



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/02 (2020.02); B01J 20/3204 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019122021, 12.07.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.07.2019Дата регистрации:  
08.04.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.07.2019

(43) Дата публикации заявки: 12.01.2021 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 08.04.2021 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.  
Мира, 19, ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина"

(72) Автор(ы):

Воронина Анна Владимировна (RU),  
Ноговицына Елена Викторовна (RU),  
Семенищев Владимир Сергеевич (RU),  
Блинова Марина Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2113024 C1, 10.06.1998. RU  
2320406 C2, 27.03.2008. RU 2345833 C1,  
10.02.2009. UA 14865 C2, 16.04.2001. JP  
2013023390 A, 04.02.2013.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФЕРРОЦИАНИДНОГО СОРБЕНТА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению неорганических сорбентов на носителе, которые могут быть эффективно использованы для очистки природных вод и технологических растворов, жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия, стронция, урана и плутония, для совместной иммобилизации радионуклидов цезия и стронция, реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв с целью их введения в сельскохозяйственное использование, радиохимического анализа. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента включает обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, полученную систему обрабатывают водным раствором соли

гексацианоферрата калия, промывают водой и сушат. В качестве носителя используют гидратированный диоксид титана-циркония, клиноптилолит или кварц-глауконитовый концентрат. Носитель перед обработкой водным раствором соли сульфата никеля предварительно переводят и водородно-натриевую форму последовательной обработкой сначала раствором соляной кислоты, затем раствором гидроксида натрия до pH 6-7. Обеспечивается увеличение сорбционной емкости неорганического ферроцианидного сорбента и его комплексности за счет возможности поглощения радионуклидов цезия, стронция, урана, плутония. 3 н.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

**B01J 20/02** (2020.02); **B01J 20/3204** (2020.02)(21)(22) Application: **2019122021, 12.07.2019**(24) Effective date for property rights:  
**12.07.2019**Registration date:  
**08.04.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **12.07.2019**(43) Application published: **12.01.2021 Bull. № 2**(45) Date of publication: **08.04.2021 Bull. № 10**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.  
Mira, 19, FGAOU VO "UrFU imeni pervogo  
Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"**

(72) Inventor(s):

**Voronina Anna Vladimirovna (RU),  
Nogovitsyna Elena Viktorovna (RU),  
Semenishchev Vladimir Sergeevich (RU),  
Blinova Marina Olegovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING INORGANIC FERROCYANIDE SORBENT (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of inorganic sorbents on a carrier, which can be effectively used for purification of natural water and process solutions, liquid radioactive wastes from cesium, strontium, uranium and plutonium radionuclides, for combined immobilisation of cesium and strontium radionuclides, rehabilitation of radioactive contaminated soils for their introduction into agricultural use, radiochemical analysis. Method of producing inorganic ferrocyanide sorbent includes treatment of support with aqueous solution of nickel sulphate salt, obtained system is treated with aqueous solution of potassium

hexacyanoferrate salt, washed with water and dried. Carrier used is hydrated titanium dioxide-zirconium, clinoptilolite or quartz-glaucanite concentrate. Carrier before treatment with aqueous solution of nickel sulphate is first converted and hydrogen-sodium form by successive treatment first with solution of hydrochloric acid, then with sodium hydroxide solution to pH 6–7.

EFFECT: higher sorption capacity of inorganic ferrocyanide sorbent and its complexity due to possible absorption of radionuclides of cesium, strontium, uranium and plutonium.

3 cl, 2 tbl, 2 ex

Изобретение относится к получению неорганических сорбентов на носителе, а именно ферроцианидных сорбентов на основе гидратированных оксидов (титана-циркония), алюмосиликатов (кварц-глауконитовый концентрат, клиноптилолит) которые могут быть эффективно использованы для очистки природных вод и технологических  
5 растворов, жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия, стронция, урана и плутония, для совместной иммобилизации радионуклидов цезия и стронция, реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв с целью их введения в сельскохозяйственное использование, радиохимического анализа.

В литературе описаны способы получения ферроцианидных сорбентов на основе  
10 органических носителей (ионообменные смолы, полиакрилонитрил, целлюлоза, активированные угли, углеродные волокна) и неорганических (силикагель, цеолиты, гидроксид циркония).

Известен способ получения сорбентов на основе целлюлозных носителей – волокнистой или гранулированной целлюлозы, содержащих труднорастворимые  
15 гексацианоферраты металлов (пат. РФ №2111050, опубл. 20.05.1998).

Для получения сорбента носитель предварительно обрабатывают разбавленными растворами гидроксида натрия (0,5-2%), хлористоводородной кислоты (2-3%) и хлорида аммония (1-3%), после чего промывают дистиллированной водой и сушат. При  
20 обработке целлюлозного носителя растворами гидроксида натрия и хлористоводородной кислоты из структуры носителя удаляются щелоче- и кислоторастворимые компоненты и происходит увеличение размера пор носителя. Последующая промывка целлюлозного носителя раствором хлорида аммония обеспечивает эффективное вытеснение из целлюлозы ионов цезия ионами аммония благодаря близости размеров этих ионов. Затем подготовленный целлюлозный носитель, не содержащий радионуклидов цезия,  
25 обрабатывают сначала 10-20%-ным раствором гексацианоферрата щелочного металла, затем 3-5%-ным раствором соли переходного металла, образующего труднорастворимые гексацианоферраты. В качестве соли переходного металла берут хлорид или сульфат железа, сульфат меди или хрома, или нитрат никеля.

Полученный ферроцианидный сорбент обладает повышенной стойкостью и  
30 сорбционной активностью.

Недостатком сорбентов, получаемых по данному способу, является их низкая сорбционная ёмкость и невысокая эффективность при использовании в высокосолевых растворах (растворах с высокой ионной силой), которые образуются при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО). У носителя - волокнистой или гранулированной  
35 целлюлозы ограниченное количество ионообменных групп (карбоксильных, карбонильных, фенольных и др.), что определяет количество прививаемой к носителю ферроцианидной фазы.

Известен способ получения сорбента на основе углеродных носителей (пат. РФ 2345833 опубл. 10.02.2009). В качестве носителей использованы: активированный  
40 нетканый материал (АНМ), активированные материалы из хлопчатобумажных волокон, из ацетилцеллюлозных волокон, из полиакрилонитрильных волокон (ПАН), активированные угли. Согласно способу, носитель предварительно обрабатывают раствором гидроксида натрия, затем раствором хлористоводородной или азотной кислоты, после каждой обработки промывают дистиллированной водой и сушат.  
45 Подготовленный носитель сначала обрабатывают раствором соли переходного металла органической кислоты, после чего прокалывают в инертной атмосфере в интервале температур 190-600°C, далее прокаленный активированный углеродный материал обрабатывают кислым раствором ферроцианида калия, затем отмывают водой.

Полученный ферроцианидный сорбент дополнительно подвергают термообработке при температуре 120-150°C. Полученные ферроцианидные сорбенты обладают более высокой концентрацией микрокристаллической фазы, не зависящей от количества ионообменных групп углеродного носителя и от типа носителя, и более высокими сорбционными свойствами.

Перечисленные активированные углеродные материалы обладают высокоразвитой и легкодоступной для сорбируемых ионов поверхностью, что позволяет при нанесении на такую поверхность ферроцианидов переходных металлов получать сорбенты, которые обладают высокими кинетическими характеристиками. Кинетические характеристики таких материалов многократно превосходят гранулированные сорбенты за счет отсутствия диффузии ионов (радионуклидов цезия) внутрь зерна сорбента.

Общим недостатком ферроцианидных сорбентов на основе органических носителей является невозможность их использования для дезактивации растворов высокого уровня активности, а также использование для работы в сильных радиационных полях в условиях длительной эксплуатации. Высокие дозовые нагрузки на сорбент приводят к деструкции органического носителя и сокращению срока его эксплуатации.

Для работы в условиях высоких удельных активностей, а также растворов сложного солевого состава более предпочтительны ферроцианидные сорбенты на основе неорганических носителей, обладающих более высокой химической, радиационной стойкостью, более высокой сорбционной ёмкостью.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению является способ получения неорганического сферогранулированного композиционного сорбента на основе гидроксида циркония (пат. РФ №2113024, опубл. 10.06.1998), где, согласно изобретению, носитель в виде гель-сферы гидроксида циркония, обрабатывают водным раствором соли переходного металла (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), затем полученную систему обрабатывают водным раствором соли гексацианоферрата щелочного металла Li, Na, K и/или аммония, промывают водой и сушат при температуре 100-150 °C. Способ не требует проведения многократных попеременных операций по обработке неорганической основы, как в случае с органическими носителями. Полученный сорбент обладает высокой селективностью по отношению к радионуклидам Cs.

К недостаткам способа можно отнести недостаточно высокую сорбционную емкость получаемого сорбента по отношению к цезию и его невозможность поглощать другие радионуклиды, такие как стронций, уран, плутоний. Гидроксид циркония является пористым телом, первичные глобулы которого имеют слоистое строение. В порах гидроксида циркония расположены кристаллы ферроцианида никеля-калия. Цезий поглощается только кристаллической ферроцианидной фазой. Высокое содержание и кристалличность ферроцианидной фазы обуславливают плохую доступность сорбционных центров, что уменьшает емкость сорбента, в сорбции не участвует носитель, а сорбционно-активная фаза ферроцианида проявляет специфичность только к радионуклидам цезия.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая возможность получения неорганического ферроцианидного сорбента с более лучшими эксплуатационными характеристиками.

При этом, техническим результатом заявляемого изобретения является, увеличение сорбционной емкости неорганического ферроцианидного сорбента и его комплексности за счет возможности поглощения радионуклидов цезия, стронция, урана, плутония, обусловленных оптимизацией содержания ферроцианидной фазы путём предварительной

подготовки носителей, приводящей к повышению развитости порового пространства ферроцианидной фазы, увеличения доступности сорбционных центров и повышения их специфичности, участия носителя в поглощении радионуклидов, реализации не только сорбционного, но и осадительного механизма поглощения радионуклидов.

5 Заявляемый технический результат достигается тем, что способ получения неорганического ферроцианидного сорбента, согласно изобретению, включает обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, далее полученную систему обрабатывают водным раствором соли гексацианоферрата калия, промывают водой и сушат, отличающийся тем, что в качестве носителя используют гидратированный  
10 диоксид титана-циркония или клиноптилолит или кварц-глауконитовый концентрат, которые перед обработкой водным раствором соли сульфата никеля предварительно переводят водородно-натриевую форму последовательной обработкой сначала раствором 1 М соляной кислоты (для клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата) и раствором 0,1 М соляной кислоты (для гидратированного диоксида  
15 титана-циркония), затем раствором гидроксида натрия до  $pH=6-7$ .

Выбор носителей для поверхностного модифицирования обусловлен наличием у них собственных функциональных групп способных сорбировать радионуклиды. Свойства получаемых сорбентов будут определяться, таким образом, свойствами носителя и прививаемой сорбционно-активной фазой ферроцианида. Это, в свою очередь, приведёт  
20 к получению полифункциональных сорбентов способных сорбировать не только радионуклиды цезия, но и дополнительно радионуклиды стронция, урана, плутония.

Перевод в водородно-натриевую форму (часть сорбционных центров в натриевой форме, часть в водородной форме) влияет на последующие стадии модифицирования и механизм формирования ферроцианидной фазы. Получение водородно-натриевой  
25 формы носителя позволяет поменять химическую природу поверхности, для того чтобы обеспечить направленность привития новой сорбционно-активной фазы ферроцианида (место привития). Никель поглощается не всеми сорбционными центрами, а только в обмен на водород, это позволяет ферроцианидную фазу формировать локально на поверхности и в поровом пространстве, не допуская полного зарастания слоя носителя,  
30 что влияет как на полифункциональность сорбента, так и на увеличение его сорбционной емкости вследствие доступности для сорбции всего порового пространства сорбента. Превышение выбранной концентрации соляной кислоты будет приводить к химическому растворению соответствующих типов носителей, недостаток к неполному протонированию (перевод в водородную форму) активных групп носителей. Выбранный  
35 интервал  $pH$  наиболее оптимален для замены ионов водорода в части активных группах носителя на ионы натрия. Превышение данного показателя будет приводить к уменьшению водородных функциональных групп, что приведет, в дальнейшем, к уменьшению сорбционно-активной фазы ферроцианида, уменьшение данного показателя будет приводить к большой поверхностной концентрации водородных функциональных  
40 групп т.е. к зарастанию слоя носителя сорбционно-активной фазой ферроцианида.

Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Пример.1. Расчетные навески носителя (клиноптилолит, кварц-глауконитовый концентрат, гидратированный диоксид титана-циркония) обработали равными порциями соляной кислоты. Полученные носители разделили на три равных части и каждую часть  
45 обработали раствором гидроксида натрия до различных значений  $pH$ . Далее, подготовленные носители обработали раствором сульфата никеля. После данной операции носители обработали раствором гексацианоферрата калия, промыли водой и просушили.

Для оценки сорбционных свойств, полученные партии неорганических ферроцианидных сорбентов приводили в контакт с растворами, содержащими цезий. По результатам анализа рассчитывали коэффициенты распределения цезия и статическую обменную ёмкость СОЕ (таблица 1). Для образца, полученного по заявленному способу, и прототипа определяли коэффициенты распределения цезия, стронция, урана, плутония при их совместном присутствии в растворе (таблица 2).

Таблица 1.

10	Тип носителя	Концентрация соляной кислоты, М	рН после обработки гидроксидом натрия	Коэффициент распределения Cs, мл/г	COE, мг/г
15	Клиноптилолит	0,1	3	3,0·10 <sup>3</sup>	200
			6	7,9·10 <sup>3</sup>	211
			9	2,1·10 <sup>2</sup>	60
		1	3	5,2·10 <sup>4</sup>	220
			6	1,2·10 <sup>6</sup>	500
			9	4,1·10 <sup>2</sup>	75
		2	3	1,2·10 <sup>4</sup>	200
			6	6,4·10 <sup>4</sup>	360
			9	9,1·10 <sup>2</sup>	80
20	Кварц-глауконитовый концентрат	0,1	3	1,0·10 <sup>3</sup>	97
			6	7,9·10 <sup>3</sup>	175
			9	3,9·10 <sup>4</sup>	123
		1	3	4,0·10 <sup>3</sup>	114
			6	1,0·10 <sup>5</sup>	220
			9	3,0·10 <sup>4</sup>	131
		2	3	1,0·10 <sup>2</sup>	37
			6	1,5·10 <sup>2</sup>	40
			9	3,0·10 <sup>2</sup>	43
30	Гидратированный диоксид титана-циркония	0,01	3	8,4·10 <sup>3</sup>	60
			6	1,0·10 <sup>4</sup>	100
			9	1,1·10 <sup>2</sup>	38
		0,1	3	1,0·10 <sup>5</sup>	63
			6	3,9·10 <sup>5</sup>	270
			9	3,9·10 <sup>3</sup>	45
		1	3	2,4·10 <sup>3</sup>	23
			6	3,2·10 <sup>3</sup>	30
			9	1,2·10 <sup>2</sup>	21
40	Прототип			1,0·10 <sup>4</sup>	63

Пример 2. Расчетные навески носителя (клиноптилолит, кварц-глауконитовый концентрат, гидратированный диоксид титана-циркония) обработали соляной кислоты 1 М соляной кислоты (для клиноптилолита и кварц-глауконитового концентрата) и раствором 0,1 М соляной кислоты (для гидратированного диоксида титана-циркония). Полученные носители обработали раствором гидроксида натрия до рН=6. Далее, подготовленные носители обработали раствором сульфата никеля. После данной операции носители обработали раствором гексацианоферрата калия, промыли водой и просушили. Для образцов, полученных по заявленному способу, и прототипа

определяли коэффициенты распределения цезия, стронция, урана, плутония при их совместном присутствии в растворе.

Таблица 2.

Тип носителя	Коэффициент распределения, мл/г			
	Cs	Sr	U	Pu
Клиноптилолит	$1,8 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^4$
Кварц-глауконитовый концентрат	$1,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^4$
Гидратированный диоксид титана-циркония	$9,2 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^4$
Прототип	$6,4 \cdot 10^3$	0	0	0

Представленные в таблицах 1-2 результаты показывают, что сорбенты, полученные по заявляемому способу, обладают более высокими, по сравнению с прототипом, сорбционными характеристиками по отношению к ионам цезия, а также поглощают стронций, уран, плутоний.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента, включающий обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, полученную систему обрабатывают водным раствором соли гексацианоферрата калия, промывают водой и сушат, отличающийся тем, что в качестве носителя используют гидратированный диоксид титана-циркония, который перед обработкой водным раствором соли сульфата никеля предварительно переводят в водородно-натриевую форму последовательной обработкой сначала раствором 0,1 М соляной кислоты, затем раствором гидроксида натрия до pH 6-7.

2. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента, включающий обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, полученную систему обрабатывают водным раствором соли гексацианоферрата калия, промывают водой и сушат, отличающийся тем, что в качестве носителя используют клиноптилолит, который перед обработкой водным раствором соли сульфата никеля предварительно переводят в водородно-натриевую форму последовательной обработкой сначала раствором 1 М соляной кислоты, затем раствором гидроксида натрия до pH 6-7.

3. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента, включающий обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, полученную систему обрабатывают водным раствором соли гексацианоферрата калия, промывают водой и сушат, отличающийся тем, что в качестве носителя используют кварц-глауконитовый концентрат, который перед обработкой водным раствором соли сульфата никеля предварительно переводят в водородно-натриевую форму последовательной обработкой сначала раствором 1 М соляной кислоты, затем раствором гидроксида натрия до pH 6-7.