



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81516

(13) C2

(51) МПК (2006)

C07C 279/00

C02F 1/58

C02F 1/62

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

## (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

1

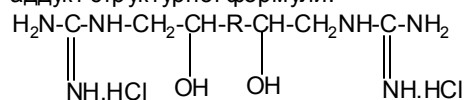
(21) а200600849

(22) 31.01.2006

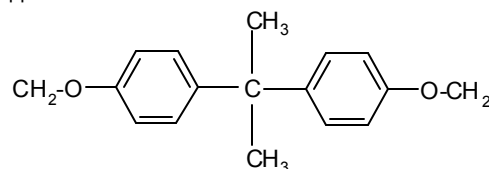
(24) 10.01.2008

(72) ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, UA, РУДЕНКО  
ЛЕОНІД ІВАНОВИЧ, UA, ХАН ВАЛЕРІЙ ЄН-  
ІЛЬЄВИЧ, UA, РАЛЬЧУК ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА,  
UA, ДЖУЖА ОЛЕГ ВІТАЛІЙОВИЧ, UA, КЛИМЕНКО  
НІНА СЕРГІЙВНА, UA, ШЕВЧУК ОЛЕКСАНДР  
ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ  
ВАСИЛЬОВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, UA, ІНСТИТУТ  
БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ НАН  
УКРАЇНИ, UA(56) UA 69868, 15.09.2004, A  
UA 63631, 15.01.2004, A  
SU 1430359, 15.10.1988, A1  
SU 1773876, 07.11.1992, A1  
RU 2056359, 20.03.1996, C1  
Нижник Т.Ю., Баранова А.И., Нижник Ю.В.,  
Мариевский В.Ф., Нижник В.В. Полигуанидины как  
реагенты комплексного действия: Сборник  
докладов. М.: СИБИКО Инт., 2005

2

(57) Спосіб очищення води, забрудненої ураном та  
трансурановими елементами, шляхом обробки  
вихідного розчину високомолекулярним  
комплексоутворювачем, осадженням одержаного  
комплексу з подальшою ультрафільтрацією на  
мембранах з поліетилентерефталату, який  
**відрізняється** тим, що очищення води здійснюють  
при концентрації урану 2-65 мг/дм<sup>3</sup> та рН розчину  
6-7, обробку проводять протягом години при  
співвідношенні комплексоутворювач:уран (1-10):1,  
а як комплексоутворювач беруть гуанідинвісний  
аддукт структурної формули:

де R -



Винахід належить до способу очищення води  
шляхом видалення та розділення йонів металів та  
може бути використаний для очищення води, що  
містить рідкі радіоактивні відходи (РРВ), від  
радіонуклідів.

Відомий спосіб очищення води видаленням  
йонів полівалентних та металів та урану з  
многокомпонентних розчинів, який поєднує в собі  
комплексоутворення та ультрафільтрацію (КОУФ)  
[1-4], за яким в розчин, що містить йони  
полівалентних металів, вводиться  
високомолекулярний комплексоутворювач, який  
утворює з ними стійкі комплексні сполуки, що  
приводить, як правило, до утворення полімерних  
комплексів більших стеричних розмірів, що  
дозволяє здійснювати їх виділення  
(концентрування) з розчинів на

ультрафільтраційних мембранах. У фільтраті  
залишаються низькомолекулярні компоненти, які  
не утворюють комплекси, і тому не затримуються  
ультрафільтраційними мембранами. [4].

Найбільш близьким за технічною суттю до  
заявляемого винаходу є спосіб  
ультрафільтраційного очищення води від  
перехідних металів та урану із застосуванням  
високомолекулярного комплексоутворювача  
водорозчинних полімерів- поліетиленіміну,  
поліакриламід- полівінілпіролідону, та деяких  
інших речовин з концентрацією 10-15мг/дм<sup>3</sup> та  
подальшою ультрафільтрацією отриманого  
комплексу на мембрані з середнім діаметром пор  
0,02мкм [5]. При рН 6 очищаємої незабрудненої  
води та застосуванні найбільш ефективних  
реагентів- поліакриламід, поліетиленіміну,

(13) C2

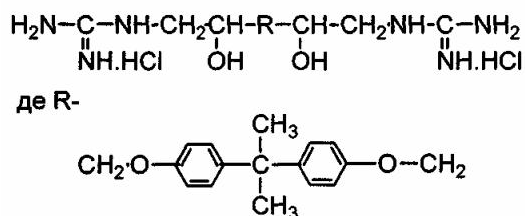
(11) 81516

(19) UA

коефіцієнт затримки урану становить однакову величину-80%. При наявності у воді йонів кальцію (50мг екв/дм<sup>3</sup>) коефіцієнт затримки урану становить від 60 до 42%. Недоліком застосування таких сполук комплексоутворювачів полягає в їх недостатньому коефіцієнті затримки.

Технічним авданням цього винаходу є створення ефективного способу очистки води від урану та підвищенню коефіцієнту затримки.

Поставлене завдання вирішується тим, що за способом очищення води від урану, включаючий обробку води високомолекулярним комплексоутворювачем, осадження отриманного комплексу та подальшу ультрафільтрацію його на мембранах з поліетилентерефталату, згідно із запропонованим винаходом, як високомолекулярний комплексоутворювач використовують гуанідинвісний аддукт (ГА) структурної формули:



при концентрації урану 2-65мг/дм<sup>3</sup> та співвідношенні ГА до урану (1-10): 1, та pH розчину 6-7.

Гуанідинвісний аддукт був синтезований взаємодією епоксидної діанової смоли, гуанідінхлориду у мольному співвідношенні компонентів 1:2, застосовувався як бактерицидна речовина [5]. Отриманий аддукт являє собою смолоподібну речовину, розчинну у воді. За запропонованим способом він застосовується для очищення води від урану.

Для підтвердження можливостей здійснення винаходу використовували: 1-модельні розчини нітрату уранілу UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пилоподавляючий склад, фонові електроліти (CaCl<sub>2</sub>, NaCl), 2- PPB. В модельних розчинах та PPB концентрація урану складає 2-65мг/дм<sup>3</sup>, а їх pH-6-7. Очистку модельних розчинів та PPB проводили з використанням розрахованих кількостей розчину гуанідинвісного аддукту відповідно при співвідношенні компонентів - введеного аддукту та урану від (1-10) :1. Концентрація водного розчину гуанідинвісного аддукту 0,1%.

Для експериментальної перевірки заявляемого способу було вивчено дію гуанідинвісного аддукту та їх комплексів на поліетилентерефталатних мембранах виробництва Дубна з радіусом пор 0,05 мкм.. Заявляемий спосіб підтверджується такими прикладами, які ні в якому разі не обмежують обсяг патентних домагань.

#### Приклад 1.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 2мг ураніл-йону та 4мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=6 Потім розчин підлягають ультрафільтрації на

поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100 % проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

#### Приклад 2

По заявляемому способу очищенню води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 2мг ураніл-йону та 8мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7 Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

#### Приклад 3

По заявляемому способу очищенню води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 2мг ураніл-йону та 20мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=6. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

#### Приклад 4.

По заявляемому способу очищенню води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 10мг ураніл-йону та 10мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

#### Приклад 5.

По заявляемому способу очищенню води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 10мг ураніл-йону та 20мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=6. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

#### Приклад 6.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 10мг ураніл-йону та 40мг гуанідинвісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат

уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

Приклад 7.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 20мг ураніл-йону та 20мг гуанідінвмісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=6. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

Приклад 8.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 20мг ураніл-йону та 40мг гуанідінвмісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

Приклад 9.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 20мг ураніл-йону та 80мг гуанідінвмісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

Приклад 10.

По заявляемому способу очищення води 1дм<sup>3</sup> суміші містить 20мг ураніл-йону та 200мг гуанідінвмісного аддукту, який утворює в водному розчині комплекс з ураніл-йоном при pH=7. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат уранового комплексу затримується в надмембранному просторі, вода стає очищеною.

Приклад 11 (прототип)

Воду, яка містить 20мг урану в 1дм<sup>3</sup>, 0,012м CaCl<sub>2</sub> обробляли 15мг високомолекулярного поліакриламідом з молекулярною масою 20000000 виробництва фірми Allied Colloid GmbH (Гамбург), який утворює у водному розчині комплекс з ураном при pH 6. Потім розчин підлягають ультрафільтрації на поліетилентерефталатній мембрані з розміром пор 0,05мкм або на поліамідній мембрані 0,01мкм. Коефіцієнт затримки урану на мембрані 0,05мкм- становить 60%, а на мембрані 0,01мкм-65%.

Концентрацію урану в розчинах визначали за стандартною методикою фотометричним визначенням урану у вигляді комплексу уранілу з

використанням фотометру КФК-2 при довжині хвилі 670нм. Концентрацію урану в розчинах визначали також методом вимірювання інтенсивності люмінесцентних іонів уранілу при їх збудженні ультрафіолетовим випромінюванням азотного імпульсного лазера. Для підсилення люмінесценції у розчин вводили полісілікат натрію, в присутності якого при pH 6-10 спостерігалось інтенсивне випромінювання урану з максимумом 530нм.

Для визначення коефіцієнту затримання урану використовували метод ультрафільтрації.

В таблиці 1 подано вплив pH розчину на коефіцієнт затримки урану для комплексів гуанідінвмісний аддукт- уран на ядерній мембрані 0,05мкм. Концентрація розчину гуанідінвмісного аддукту (ГА) 0,1%, вихідна концентрація урану 20мг/дм<sup>3</sup>, співвідношення ГА:уран 2:1 по масі, фоновий електроліт 0,012м CaCl<sub>2</sub>.

Таблиця 1.

Вплив pH розчину на коефіцієнт затримки урану (R, %) для комплексів гуанідінвмісний аддукт- уран.

pH	Концентрація урану в очищеному розчині	R, %
2	20	0
5	2,1	89,5
6	0,4	98,0
7	0,4	98,0

Як видно з даних таблиці в кислому середовищі коефіцієнт затримки дорівнює 0, при підвищенні pH від 2 до 7 спостерігається підвищення коефіцієнту затримки урану до 98%.. Експериментально показано ,що аналогічна залежність спостерігається також на модельних розчинах, які містять нітрат уранілу, пілоподавляючий склад та фоновий електроліт. Залежність коефіцієнту затримки від pH обумовлена конформаційними змінами в молекулі гуанідінвмісного аддукту, а також впливом електрохімічного механізму затримання.

Вплив співвідношення гуанідінвмісного аддукту та урану (β) в розчині на коефіцієнт затримки урану представлений в таблицях 2,3.

Таблиця 2

Коефіцієнт затримки урану при різних значеннях  $\beta$  при ультрафільтрації на ядерній мембрані 0,05 мкм розчинів  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (концентрація урану – 2-20 мг/дм<sup>3</sup>, рН 5-7 та гуанідинвісного аддукту (0,1 % розчин). Фоновий електроліт 0,012 м  $\text{CaCl}_2$ .

По прикладам	Концентрація урану в вихідному розчині, мг/дм <sup>3</sup>	$\beta$ співвідношення компонентів	Концентрація урану в очищеному розчині, мг/дм <sup>3</sup>	R, %
1	2	2:1	1,68	16,0
2		4:1	0,10	95,0
3		10:1	0,12	94,0
4	10	1:1	2,10	79,0
5		2:1	1,40	86,0
6		4:1	1,25	87,5
7	20	1:1	9,15	54,3
8		2:1	3,70	81,5
9		4:1	0,60	97,0
10	20	10:1	0,15	99,3
11		Прототип	8,0	60,0

Таблиця 3.

Коефіцієнт затримки урану при різних значеннях  $\beta$  при ультрафільтрації на ядерній мембрані 0,05 мкм розчинів  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , рН 6 та гуанідинвісного аддукту (0,1 % розчин), пилоподавляючого складу 0,05 %. Фоновий електроліт 0,01 м  $\text{NaCl}$ .

Концентрація урану в розчині, мг/дм <sup>3</sup>	$\beta$	Концентрація урану в очищеному розчині, мг/дм <sup>3</sup>	R, %
20	1:1	4,35	76,8
	2:1	0,80	96,0
	4:1	0,17	99,2
	8:1	0,10	99,5

Як видно з даних таблиць 2 та 3 коефіцієнт затримки урану залежить від співвідношення гуанідинвісного аддукту : уран. При очищенні від іонів урану ефективність видалення металу з розчину при збільшенні значення  $\beta$  зростає до значення співвідношення 2:1 - 4:1. При подальшому зростанні  $\beta$  ефективність видалення урану підвищується в незначній мірі і залишається приблизно на тому ж рівні (94-99%).

Таблиця 4

Коефіцієнт затримки урану при ультрафільтрації РРВ, які містять йони  $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Si}$  та інших солей – 3,5 г/дм<sup>3</sup> (дані, отримані в м.Чернобилі).

Метод очищення	Концентрація урану , мг/дм <sup>3</sup>		R, %
	У вихідних РРВ	В очищених РРВ	
Вода з РРВ з приміщення 001/3 Ультрафільтрація РРВ на ядерній мембрані 0,05 мкм..	12	12	0
Додавання в воду з РРВ з приміщення 001/3 0,1 % (ГА) при різних значеннях аддукт:уран, а потім ультрафільтрація РРВ на ядерній мембрані 0,05 мкм $\beta=4:1$ $\beta=10:1$	13	8,5	34,6
	13	5,2	60,0
Вода з РРВ з приміщення 012/16. Ультрафільтрація РРВ на ядерній мембрані 0,05 мкм	65	48	26,2
Додавання в воду з РРВ з приміщення 012/16 0,1 % ГА при співвідношенні аддукт:уран 4:1 а потім ультрафільтрація РРВ на ядерній мембрані 0,05 мкм	65	6,9	89,4
Додавання в воду з РРВ з приміщення 012/16 прототип – поліакриламід ММ 20000000 $\beta=3:1$ , ультрафільтрація РРВ на ядерній мембрані 0,05 мкм	65	37,7	42,0

Як видно з даних таблиці 4, коефіцієнт затримки урану залежить від співвідношення гуанідинвісного олігомеру : уран. При очищенні від іонів урану ефективність видалення металу з розчину при збільшенні величини співвідношення від 2:1 - 4:1 зростає. При подальшому зростанні співвідношення ефективність видалення урану підвищується в незначній мірі і залишається приблизно на тому ж рівні. Гуанідинвісним аддукти утворює стійкі комплекси з ураніл-йонем з водних середовищ, які містять рідкі радіоактивні відходи при рН-6, ступінь видалення полівалентних металів становить 89-95%, що значно перевищує дані по коефіцієнту затримки прототипу. При застосуванні гуанідинвісного аддукту є можливість його регенерування.

#### Література

1. Темкина В.Я., Дятлова Н.М., Колпакова И.Д. Комплексоны. М. «Химия» 1970, 415 С.
2. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. К. «Наукова думка», 1989, 320 С.
3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М. «Химия», 1986, 272 С.
4. Дытнерский Ю.И., Жилин Ю.Н., Волчек К.Ф. Концентрирование переходных металлов в многокомпонентных растворах, комплексобразованием и ультрафильтрацией // Химия и технология воды.- 1984. - 6.- №5.- С 401-408.
5. Корнилович Б.Ю., Ковальчук И.А., Пшенко Г.Н., Цапюк Е.А. Дриворучко А.И. Очистка воды от урана методом ультрафильтрации. Химия и технология воды. 2000. Т.22. №1. С.66-73.- прототип.
6. Вортман М.Я., Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Клименко Н.С., Бурбан М.Ф., Брик М.Т.,

Шевченко В.В. Гуанідінвмісний аддукт як  
бактерицидна речовина. Деклараційний патент  
України. № 20031211456 Бюл. 9. 2004.