Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>-ЕДТА-nH<sub>2</sub>O).

Винахід належить до галузі обробки води про-  
мислових та побутових стічних вод, зокрема до  
обробки з використанням синтетичних неоргані-  
чних сорбентів, та може бути використаний для  
очистки від сполук урану (VI) поверхневих природ-  
них та стічних шахтних вод з підвищенням солевмі-  
стом.

Відомо [Grenthe I. Chemical thermodynamics of  
uranium.- Paris: OECD publications, 2003.-715 p.] [1],  
що уран (VI) в поверхневих та стічних водах, за-  
вдяки його специфічній особливості - високій здат-  
ності до утворення розчинних карбонатних ком-  
плексів в області рН, характерній для природних  
умов (рН>7.0), знаходиться у вигляді аніонних  
форм: ди- та трикарбонатуранієвих комплексних  
сполук, які не сорбуються катіонообмінниками.

Відомий спосіб очистки водних розчинів від  
аніонних форм урану (VI) з використанням синте-  
тичних органічних сорбентів - іонообмінних смол  
(аніоніти) [Clifford D., Zhang Z. Modifying ion  
exchange for combined removal of uranium and  
radium//J. Amer.Water Works Assoc. - 1994. - V. 86,  
N 4. - P. 214-227] [2]. Очистку природної води про-  
водили в динамічних умовах, вміст урану в очище-  
ній воді складав  $\approx 1$  мкг/дм<sup>3</sup>.

Основні недоліки способу [2] слід відмітити на-  
ступні: економічно та екологічно недоцільний для  
дезактивації великих об'ємів вод низького та сере-  
днього рівня активності, що обумовлено необхідні-  
стю регенерації відпрацьованих смол та перероб-  
ки регенеративних розчинів (кислот, лугів), значну  
вартість як самих синтетичних смол, так і додатко-  
вих затрат регенеруючих реагентів. Крім того, ані-

оніти поглинають тільки радіонукліди, що перебу-  
вають в іонних формах, і практично не сорбують  
радіоактивні суспензії й колоїди, що значно обме-  
жує його застосування.

Також відомий спосіб очистки вод від сполук  
урану (VI) сорбційним методом з використанням  
фітосорбентів з різним вмістом та хімічною приро-  
дою функціональних груп в їх складі [Медведев  
В.П., Величко Б.А., Лихачева О.В. Оценка сорбци-  
онной способности фитосорбентов нового поколе-  
ния по отношению к урану / Медведев В.П // Ради-  
охимия. - 2003. - Т. 45, № 6. - С. 549-552] [3].  
Очистку проводили в статичних умовах на моде-  
льних розчинах: дистильованій воді і сольових  
розчинах різного складу з дозою сорбенту 2 г/дм<sup>3</sup>.  
Наважку (0.1 г) сорбенту заливали 50 см<sup>3</sup> водного  
розчину та струшували протягом 60-80 хв. Після  
сорбції розчин центрифугували, а в фільтраті ви-  
значали вміст залишкової концентрації урану (VI).  
Встановлено, що при цьому ступінь очистки сор-  
бентом з найкращими сорбційними властивостями  
(ФС-728, основа - деревна тирса) в області зна-  
чень рН, характерних для природних вод, складав  
не більше 50 %, оскільки рН оптимальної сорбції  
сполук урану (VI) такими сорбентами складає  
0.06-4.

Таким чином, основним недоліком способу [3]  
є низький ступінь очистки води від урану (VI) при  
рН, характерних для природних та стічних вод.

Найбільш близьким до винаходу за технічною  
суттю і ефектом, що досягається, є спосіб очистки  
уранвмісних вод [Патент на винахід, Україна,  
№ 88586, МПК 8C02F1/28, G21F9/12; опубл.

(13) C2

(11) 97311

(19) UA

26.10.2009 р. Бюл. №20] [4]. Відомий спосіб [4] очистки води від урану (VI) полягає в наступному. Як сорбент використовують шаруватий подвійний гідроксид (гідроталькитовий магній-алюмінієвий оксид загальної формули –  $Mg_4Al_2O_7$  при співвідношенні  $Mg:Al=2:1$ ), заряд якого в бруситовому шарі компенсується карбонат-іонами. Очистку уранвмісної води проводили на модельних розчинах (дистильована вода з іонною силою 0.01, створюваною розчином перхлорату натрію, оскільки аніон  $ClO_4^-$  не утворює комплексних сполук з іонами металів) при  $pH=2.0 \div 11.0$ . В статичних умовах сорбції використовували фракцію сорбенту  $\leq 0.25$  мм при дозі сорбенту  $0.5 \div 4.0$  г/дм<sup>3</sup>, відповідно, а в динамічних умовах брали гранульований сорбент з фракцією зерен  $1 \div 3$  мм.

Реалізація заявленого способу забезпечує ступінь очистки модельного розчину на основі дистильованої води від урану (VI) на рівні  $93 \div 98.9$  % при концентрації радіонукліду  $100 \div 500$  мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Гідроталькитовий магній-алюмінієвий сорбент  $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot nH_2O$  отримано за методикою [Brown G., Gastache M.C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides// Clay miner.-1967.- V. 7, № 2. - P. 193-201] [5]. Після його термообробки при температурі  $500^\circ C$  протягом 1 год. 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.

Нами були проведені дослідження ефективности відомого сорбенту  $Mg_4Al_2O_7$  для стічних вод з підвищеним солевмістом (загальна мінералізація  $>1.5$  г/дм<sup>3</sup>) та модельних розчинів урану (VI) з різною концентрацією карбонат-іонів. Встановлено, що для стічних шахтних вод з підвищеним солевмістом ступінь очистки значно знижується і складає всього  $17.45$  % при дозі сорбенту  $1$  г/дм<sup>3</sup>, а для модельних розчинів урану (VI) з вмістом  $5$  ммоль ( $300$  мг/дм<sup>3</sup>)  $CO_3^{2-}$ -іонів ступінь очистки складає всього  $2.5$  % при такій же дозі сорбенту. Це не дає можливості використовувати його для очистки водних середовищ з підвищеним вмістом карбонатів від аніонних форм урану (VI), що обмежує застосування такого сорбенту тільки для низькомінералізованих вод з досить низьким вмістом карбонат-іонів. Слід відмітити, що наявність лужноземельного елементу Mg в Mg-Al-гідроталькіті призводить до підвищення значень pH розчинів після сорбції, що змінює показники pH очищеної води.

Таким чином, основним недоліком відомого способу [4] є низький ступінь очистки уранвмісної води з підвищеним солевмістом, особливо з підвищеною концентрацією карбонат-іонів, а також високі лужні властивості сорбенту.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб очистки уранвмісних вод, в якому використано гідроталькитовий сорбент з іншим типом

аніону в міжшаровому просторі та іншим двовалентним катіоном в гідроталькіті, що забезпечило б високу селективність вилучення урану (VI) та зниження лужних властивостей сорбенту.

Для вирішення поставленої задачі нами запропоновано спосіб очистки уранвмісної води, що включає обробку води сорбентом, в якому, згідно з винаходом, як сорбент використовують шаруватий подвійний гідроксид (ШПГ), інтеркальований хелатним реагентом-етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА) - ШПГ-ЕДТА

$(Zn_4Al_2(OH)_{12} \cdot EDTA \cdot nH_2O)$  причому обробку води здійснюють при pH водного середовища  $4.0 \div 10.0$ .

Суть запропонованого способу полягає у використанні гідроталькитового сорбенту, де як компенсуючий аніон в міжшаровому просторі служать

аніони ЕДТА. Заміна аніонів  $CO_3^{2-}$  на аніони  $EDTA^{2-}$  призводить до ефективного селективного зв'язування усіх форм урану (VI), а особливо аніонних, в діапазоні вихідних значень pH водного середовища  $7.0 \div 10.0$  з підвищеним ступенем мінералізації і, особливо, високою концентрацією карбонат-іонів, що забезпечує практично повне вилучення радіонуклідів урану (VI) з водних середовищ. Крім того, заміна двовалентного катіону лужноземельного елементу Mg(II) в гідроталькіті на амфотерний Zn(II) сприяє зниженню лужних властивостей сорбенту, а, відповідно, і зменшенню зміни pH рівноважного розчину (після сорбції).

Таким чином, сукупність суттєвих ознак заявленого способу очистки води від сполук урану (VI) є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - досягнення високого ступеня очистки водних середовищ з високою мінералізацією, в т.ч. високомінералізованих шахтних вод з підвищеним вмістом карбонат-іонів, від усіх форм урану (VI) - катіонних, аніонних та колоїдних, до  $98.5-99.8$  % в діапазоні pH  $7 \div 10.0$  при концентраціях урану (VI)  $10 \div 100$  мкмоль/дм<sup>3</sup>.

Використання досить дешевих компонентів - солей цинку і алюмінію, і гексадентатного практично універсального комплексоутворюючого реагенту хелатного типу - ЕДТА, який утворює стійкі комплексні сполуки з більшістю токсичних металів, дає можливість застосовувати запропонований спосіб для очистки великих об'ємів водних середовищ з значеннями pH, характерними для природних та стічних вод.

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

Спосіб очистки реалізується наступним чином.

Очистку уранвмісної води з концентрацією урану (VI)  $100$  мкмоль/дм<sup>3</sup> проводили на модельних розчинах на основі дистильованої води з добавкою карбонат-іонів та іонів натрію (іонна сила створювалась перхлоратом натрію) при  $pH=4 \div 10.0$  та на реальній шахтній стічній воді з  $pH=8.0$ . Сорбцію урану (VI) з водних середовищ проводили в статичних умовах сорбентом з фрак-

цією  $\leq 0.25$  мм, доза сорбенту змінювалась в діапазоні 1:6 г/дм<sup>3</sup>, співвідношення твердої та рідкої фаз 1:1000÷1:167, відповідно. Як сорбент використовували подвійний шаруватий цинк-алюмінієвий гідроталькитовий сорбент, інтеркальований ЕДТА -  $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{EDTA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{ZnAl-EDTA}$ ). Сорбент отримано за методикою, описаною в роботі [Perez M.R., Pavlovic I., Barriga 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] [5].

Спосіб отримання  $\text{ZnAl-EDTA}$  для очистки води від урану (VI) включає дві стадії: приготування прекурсора,  $[\text{Zn}_4\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Zn-Al-NO}_3$ ) і аніонообмінна реакція цієї сполуки з  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  для отримання  $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{EDTA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Гідроталькіт  $\text{ZnAl-NO}_3$  (прекурсор) був приготовлений методом співсаджень при кімнатній температурі з 0.2 М розчинів  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 0.1 М  $\text{NaNO}_3$  з використанням дистильованої води без  $\text{CO}_2$  при рН 8. Розчини при синтезі гідроталькіту захищались від попадання  $\text{CO}_2$  шляхом продування азоту ( $\text{N}_2$ ). Суспензія ( $\text{ZnAl-NO}_3$ ) відфільтровувалась і промивалась дистильованою водою без  $\text{CO}_2$ .

Цинк-алюмінієвий гідроталькитовий сорбент, інтеркальований ЕДТА -  $\text{ZnAl-EDTA}$ , отримано з суспензії прекурсора шляхом додавання 0.015 М  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  в атмосфері азоту при температурі 75 °С та рН 5.5.

Структуру гідроталькіту та хімічний склад підтверджено рентгенографічним та хімічним аналізами [Миркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М.: ГИРМА, 1961. - 281 с; Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование, М.: Химия, 1970. - 360 с] [6,7].

Вихідну та залишкову в очищеній воді концентрації урану (VI) визначали спектрофотометричним методом з арсеназо III на спектрофотометрі КФК-3-01 при  $\lambda = 656$  нм [Немодрук А.А. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильноокислых растворах/ Немодрук А.А., Глухова Л.П. //Журн. аналит. химии - 1963. - Т. 43, №1. - С. 93-98] [8].

Ступінь очистки (СО) %, розраховували за формулою:

$$\text{СО} = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100 \%,$$

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>.

Приклади виконання за винаходом.

Приклад 1 (модельний розчин урану на дистильованій воді).

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 ( $\text{NfClO}_4$ ) та рН середовища 7.0. У воду додають наважку сорбенту масою 0.05 г фракцією  $\leq 0.25$  мм, співвідношенням твердої та рідкої фаз 1:1000, відповідно. Воду з сорбентом безперервно струшують протягом 1 години, потім розчин центрифугують та визначають концентрацію урану(VI) в очищеній воді, яка становить 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Значення рН рівноважного розчину складало 7.2.

Ступінь очистки досягав:

$$\text{СО} = \frac{100 - 1}{100} \cdot 100\% = 99.0\% \quad (\text{таблиця 1, приклад 1}).$$

Приклад 2 (шахтна стічна вода східного гірничо-збагачувального комбінату).

Беруть 50 см<sup>3</sup> реальної шахтної води (загальний солеміст 1,5 г/дм<sup>3</sup>, склад за основними компонентами:  $\text{Ca}^{2+}$  - 170,  $\text{Na}^+$  - 241,0,  $\text{Cl}^-$  - 277,5,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 467,0,  $\text{CO}_3^{2-}$  - 28,8 мг/дм<sup>3</sup>) з концентрацією урану (VI) 100 мкмоль/дм<sup>3</sup>, рН середовища 8. У воду додають наважку сорбенту масою 0.05 г фракцією  $\leq 0.25$  мм, співвідношенням твердої та рідкої фаз 1:1000, відповідно. Воду з сорбентом безперервно струшують протягом 1 години, потім розчин центрифугують та визначають концентрацію урану(VI) в очищеній воді, яка становить 1.35 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Значення рН рівноважного розчину складало 8.

Ступінь очистки при цьому досягав:

$$\text{СО} = \frac{100 - 1.35}{100} \cdot 100\% = 98.65\% \quad (\text{таблиця 2, приклад 1}).$$

Аналогічно прикладу виконання 1 були проведені досліді з очистки модельної уранвмісної води з різними концентраціями карбонат-іонів, урану (VI), різними дозами сорбенту та значеннями рН (табл. 1) та шахтної стічної води різними концентраціями урану(VI) і дозами сорбенту (табл. 2).

Таблиця 1

№ п/п	Модельна уранвмісна вода		Режим	обробки	Показники очистки води	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>	U(VI), мкмоль/дм <sup>3</sup>			pH <sub>o</sub>	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>
За винаходом						
1	0,5	100	7.0	1	99	7.3
2	5	100	7.6	1	98.5	7.7
3	5	100	8.2	2	99	8.2

Продовження таблиці 1

№ п/п	Моделльна уранвмісна вода		Режим	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	Показники очистки води	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ммоль/дм <sup>3</sup>	U(VI), мкмоль/дм <sup>3</sup>			Ступінь очистки від U(VI), %	pH <sub>рівн.</sub>
4	10	100	8.5	4	98.5	8.2
5	50	100	10	6	98	8.2
6	5	100	8.2	6	99.5	8.2
7	5	10	8.2	2	99.5	8.2
8	10	10	8.2	6	99.8	8.2
За способом [4]						
9	5	100	8.2	1	2.5	8.7

Експериментально встановлено, що висока ефективність (98÷99.8 %) очистки води з вмістом урану (VI) 10÷100 мкмоль/дм<sup>3</sup> і концентрацією CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - іонів до 50 ммоль/дм<sup>3</sup> досягається в широкому діапазоні рН водного середовища 4÷10 при дозі сорбента 1÷6 г/дм<sup>3</sup> (табл. 1, прикл. 1-8), де також наведено показники очистки модельної води

з вмістом 5 ммоль/дм<sup>3</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - іонів за способом [4] (табл. 1, прикл. 9). Як видно з представлених даних в таблиці 1 заявлений спосіб очистки з використанням високоселективного сорбенту ZnAl-ЕДТА забезпечує високий ступінь вилучення урану (VI) з карбонатвмісних водних середовищ, не змінюючи при цьому рН-показники.

Таблиця 2

№ п/п	Режим обробки реальної шахтної води (сольовміст 1,5 г/дм <sup>3</sup> )		Показники очищення води	
	Доза сорбенту, г/дм <sup>3</sup>	pH <sub>0</sub>	Ступінь очищення від U(VI), %	pH <sub>рівн.</sub>
За винаходом				
1	1	8	98.65	8
2	3	8	99	8
3	6	8	99.5	8
За способом [4]				
4	1	8	17.5	8.5

Висока ефективність вилучення урану (VI) з карбонатвмісних вод підтверджена даними очистки стічної шахтної води з високою мінералізацією (1.5 г/дм<sup>3</sup>). Як видно з таблиці 2 (прикл. 1-3), ступінь очистки води від U(VI) при дозі сорбенту 1÷6 г/дм<sup>3</sup> складає 98.65÷99.5, відповідно. Слід відмітити, що рН водного середовища після сорбції не змінюється.

Переваги запропонованого способу очистки уранвмісних вод в порівнянні з відомим [4] полягають в наступному:

1) заявлений спосіб забезпечує високу ефективність очистки уранвмісних водних середовищ з підвищеним вмістом карбонат-іонів, характерних компонентів природних та стічних шахтних вод, що не досягається відомим способом [4]: при концентрації CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - іонів 5 ммоль/дм<sup>3</sup> ступінь очистки води від урану (VI) складає 98.5 %, а за способом [4] всього 2.5 % при однаковій дозі сорбентів (ступінь очистки зростає майже в 40 разів);

2) заявлений спосіб очистки води від урану (VI) забезпечує високу ефективність очистки і реальних стічних вод: в порівнянні з відомим способом [4] ступінь очистки підвищується з 17.5 % до 98.65 %, тобто, більш, ніж в 5 разів;

3) високий, практично однаковий ступінь очистки від урану (VI) забезпечується в широкому діапазоні рН водного середовища (4,0 ÷ 10,0), не змінюючи при цьому рН очищеної води;

4) наявність в міжшаровому просторі шаруватих подвійних гідротальків комплексують гексадентатного ліганда ЕДТА значно підвищує селективність вилучення сполук урану (VI) з водних середовищ з підвищеним вмістом солей, в т.ч. карбонат-іонів, крім того, використання сорбенту ZnAl-ЕДТА забезпечує високу ефективність вилучення і інших токсичних металів-комплексують, що робить його універсальним сорбентом для очищення стічних вод як від радіонуклідів, так і важких металів.