



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК

(11) **146827**

(13) **U**

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 39/14 (2006.01)

C01B 33/32 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2020 05456**

(22) Дата подання заявки: **25.08.2020**

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **25.03.2021**

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **24.03.2021, Бюл.№ 12**

(72) Винахідник(и):

**Ходаковська Тетяна Анатоліївна (UA),
Ковтун Марія Францівна (UA),
Кравченко Микола Володимирович (UA),
Романова Ірина Вікторівна (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ІНСТИТУТ СОРБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ-164,
03164 (UA)**

(54) СПОСІБ ПОКРАЩЕННЯ СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИЛІКАТУ ЦИРКОНІЮ

(57) Реферат:

Спосіб покращення структурно-сорбційних властивостей силікату цирконію, при якому силікат цирконію одержують взаємодією розчинів метасилікату натрію і солі цирконію, а саме карбонатного комплексу цирконію, з утворенням змішаного золю оксигідрату цирконію та кремнієвої кислоти і наступним перетворенням золю в гель. При цьому гель, одержаний змішуванням розчину карбонатного комплексу цирконію та розчину рідкого скла, відмивають розчином гідрокарбонату амонію та висушують за допомогою мікрохвильового випромінювання.

UA 146827 U

UA 146827 U

Корисна модель належить до способів покращення структурно-сорбційних властивостей силікату цирконію, що може бути застосовано для видалення іонів лужних (Cs^+), лужно-земельних (Sr^{2+}) та перехідних (Co^{2+}) металів з водних розчинів.

Відомий метод одержання сорбентів для вилучення з водних розчинів радіонуклідів та важких металів включає використання як основи природних матеріалів, таких як торф, солома або очерет, з нанесеним шаром полімерного матеріалу [1]. Синтез складається з двох стадій - початкової активації природної сировини обробкою розчином лугу та взаємодії одержаного матеріалу протягом 3 годин при температурі 100°C з неводним розчином полімеру (гліциділметакрилат) в ізопропіловому спирті. Після фільтрування матеріал відмивають ізопропанолом та етиловим спиртом та сушать при температурі 70°C . На одержаних сорбентах досягнуто 99,2-99,6 % видалення радіонуклідів та іонів важких металів. Перевагою заявленого методу є використання природної сировини, недоліком є застосування дорогих реактивів.

Відомий також спосіб вилучення іонів важких металів з водних розчинів модифікованими полімерними сорбентами на основі целюлози [2], в якому модифікування сорбентів проводять нанесенням на них фталоціаніну міді, з подальшою ультразвуковою обробкою (частота 22-44 кГц) одержаного матеріалу при температурі $90-95^\circ\text{C}$ протягом 30-60 хв. у водному розчині, наступною стадією є обробка розчином полівінілпіролідона, далі матеріал сушать при температурі 70°C . Технічним результатом є підвищення ступеню видалення важких металів до 82 % при концентрації 1.5 ммоль/г. Недоліком є невисокий ступінь видалення важких металів.

Наступний винахід стосується використання мікрохвильової енергії при синтезі каталізаторів та сорбентів на основі оксиду цирконію [3]. Спершу осаджують гідроксид цирконію, потім проводять його висушування та пропалювання разом з використанням мікрохвильового випромінювання у діапазоні 500-20000 МГц протягом 5-60 хв. (потужність 3,0-50,0 кВт). Використання мікрохвильового випромінювання значно зменшило агрегацію частинок і дозволило збільшити питомою поверхнею зразків до $300\text{ м}^2/\text{г}$. Недоліком заявленого способу є відсутність прикладів практичного застосування одержаних матеріалів.

В наступній заявці також використовували мікрохвильове випромінювання для синтезу композитних органо-неорганічних матеріалів [4]. Готується суміш, що містить полі-N-вініламід тетраетоксисилан, основний каталізатор та органічний розчинник, одержану суміш піддають мікрохвильовій обробці до моменту випарювання розчинника і утворення полімерного гідрогелю. Недоліком представленої заявки є використання дорогих реагентів та відсутність даних щодо практичного використання таких матеріалів.

Прикладом застосування методу виморожування на одній зі стадій синтезу сорбентів для видалення літію з водних розчинів є заявка [5]. Першою стадією методу є змішування розчинів солей цирконію та ніобію з розчином лугу з утворенням гідратованого змішаного оксиду. Процес грануляції оксиду проводять виморожуванням гідрогелю з подальшим висушуванням при температурі 120°C протягом 2 годин. Найбільше значення сорбційної ємності у процесі видалення літію з водних розчинів склало 2,6 мг/г або 0,37 ммоль/г. На жаль, у заявці відсутнє порівняння властивостей одержаних матеріалів з матеріалами, для синтезу яких не застосовували процес виморожування.

Описано також спосіб одержання сорбенту для вилучення іонів перехідних металів з розчинів, що включає взаємодію силікагелю і зшивального агенту (було використано полігексаметиленгуанідин) з наступною обробкою отриманого модифікованого силікагелю комплексоутворюючим агентом (ЕДТА) [6]. Оцінку сорбційних властивостей одержаних зразків нового сорбенту проводили, визначаючи його ємність та коефіцієнт розподілу при вилученні іонів перехідних металів: міді (II), нікелю (II), цинку (II), свинцю (II) і кобальту (II) з водних розчинів у широкому інтервалі концентрацій (10^{-2} - 10^{-5}M) в оптимальних умовах процесу сорбції. Максимальні значення сорбційної ємності (А, ммоль/г) та коефіцієнт розподілу (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) при сорбції іонів Co(II) склали на одержаному сорбенті 0.037 ммоль/г та $1200\text{ см}^3/\text{г}$, відповідно. Недоліком заявки є використання дорогих реагентів для модифікування силікагелю.

Найбільш близьким аналогом за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб одержання високопоруватих сферично гранульованих цирконій силікатів [7]. Розчин карбонатного комплексу цирконію готують поступовим додаванням 1-3 М ZrOCl при перемішуванні до 2-5 М K_2CO_3 , при цьому рН повинно бути 11-12. Розчин метасилікату натрію готують розведенням розчину рідкого скла дистильованою водою до концентрації SiO_2 2,6-3,6 М, густиною 1,15-1,23 $\text{см}^3/\text{г}$. Синтез проводять при температурі 20°C . Розчин карбонатного комплексу цирконію зі швидкістю 164 мл/хв та розчин метасилікату натрію зі швидкістю 100 мл/хв подають на змішувач, в якому відбувається утворення золю. Струмінь золю направляють у колону, заповнену двома шарами рідин. Верхній шар являє собою ундекан, а нижній - проточну водопровідну воду. За час проходження шару ундекану сферичні краплі золю

перетворюються в гранули гелю, який відмивають дистильованою водою і висушують на повітрі добу при кімнатній температурі або 3 години при температурі 100 °С. Одержано основні характеристики поруватої структури та коефіцієнт розподілу між розчином та сорбентом (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) при вилученні іонів цезію та стронцію. Недоліком заявки є те, що одержані таким методом

5 силікати цирконію мають високі значення питомої поверхні (483 $\text{м}^2/\text{г}$) при тих співвідношеннях Zr/Si , при яких значення K_d по цезію та стронцію не високі - 543 та 9016 $\text{см}^3/\text{г}$, відповідно. Адсорбцію іонів кобальту не вивчали.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є розробка простої технічної реалізації і економічно ефективного способу покращення структурно-сорбційних властивостей

10 сферично гранульованих силікатів цирконію, а саме - підвищення питомої поверхні та ступеню вилучення іонів лужних, лужноземельних та перехідних металів з водних розчинів.

Задачею корисної моделі є застосування нового способу обробки гелю силікату цирконію, одержаного змішуванням розчинів метасилікату натрію і солі цирконію, який дозволяє значно покращити порувату структуру одержаного сферично гранульованого сорбенту та, в залежності

15 від методу обробки, підвищити ступінь вилучення іонів цезію, стронцію та кобальту з водних розчинів. Поставлена задача вирішена завдяки застосуванню методів виморожування, заміні стадії відмивання водою відмиванням розчином етилового спирту або гідрокарбонату амонію, а також мікрохвильовою обробкою, яка замінює тривалу стадію висушування сорбенту.

Суть корисної моделі: поставлена задача вирішується тим, що в способі покращення структурно-сорбційних властивостей силікату цирконію, який одержують взаємодією розчинів метасилікату натрію і солі цирконію, а саме карбонатного комплексу цирконію, з утворенням

20 змішаного золю оксигідрату цирконію та кремнієвої кислоти і наступним перетворенням золю в гель, згідно з корисною моделлю, для одержання матеріалів з найбільшим середнім радіусом пор та високим ступенем видалення іонів стронцію та кобальту гель, одержаний змішуванням розчину карбонатного комплексу цирконію та розчину рідкого скла, відмивають розчином

25 гідрокарбонату амонію та висушують за допомогою мікрохвильового випромінювання.

Характеристики поруватої структури (питома поверхня S_n , $\text{м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор V_3 , $\text{м}^3/\text{г}$ та середній радіус пор R_c , нм) визначено методом низькотемпературної адсорбції азоту з математичною обробкою даних за методами БЕТ, БДГ та ТФГ. Сорбційні властивості

30 одержаних матеріалів вивчалися на прикладі іонів цезію (I), стронцію (II) і кобальту (II) в інтервалі концентрацій (10^{-3} - 10^{-4} моль/ см^3) з використанням методу атомно-абсорбційного аналізу. Визначали ємність зразків (A , ммоль/ г), ступінь вилучення (B , %) та коефіцієнт розподілу іонів кожного з металів між розчином та сорбентом (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$). Нижче наведено необмежуючі приклади, які ілюструють можливість здійснення представленого способу.

35 Приклад 1 (найближчий аналог).

До 2М розчину ZrOCl_2 поступово при перемішуванні додають 5М розчин K_2CO_3 (утворення карбонатного комплексу). Розчин метасилікату натрію готують розведенням розчину рідкого скла дистильованою водою до концентрації Na_2SiO_3 3.3 М ($\text{Zr}/\text{Si}=0,6$). Розчин карбонатного

40 комплексу цирконію зі швидкістю 164 мл/хв та розчин метасилікату натрію зі швидкістю 100 мл/хв подають на змішувач, в якому відбувається утворення золю. Струмінь золю диспергують у колону, заповнену шарами ундекану та води. Одержаний золь відмивають дистильованою водою до рН промивних вод $\sim 7-8$ (далі гель), фільтрують і сушать у сушильній шафі при температурі 100 °С протягом 3 годин. Структурні (питома поверхня S_n , $\text{м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор V_3 , $\text{м}^3/\text{г}$ та середній радіус пор R_c , нм) і сорбційні (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) характеристики одержаного

45 матеріалу наведено в таблиці. Розподіл пор за радіусами, одержаний обробкою ізотерм за методом ТФГ наведено на рисунку (1).

Приклад 2.

Синтез цирконійсилікату проводять аналогічно прикладу 1, за виключенням того, що гель піддають заморозці у морозильній камері холодильника до моменту утворення криги (~ 5 год.).

50 Відокремлюють воду, яка утворилась після розморожування, та висушують сорбент у сушильній шафі при температурі 100 °С протягом 3 годин. Структурно-сорбційні характеристики одержаного матеріалу наведено в таблиці.

Приклад 3.

Синтез цирконійсилікату проводять аналогічно прикладу 1, за винятком того, що замість

55 води на стадії відмивання використовують етиловий спирт, яким гель відмивають декілька разів, відокремлюють гранули за допомогою сита і висушують в сушильній шафі при температурі 100 °С протягом 3 годин. Структурно-сорбційні характеристики матеріалу наведено в таблиці.

Приклад 4.

Синтез цирконійсилікатного поруватого матеріалу ведуть аналогічно прикладу 3 за винятком

60 того, що гель після декантації етиловим спиртом піддають мікрохвильовій обробці (2 хв 1 кВт),

виключаючи стадію висушування зразка на повітрі або в сушильній шафі. Структурно-сорбційні характеристики матеріалу наведено в таблиці. Розподіл пор за радіусами, одержаний обробкою ізотерм за методом ТФГ наведено на рисунку (2).

Приклад 5.

- 5 Синтез цирконійсилікатного поруватого матеріалу ведуть аналогічно прикладу 4 за винятком того, що замість етилового спирту використовують розчин NH_4HCO_3 (концентрації 3,2 моль/л), яким проводять декілька разів відмивання гелю, потім матеріал піддають мікрохвильовій обробці (2 хв 1 кВт). Структурно-сорбційні характеристики матеріалу наведені в таблиці.

Таблиця

Структурно-сорбційні характеристики одержаних зразків силікату цирконію.

№ прикладу	1	2	3	4	5
S_n , м ² /г	353	348	421	462	424
V_3 , м ³ /г	0,24	0,22	0,27	0,32	0,32
R_c , нм	1,4	1,3	1,3	1,4	2,3
K_d (Cs ⁺)	4451	5514	17982	9800	5860
K_d (Cr ²⁺)	81071	2825	5360	5360	375448
K_d (Co ²⁺)	970	2262	2855	3176	37961

10

Експериментально встановлено, що для успішного вилучення цезію найкращим є зразок у прикладі 3 з максимальним 98,9 % ступенем видалення і сорбційною ємністю, що склала 0,037 ммоль/г. Для вилучення іонів стронцію найкращим виявився зразок, синтезований за методом, наведеним у прикладі 5 - $B=99,9\%$ та $A=0,34$ ммоль/г. Цей же зразок має найбільшу сорбційну

15

ємність при вилученні іонів кобальту - 0,23 ммоль/л та 98,7 % вилучення. Найбільша питома

поверхня та об'єм пор одержані при обробці гідрогелю етиловим спиртом та мікрохвильовою обробкою (приклад 4).

Джерела інформації:

1. Патент EP № 2 742 996 A1, Int. cl. B01J 20/24, B01J 20/32, B01J 20/2, C02F 1/28, опублік.

20

18.06.2014.

2. Патент РФ № 2 608 029 C1, М. кл. B01J 20/32, опублік. 12.01.2017.

3. Патент РФ № 2 404 125 C2, М. кл. C01G 25/02, B82B 1/00, опублік. 10.05.2010.

4. Патент РФ № 2 715 198 C1, М. кл. C08J 3/28, C08J 3/075, C08L 39/00, C08K 3/34, C08J 9/14, опублік. 25.02.2020.

25

5. Патент US № 9 012 357 B2, Int. cl. B01J 20/00, B3B 5/00, B01J 20/04, B01J 20/4, опублік. 21.04.2015.

6. Патент UA № 51520 U, М. кл. B01J 20/10, B01J 45/00; опублік. 26.07.2010.

7. Патент UA № 105999 U, М. кл. B01J 20/02, B01J 20/06, B01J 20/30, B01J 39/14, C01B 33/32, опублік. 11.04.2016.

30

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб покращення структурно-сорбційних властивостей силікату цирконію, який одержують взаємодією розчинів метасилікату натрію і солі цирконію, а саме карбонатного комплексу цирконію, з утворенням змішаного золю оксигідрату цирконію та кремнієвої кислоти і наступним перетворенням золю в гель, який **відрізняється** тим, що для одержання матеріалів з найбільшим середнім радіусом пор та високим ступенем видалення іонів стронцію та кобальту

35

гель, одержаний змішуванням розчину карбонатного комплексу цирконію та розчину рідкого скла, відмивають розчином гідрокарбонату амонію та висушують за допомогою мікрохвильового випромінювання.

40

