



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **145466** (13) **U**
(51) МПК (2020.01)
C02F 1/00
G21F 9/04 (2006.01)
C02F 9/00
C02F 101/20 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2020 04414	(72) Винахідник(и): Забулонов Юрій Леонідович (UA), Кадошніков Вадим Михайлович (UA), Мельниченко Тетяна Іванівна (UA), Шкапенко Вікторія Вікторівна (UA), Литвиненко Юлія Вікторівна (UA), Кузенко Світлана Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.07.2020	(73) Володілець (володільці): ДЕРЖАВНА УСТАНОВА "ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ", пр. Палладіна, 34-а, м. Київ-142, 03680 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 11.12.2020	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 10.12.2020, Бюл.№ 23	

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ РАДІОНУКЛІДИ І ВАЖКІ МЕТАЛИ, У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І КОМПЛЕКСООУТВОРЮВАЧІВ

(57) Реферат:

Спосіб очищення техногенно забруднених вод, що містять радіонукліди і важкі метали, у присутності поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів включає завантаження суміші техногенно забрудненої рідини і колоїдного розчину з одночасною термообробкою і перемішуванням. При цьому застосовують колоїдний розчин фероціаніду нікелю, який отримують шляхом змішування розбавлених розчинів (з концентрацією не вище 10^{-4} моль/л) жовтої кров'яної солі і нітрату або хлориду нікелю, з наступним осадженням утворених наночастинок нанокристаллами природних смектитів, гідрослюд, палигорськиту або високодисперсного цеоліту з розміром частинок не більше 50 мкм та відділенням твердої фази від рідкої фільтруванням через колонку, заповнену природним цеолітом (фракція 2-5 мм).

UA 145466 U

Корисна модель належить до галузі хімії, екології, зокрема до способів очищення техногенно забруднених вод, що містять важкі метали і радіонукліди, у присутності органічних речовин різної природи (поверхнево-активних речовин, комплексоутворювачів тощо), і може бути використана в технологіях очищення радіоактивно забруднених вод АЕС, на підприємствах

ядерно-паливного циклу, а так само технологічних і стічних вод, які містять важкі метали. Відомо, що для видалення радіоцезію і щонайменше радіостронцію широке застосування знайшла реакція співосадження з фероціанідами перехідних металів (міді, нікелю або заліза), яка реалізується шляхом змішування водних розчинів гексаціаноферату калію (жовта кров'яна сіль) і солей міді, заліза або нікелю із забрудненим розчином [1]. На основі даної реакції розроблено ряд способів, що дозволяють перевести іони цезію та стронцію з водної фази в осад.

Відомий спосіб, в якому для посилення співосаджувальної дії можуть використовуватися одночасно фероціаніди заліза і нікелю [2].

Відомі способи, в яких для посилення вибіркової сорбції цезію використовують фероціаніди, нанесені на поверхню твердого носія. Як такий носій можуть використовуватися волокнисті матеріали на основі целюлози [3], синтетичних волокон [4], а також природних і синтетичних сорбентів. Наприклад, для вилучення цезію з водного розчину застосовується фільтрація його через колонку з фероціанідом нікелю-калію, нанесеним на гранули або волокна мінерального або органічного складу [5].

Недоліком всіх перерахованих вище способів є недостатнє врахування складного фазового складу техногенно забруднених вод, оскільки радіонукліди присутні в розчині частково у вигляді колоїдної фази, а частково - у вигляді молекулярно-роздробленої фази. Використання одного уніфікованого способу для очищення такої системи є малоефективним, потрібне послідовне застосування різних механізмів для переведення полютантів різної природи в тверду фазу.

Для осадження радіонуклідів, присутніх у вигляді колоїдів, доцільно використовувати механізм гетерокоагуляції, а для видалення молекулярно-роздробленої фази раціонально застосовувати механізми сорбції з використанням наносорбентів.

Найближчим до запропонованого є спосіб [6], в процесі виконання якого використовується реакція гетерокоагуляції полікремнієвої кислоти з наночастинками магнетиту. Попередньо в забрудненому розчині синтезується колоїд полікремнієвих кислот, які в процесі синтезу використовують деякі радіонукліди, додатково радіонукліди адсорбуються на поверхні колоїду. Для коагуляції отриманого колоїду полікремнієвих кислот з від'ємним дзета-потенціалом в цьому ж розчині синтезуються наночастинки магнетиту з позитивним дзета-потенціалом. В реакції при синтезі цих частинок іони кобальту ізоморфно заміщають іони заліза (II) і необоротно фіксуються в структурі магнетиту, в результаті гетерокоагуляції полікремнієвих кислот і магнетиту утворюється осад, в який інкорпоровані радіонукліди кобальту, стронцію, міді і, частково, цезію.

Для виконання даного способу у робочу зону реактора, оснащеного пристроєм для термостатування, мішалкою, скляним і хлорсрібним електродами для контролю значення рН, вносили розчин, що містить Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} , і при інтенсивному перемішуванні і нагріванні вносили розраховані кількості силікату натрію і щойно приготованої кремнієвої кислоти. Після утворення колоїду полікремнієвої кислоти останню коагулювали наночастинками магнетиту, який утворювався при внесенні в реакційну суміш розчину солей $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у розрахованій кількості. Після охолодження реакційної суміші рідку й тверду фази розділяли методом фільтрування.

Експериментальні дослідження [7] показали, що з розчину, який містить одночасно цезій (10 мг/л), стронцій (6 мг/л), кобальт (4 мг/л), мідь (5 мг/л), залізо (13000 мг/л), у присутності синтетичного миючого засобу СФ-2, вилучено цезію 62 %, стронцію 94 %, міді 88 %, кобальту і заліза - 99 %.

Істотним недоліком цього методу є недостатньо повне вилучення цезію з досліджуваного розчину, крім того, спосіб трудомісткий у виконанні.

Суть корисної моделі полягає в тому, що для підвищення ступеня вилучення радіонуклідів, особливо цезію, з техногенно забруднених вод і переведення його в тверду фазу пропонується спосіб очищення техногенно забруднених вод, що містять радіонукліди і важкі метали, у присутності поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів, за допомогою наночастинок колоїдного розчину фероціаніду нікелю з подальшим його осадженням нанокристаллами природних смектитів, гідролюд, палигорськіту, а також високодисперсного цеоліту (фракція не більше 50 мкм) з від'ємним зарядом.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі очищення техногенно забруднених вод, що містять радіонукліди і важкі метали, у присутності поверхнево-активних речовин і

комплексоутворювачів, що включає завантаження суміші техногенно забрудненої рідини і колоїдного розчину з одночасною термообробкою і перемішуванням, згідно з корисною моделлю, для підсилення ступеня вилучення радіонуклідів застосовують колоїдний розчин фероціаніду нікелю, який отримують шляхом змішування розбавлених розчинів (з концентрацією не вище 10^{-4} моль/л) жовтої кров'яної солі і нітрату або хлориду нікелю, з наступним осадженням утворених наночастинок нанокристаллами природних смектитів, гідрослюд, палигорськиту або високодисперсного цеоліту з розміром частинок не більше 50 мкм та відділенням твердої фази від рідкої фільтруванням через колонку, заповнену природним цеолітом (фракція 2-5 мм).

У вищенаведених джерелах [1-3] синтез фероціанідів перехідних металів здійснюється з розчинів досить високої концентрації (0,1-0,2 моль/л), внаслідок чого утворюється об'ємний пухкий осад, що складається з досить великих частинок. Підвищення сорбційної активності частинок фероціаніду нікелю може бути досягнуто за рахунок зменшення їх розмірів до розмірів наночастинок. Відомо, що високі сорбційні властивості наночастинок обумовлені не тільки високою поверхнею розділу фаз, але і підвищеною поверхневою енергією наночастинок твердої фази, що пояснюється значною кількістю атомів з "розірваними" зв'язками на поверхні наночастинок [8].

Для синтезу наночастинок фероціанідів вибрано метод утворення нанокластерів, які за певних термодинамічних умов агрегуються з молекул водорозчинного фероціаніду калію внаслідок часткового заміщення іона калію на іон нікелю. Встановлено, що перебіг даного процесу відбувається в сильно розбавлених розчинах (концентрація не вище 10^{-4} моль/л) при інтенсивному перемішуванні і підвищеній температурі, в результаті утворюється кінетично стійкий слабкозабарвлений розчин з опалесценцією (колоїдний розчин).

Для реалізації процесу очищення техногенно забруднених вод отриманий колоїдний розчин фероціаніду нікелю змішують з забрудненим розчином при температурі 50-60 °С і інтенсивному перемішуванні протягом ~ 1 години (для завершення процесу поглинання іона цезію наночастинами), після чого в реакційну суміш додають коагулянт, частинки якого мають від'ємний дзета-потенціал, що забезпечує гетерокоагуляцію наночастинок фероціанідів нікелю-цезію. Як коагулянт пропонується використовувати нанокристали природних смектитів, гідрослюд, палигорськиту, а також високодисперсного цеоліту (фракція не більше 50 мкм). Реакційна суміш інтенсивно перемішується протягом ~ 1 години, після чого фільтрується через колонку, заповнену природним цеолітом (фракція 2-5 мм). В процесі фільтрації, крім розділення твердої і рідкої фаз, відбувається поглинання залишкових кількостей радіонуклідів, важких металів і органічних речовин цеолітом.

Застосування запропонованого способу дозволяє очистити техногенно забруднені води, що містять радіонукліди і важкі метали, у присутності поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів від важких металів і радіонуклідів з ефективністю 98-99 %, а ступінь вилучення цезію становить близько 96 %.

Приклад виконання

У робочу зону (з об'ємом $V=1000$ мл) спеціально сконструйованого реактора, оснащеного пристроєм для термостатування, мішалкою, скляним і хлорсрібним електродами для контролю значення рН, вносять 50 мл розчину азотнокислого нікелю (10^{-4} - 10^{-5} моль/л), після нагрівання розчину до температури 50-60 °С при інтенсивному перемішуванні додають 50 мл розчину жовтої кров'яної солі ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Суміш інтенсивно перемішують при температурі 50-60 °С протягом 30 хвилин, після чого до утвореного колоїду фероціаніду нікелю додають 500 мл розчину, який потребує очищення (рН 9-10), що містить іони цезію, стронцію, кобальту, міді, мангану і заліза у кількості 2,55-10,37 мг/л, у присутності борної кислоти (1,2 г/л), гідроксиду натрію (1,04 г/л), азотної кислоти (0,4 г/л), гідроксиду калію (90 мг/л) і органічних речовин (загальний вміст $\sim 0,4$ г/л), у тому числі поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів. Отриману суміш інтенсивно перемішували 1 годину при температурі 50 °С, після чого до неї додавали 8-10 г бентоніту марки С4Т1К. Суміш перемішували протягом однієї години, після чого суспензію фільтрували через колонку, заповнену природним цеолітом (фракція 2-5 мм). Аналіз рідини після фільтрування показав, що з розчину вилучено цезію і стронцію - 96 %, кобальту - 97 %, міді, мангану (II) і заліза - до 99 %.

Джерела інформації:

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М., Наука, 1971. 320 с.

2. Кулюхин С.А., Коновалова Н.А., Горбачева М.П., Румер И.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. Патент РФ № 2497213, МПК G21F 9/12 (2006.01). Способ извлечения радионуклида ^{60}Co из

жидких радиоактивных отходов АЭС, заявка: № 2012116588/07; заявл. 25.04.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 30.

3. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Епимахов Т.В., Ганюшкин А.Ф. Патент РФ № 2437177, МПК G21F 9/04 (2006.01). Способ переработки маломинерализованных жидких радиоактивных отходов, заявка: № 2010148256/07; заявл. 25.11.2010; опубл. 20.12.2011, Бюл. № 35.

4. Бондарь Ю.В., Кузенко С.В., Александрова Н.В., Коромысличенко Т.И. Новые композитные волокна для селективного извлечения цезия из высокосолевых растворов. Ядерна енергетика та довілля, 2014, № 2 (4). С. 56-61.

5. Ремез В.П. Патент РФ № 2523823, МПК C02F 1/28 (2006.01), G21F 9/12 (2006.01). Способ извлечения радионуклидов цезия из водных растворов; заявка: № 2012127667/05; заявл. 02.07.2012; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21.

6. Забулонов Ю.Л., Кадошников В.М., Литвиненко Ю.В. Патент України на корисну модель № 77123; МПК C02F 1/48 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01). Спосіб очищення вод, забруднених важкими металами, радіонуклідами, у присутності органічних речовин різної природи; заявка № u201209790; заявл. 14.08.2012; опубл. 25.01.2013, Бюл. № 2.

7. Забулонов Ю.Л., Литвиненко Ю.В., Кадошников В.М., Кузенко С.В. Нанокмпозиционные системы как сорбенты техногенно загрязненных вод. Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист, 2011, № 3. С. 77-85.

8. Суздальев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очищення техногенно забруднених вод, що містять радіонукліди і важкі метали, у присутності поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів, що включає завантаження суміші техногенно забрудненої рідини і колоїдного розчину з одночасною термообробкою і перемішуванням, який **відрізняється** тим, що для підсилення ступеня вилучення радіонуклідів застосовують колоїдний розчин фероціаніду нікелю, який отримують шляхом змішування розбавлених розчинів (з концентрацією не вище 10^{-4} моль/л) жовтої кров'яної солі і нітрату або хлориду нікелю, з наступним осадженням утворених наночастинок нанокристаллами природних смектитів, гідроліду, палигорськіту або високодисперсного цеоліту з розміром частинок не більше 50 мкм та відділенням твердої фази від рідкої фільтруванням через колонку, заповнену природним цеолітом (фракція 2-5 мм).