

**УКРАЇНА****(19) UA****(11) 89624****(13) U****(51) МПК****C02F 1/24 (2006.01)****G21F 9/12 (2006.01)**

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 14052	(72) Винахідник(и): Перлова Ольга Вікторівна (UA), Менчук Василь Васильович (UA), Чернецька Вікторія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 03.12.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2014	(73) Власник(и): ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2014, Бюл.№ 8	

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ТОРІЮ**(57) Реферат:**

Спосіб очистки води від торію полягає в тому, що попередньо у воду, яка містить сполуки торію, вводять реагент, що містить поверхнево-активну речовину (ПАР). Потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря. Як реагент, що містить ПАР, використовують фосфіноксид різнорадикальний у вигляді водної суспензії його 10÷12 % твердого розчину в парафіні в кількості 1,1÷1,2 г фосфіноксиду різнорадикального на 1 г торію. Спосіб здійснюють з розширенням діапазону рН води 6÷9 та проведенням флотації у присутності 1,2÷1,6 г/л Na₂SO₄ або 1,2÷2,4 г/л MgSO₄.

UA 89624 U

Корисна модель належить до галузі очистки промислових та стічних вод від рідкісних металів, зокрема торію, і може бути використана на підприємствах гірничодобувної, гірничо-збагачувальної, хімічної промисловості, чорної та кольорової металургії, атомної енергетики.

Досягнутий рівень в даній галузі ілюструється наступними прикладами.

Відомий спосіб сорбційного вилучення торію з природних і технологічних вод [патент Росії 2212068 опублікований 10.09.2003, МПК7 G21F 9/12, Південно-Російський державний технічний університет], який базується на використанні пористих композиційних матеріалів, що включають вермикуліт, активоване вугілля, глауконіт, декстрин і порошок перлітовий фільтрувальний при рівному співвідношенні компонентів. Недоліками способу є необхідність використання великих кількостей реагенту, труднощі, які виникають при регенерації реагенту, низька швидкість процесу.

Відомий спосіб очистки води від торію методом екстракції [Майоров В.Г., Николаев А.И., Зильберман Б.Я. О выделении ториевого концентрата из растворов с высоким содержанием хлорида кальция // ЖПХ., 2007. - Т.80, №1. - С. 152-154]. При екстракції торію з розчину в присутності 147 г/л HCl і 300 г/л CaCl₂ за допомогою трибутилфосфату (ТБФ) при співвідношенні об'ємів органічної та водної фаз $V_0:V_B = (1-2)$: 1 перехід Th (IV) в органічну фазу не перевищував 80,8 %. Недоліками способу є висока витрата екстрагенту, не висока ступінь вилучення торію.

Відомий спосіб вилучення торію з водних розчинів складу (г·л⁻¹): 0,38 ThO₂, 20,2 Ln₂O₃, 22,9 Fe₂O₃, 5,2 TiO₂, 105 HCl, 314 CaCl₂ методом осадження вапняним молоком (CaO ~ 20 мас. %) та розчином 330 г·л⁻¹ NaOH. Вміст ThO₂ в фільтратах складав 0,0001-0,001 г·л⁻¹ [Николаев А.И., Майоров В.Г., Копков В.К., Сафонова Л.А. Исследование распределения радионуклидов и методы их выделения и концентрирования при переработке титано-редкометального сырья Кольского полуострова: (07-03-96901). ИХТРЭМС КолНЦ РАН. Апатиты]. Недоліком процесу є значна кількість використовуваних реагентів.

З відомих найбільш близьким за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб очистки води від торію флотацією із кислих розчинів в присутності 0,3 %-ного розчину монододецилфосфорної кислоти в етанолі у кількості 4 моль реагенту на 1 моль торію протягом 10 хв. Вміст торію в очищеному водному розчині складає 0,05 мг/л [Способ извлечения тория из кислых водных растворов, Э.А. Межов, А.В. Саматов, Л.В. Трояновский: ав. св. СРСР № 1472449, опублікований 15.04.1989].

Недоліками відомого способу є висока витрата запропонованого реагенту, неможливість регенерації та повторного використання реагенту, вторинне забруднення води, що очищається, реагентом.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити ефективний спосіб очистки води від торію. Технічний результат, що досягається, полягає в тому, що зменшується витрата поверхнево-активних речовин (ПАР), стає можливою очистка води від торію в широкому інтервалі рН (рН 6÷9), запобігання вторинного забруднення, можливість регенерації та повторного використання реагенту.

Поставлена задача вирішується способом очистки води від торію, який полягає в тому, що попередньо у воду, що містить сполуки торію, вводять реагент, що містить поверхнево-активну речовину (ПАР), потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря, згідно з корисною моделлю, як реагент, що містить ПАР, використовують фосфіноксид різнорадикальний (ФОР) у вигляді водної суспензії його 10÷12 % твердого розчину в парафіні в кількості 1,1÷1,2 г фосфіноксиду різнорадикального на 1 г торію, з розширенням діапазону рН води 6÷9 та проведенням флотації у присутності 1,2÷1,6 г/л Na₂SO₄ або 1,2÷2,4 г/л MgSO₄.

Загальними ознаками прототипу та способу, який заявляється, є те, що в обох випадках попередньо у воду, що містить сполуки торію, вводять реагент, що містить ПАР, потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря.

Відмінними ознаками способу, який заявляється, від прототипу є те, що як ПАР замість монододецилфосфорної кислоти в кількості 4 моль на 1 моль торію використовується фосфіноксид різнорадикальний, який вводять у воду, що очищається від торію, у вигляді 2,5 % водної суспензії тонкодиспергованого твердого розчину ФОР у парафіні в кількості 1,1÷1,2 г ФОР на 1 г торію (1 моль на 1 моль торію), а також те, що для інтенсифікації процесу у воду, що очищається від торію, додають 1,2÷1,6 г/л Na₂SO₄ або 1,2÷2,4 г/л MgSO₄.

Для здійснення способу спочатку готують реагент. Для цього наважку парафіну нагрівають до розплавлення і додають певну кількість ФОР, щоб після охолодження утворився 10÷12 % твердий розчин. Після цього нагрівають дистильовану воду до 75÷80 °С, додають до неї одержаний твердий розчин у такій кількості, щоб утворилася 2,5 % суспензія, проводять

ультразвукове диспергування твердого розчину протягом 5 хвилин за допомогою ультразвукового диспергатора УЗГ13-01/22 за частоти стриктора 22 кГц та охолоджують до кімнатної температури. Після ультразвукового диспергування утворюється 2,5 % водна суспензія твердого розчину ФОР в парафіні з середнім розміром частинок 1 мкм. У воду, яка містить 10÷50 мг/л торію, вводять 1,2÷1,6 г/л Na_2SO_4 або 1,2÷2,4 г/л MgSO_4 у вигляді 1 % водних розчинів, доводять рН до 6÷9, вводять реагент у вигляді водної суспензії тонкодиспергованого 10÷12 % твердого розчину ФОР у парафіні у кількості 1,1÷1,2 г/г торію. Воду флотують таким чином: в нижній шар води подають повітря. Бульбашки повітря спливають на поверхню, утворюючи пінний продукт, що містить сполуки торію. Пінний продукт, винесений на поверхню, вилучають механічно за допомогою скребків. Реагент регенерують із пінного продукту шляхом обробки гарячим розчином концентрованої сульфатної кислоти, наступного охолодження та механічного видалення твердого розчину фосфіноксиду різнорадикального в парафіні. Регенований твердий розчин фосфіноксиду різнорадикального в парафіні використовується повторно для приготування реагенту. Навіть після 3-кратної регенерації реагент може використовуватися повторно, не зменшуючи ефективності очистки води від торію. Концентрований розчин торію, утворений після регенерації реагенту, відправляють на подальшу переробку для утилізації торію.

Спосіб ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Випробовування способу, що пропонується, проводили в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова на кафедрі фізичної та колоїдної хімії на лабораторній машині марки Л 136^В - ФЛ, яка забезпечує подібність процесу, який відбувається у сучасній флотаційній машині. У камеру лабораторної машини поміщали 1 л розчину, який містить нітрат торію (10÷50 мг в перерахунку на торій) та сульфатну кислоту (2 г); рН розчину 6÷9 (табл. 1). У воду вводили реагент: 1,1÷1,2 г ФОР на 1 г торію (табл. 2) у вигляді 2,5 % водної суспензії (20÷25 мл) 10÷12 % твердого розчину у парафіні (табл. 3). Після 10÷25 хв. перемішування (агітації) (табл. 4) розчин флотували 10÷15 хв., пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря, збирали скребками. Об'єм пінного продукту дорівнював 15÷20 мл. Після флотації розчин аналізували на вміст торію і ФОР. Після процесу очистки води ступінь флотаційного вилучення торію дорівнював 90,5 %, залишкова концентрація торію в очищеній воді дорівнювала 4,75 мг/л; присутність ФОР в очищеній воді не виявлена. Для регенерації реагенту з вилученого пінного продукту його заливали гарячим (70÷80 °С) розчином концентрованої сульфатної кислоти об'ємом 20 мл. При цьому парафін плавився і разом з ФОР спливав на поверхню розчину, а торій в концентрованому вигляді залишався у 20 мл водної фази. Після охолодження системи до кімнатної температури твердий розчин ФОР в парафіні механічно видаляли з поверхні. Концентрований розчин торію спрямовували на подальшу переробку для утилізації торію.

Для визначення оптимального рН розчинів торію проводили досліди при однакових умовах: початковій концентрації торію, витраті ФОР, часі агітації, часі флотації і температурі. Залежність ступеня флотаційного вилучення торію та залишкової концентрації торію від рН води, яка очищується наведені у табл. 1.

Таблица 1

рН води	Початкова концентрація торію 50 мг/л Витрата ФОР 1,1÷1,2 г/г торію Час агітації 10÷25 хв. Час флотації 10÷15 хв. Температура 18÷20 °С	
	Ступінь флотаційного вилучення торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
2	18,5	40,75
3	22,2	38,90
4,5	25,0	37,50
5	56,8	21,60
6	89,4	5,30
8	90,5	4,75
9	89,0	5,50

Продовження таблиці 1

10	50,5	24,75
12	38,5	30,75

Як видно із табл. 1, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація торію спостерігаються в інтервалі рН 6÷9. При часі флотації більше 15 хв. показники флотації практично не змінювались.

- 5 Для визначення оптимальної витрати тонкодиспергованого 10÷12 % твердого розчину ФОР в парафіні проводили досліди при однакових умовах: початковій концентрації торію, рН води, часі агітації, часі флотації і температурі. Залежність ступеня флотаційного вилучення торію та залишкової концентрації торію від витрати фосфіноксиду різнорадикального наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Витрата ФОР г ФОР/г Th	Початкова концентрація торію 50 мг/л рН води 6÷9 Час агітації 10÷25 хв. Час флотації 10÷15 хв. Температура 18-20 °С	
	Ступінь флотаційного вилучення торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
0,2	18,0	41,0
0,5	23,0	38,5
0,7	37,0	31,5
0,9	75,0	12,5
1,1	90,0	5,0
1,2	90,0	5,0
1,5	85,0	7,5
1,7	82,0	9,0
2,2	74,9	12,55
2,8	60,5	19,75
3,4	55,0	22,5
4,0	50,0	25,0

10

Як видно із табл. 2, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація торію в очищеній воді (5 мг/л) спостерігаються при введенні 1,1÷1,2 г ФОР на 1 г торію, що містився у воді. У порівнянні з прототипом кількість витраченого ПАР зменшується в 4 рази. При часі флотації більше 15 хв. показники флотації практично не змінювались.

15

Для визначення оптимальної концентрації твердого розчину ФОР в парафіні проводили досліди при однакових умовах: початковій концентрації торію, рН води, витраті ФОР, часі агітації, часі флотації і температурі. Залежність ступеня флотаційного вилучення торію та залишкової концентрації торію від концентрації твердого розчину фосфіноксиду різнорадикального в парафіні наведені в табл. 3.

20

Таблиця 3

Концентрація твердого розчину ФОР в парафіні, %	Початкова концентрація торію 50 мг/л рН води 6÷9 Витрата ФОР 1,1 ÷ 1,2 г/г торію Час агітації 10÷25 хв. Час флотації 10÷15 хв. Температура 18÷20 °С	
	Ступінь флотаційного вилучення торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
3	34,0	33,0
5	37,8	31,1
7	54,5	22,75

Продовження таблиці 3

9	57,0	21,5
10	89,0	5,5
11	90,0	5,0
12	88,0	6,0
13	65,0	17,5
14	29,0	35,5
18	23,0	38,5

Як видно із табл. 3, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація торію в очищеній воді (5 мг/л) спостерігаються при використанні 10÷12 % твердого розчину ФОР в парафіні. При часі флотації більше 15 хв. показники флотації практично не змінювались.

Для визначення оптимального часу агітації (перемішування) проводили досліди при однакових умовах: початковій концентрації торію, рН води, концентрації твердого розчину ФОР, витраті ФОР, часу флотації і температурі. Залежність ступеня флотаційного вилучення торію та залишкової концентрації торію від агітації досліджуваного розчину наведені в табл.4.

Таблиця 4

Час агітації	Початкова концентрація торію 50 мг/л рН води 6÷9 Витрата ФОР 1,1÷1,2 г/г торію Час флотації 10÷15 хв. Температура 18÷20 °С	
	Ступінь флотаційного вилучення торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
0	75	12,5
2	77	11,5
6	81	9,5
10	90	5,0
15	90	5,0
25	91	4,5
40	92	4,0
60	93	3,5

Як видно із табл. 4, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація торію в очищеній воді спостерігаються при перемішуванні (агітації) протягом 10÷25 хв. При часі флотації більше 15 хв. показники флотації практично не змінювались.

Приклад 2

Умови ті ж, що в прикладі 1, за винятком того, що в розчин, який очищався, додавали 1,2÷1,6 г/л Na_2SO_4 або 1,2÷2,4 г/л MgSO_4 . Після 15÷25 хв. перемішування розчин флотували 10÷15 хв., пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря, збирали скребками. Після флотації розчин аналізували на вміст торію і ФОР. Після процесу очистки води ступінь флотаційного вилучення торію дорівнював 99,6 %, залишкова концентрація торію в очищеній воді дорівнювала 0,2 мг/л; присутність ФОР в очищеній воді не виявлена. Для регенерації реагенту з вилученого пінного продукту його заливали гарячим (70÷80 °С) розчином концентрованої сульфатної кислоти об'ємом 20 мл. При цьому парафін плавився і разом з ФОР спливав на поверхню розчину, а торій в концентрованому вигляді залишався у водній фазі об'ємом 20 мл. Після охолодження системи до кімнатної температури твердий розчин ФОР в парафіні механічно видаляли з поверхні. Концентрований розчин торію спрямовували на подальшу переробку для утилізації торію.

Для визначення оптимальної кількості електролітів, при яких досягається максимальна ступінь вилучення торію, проводили досліди при однакових умовах: початковій концентрації торію, рН води, витраті ФОР, часі агітації, часі флотації і температурі. Залежність ступеня

флотаційного вилучення торію та залишкової концентрації торію від кількості введеного Na_2SO_4 наведені в табл.5., а від кількості введеного MgSO_4 наведені у табл. 6.

Таблиця 5

Електроліт (Na_2SO_4), г/л	Вихідна концентрація торію 50 мг/л Витрата ФОР 1,1÷1,2 г/г торію рН води 6÷9 Час агітації 10÷25 хв. Час флотації 10÷15 хв. Температура 18÷20 °C	
	Ступінь флотаційного вилучення (α) торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
0	90,0	5,0
0,4	92,5	3,7
0,8	97,5	1,2
1,2	99,6	0,2
1,6	98,8	0,6
2,0	97,7	1,1
2,4	95,8	2,1
2,8	94,5	2,7
3,2	94,0	3,0

- 5 Як видно із табл. 5, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація спостерігається при додаванні 1,2г/л Na_2SO_4 .

Таблиця 6

Електроліт (MgSO_4), г/л	Вихідна концентрація торію 50 мг/л Витрата ФОР 1,1÷1,2 г/г торію рН води 6÷9 Час агітації 10÷25 хв. Час флотації 10÷15 хв. Температура 18÷20 °C	
	Ступінь флотаційного вилучення (α) торію, %	Залишкова концентрація торію в очищеній воді, мг/л
0	90,0	5,0
0,4	93,0	3,5
0,8	94,0	3,0
1,2	98,8	0,6
1,6	99,0	0,5
2,0	99,2	0,4
2,4	99,4	0,3
2,8	97,5	1,25
3,2	97,0	1,5

- 10 Як видно із табл.6, максимальний ступінь флотаційного вилучення торію і мінімальна залишкова концентрація спостерігається при введенні 2,4 г/л MgSO_4 .

Таким чином, запропонований спосіб у порівнянні з прототипом забезпечує високий ступінь очистки води від торію в широкому інтервалі концентрацій торію у воді, яка очищується (10÷50 мг/л), з одночасним зменшенням витрати реагенту в 4 рази, можливістю регенерації та повторного використання реагенту.

- 15 ФОР і парафін, які використовуються, є доступними речовинами низької вартості. Суттєво і те, що ФОР не знаходився в очищеній воді після флотації, а отриманий пінний продукт легко регенерується.

Спосіб, що пропонується, надається промисловим підприємствам для промислового використання.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очистки води від торію, який полягає в тому, що попередньо у воду, яка містить сполуки торію, вводять реагент, що містить поверхнево-активну речовину (ПАР), потім здійснюють флотацію і збирають пінний продукт зі сполуками торію, винесений на поверхню води бульбашками повітря, який **відрізняється** тим, що як реагент, що містить ПАР, використовують фосфіноксид різнорадикальний у вигляді водної суспензії його 10÷12 % твердого розчину в парафіні в кількості 1,1÷1,2 г фосфіноксиду різнорадикального на 1 г торію, з розширенням діапазону рН води 6÷9 та проведенням флотації у присутності 1,2÷1,6 г/л Na_2SO_4 або 1,2÷2,4 г/л MgSO_4 .

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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