



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/02 (2024.08); B01J 20/22 (2024.08); B01J 20/32 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023128544, 03.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.11.2023Дата регистрации:
14.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.11.2023

(45) Опубликовано: 14.10.2024 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

299053, г.Севастополь, ул. Университетская,
33, ФГАОУ ВО СГУ, Боечко Иван Алексеевич

(72) Автор(ы):

Бежин Николай Алексеевич (RU),
Шибецкая Юлия Геннадиевна (RU),
Разина Виктория Алексеевна (RU),
Евстигнеев Максим Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Севастопольский
государственный университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2014/0194665 A1, 10.07.2014.WO9910278 A1, 04.03.1999. Шибецкая Ю.Г. и
др. Акриловое волокно на основе гидроксида
железа (+3): Методы получения, свойства,
применение в океанологических
исследованиях. X Российская конференция с
международным участием "Радиохимия-2022".
Сборник тезисов, Санкт-Петербург, 2022, 544
с.с. 187, с. 213. Ремез В.П. и (см. прод.)

(54) Способ получения волокнистых сорбентов для извлечения цезия

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения сорбционных материалов для извлечения ионов цезия. Способ получения сорбента на основе полиакрилонитрильного волокна и ферроцианида переходного металла, предусматривающий подготовку полиакрилонитрильного волокна. Подготовка полиакрилонитрильного волокна включает его обработку раствором гидроксида натрия, промывку, пропитку раствором хлорида железа III, с последующим осаждением гидроксида железа III аммиаком, или его обработку раствором перманганата калия, с последующими промывкой подготовленного волокна и сушкой до постоянной массы. С дальнейшей обработкой подготовленного полиакрилонитрильного волокна при перемешивании слабокислым раствором

ферроцианида калия, обработкой раствором соли переходного металла и сушкой полученного сорбента до постоянной массы. Изобретение обеспечивает более полное извлечение ¹³⁷Cs в статических и динамических условиях с получением высоких коэффициентов распределения и высокой обменной емкости благодаря развитой удельной поверхности полиакрилонитрильного волокна, образованию в процессе предварительной подготовки полиакрилонитрильного волокна дополнительных ионообменных групп (карбоксильных, карбонильных и др.), что увеличивает количество прививаемого к носителю ферроцианида, и отсутствию гидродинамического сопротивления. 5 ил., 2 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):

др. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа. Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, N 5, с. 627-632. Ремез В.П. и др. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ, Сорбционные и хроматографические процессы, 2009, Т. 9, N 5, с.739-744. RU 2746194 C2, 08.04.2021. RU 2430777 C1, 10.10.2011. RU 2320406 C2, 27.03.2008. RU 2618705 C2, 11.05.2017. RU 2111050 C1, 20.05.1998. RU 2345833 C1, 10.02.2009. EA 1349 B1, 26.02.2001.

R U 2 8 2 8 6 0 8 C 1

R U 2 8 2 8 6 0 8 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B01J 20/02 (2024.08); B01J 20/22 (2024.08); B01J 20/32 (2024.08)

(21)(22) Application: **2023128544, 03.11.2023**

(24) Effective date for property rights:
03.11.2023

Registration date:
14.10.2024

Priority:

(22) Date of filing: **03.11.2023**

(45) Date of publication: **14.10.2024 Bull. № 29**

Mail address:

**299053, g.Sevastopol, ul. Universitetskaya, 33,
FGAOU VO SGU, Boenko Ivan Alekseevich**

(72) Inventor(s):

**Bezhin Nikolai Alekseevich (RU),
Shibetskaia Iuliia Gennadiievna (RU),
Razina Viktoriia Alekseevna (RU),
Evstigneev Maksim Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Sevastopolskii gosudarstvennyi
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING FIBROUS SORBENTS FOR EXTRACTING CESIUM**

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to production of sorption materials for extraction of cesium ions. Method of producing sorbent based on polyacrylonitrile fiber and transition metal ferrocyanide, involving preparation of polyacrylonitrile fiber. Preparation of polyacrylonitrile fiber includes its treatment with sodium hydroxide solution, washing, impregnation with iron III chloride solution, followed by precipitation of iron hydroxide III with ammonia, or treatment thereof with a potassium permanganate solution, followed by washing the prepared fiber and drying to constant weight. With further processing of prepared polyacrylonitrile fiber while stirring with weakly acidic

solution of potassium ferrocyanide, by treatment with a solution of a transition metal salt and drying the obtained sorbent to constant weight.

EFFECT: invention provides more complete extraction of ¹³⁷Cs in static and dynamic conditions with obtaining high distribution coefficients and high exchange capacity due to developed specific surface area of polyacrylonitrile fiber, formation of additional ion-exchange groups (carboxyl, carbonyl, et cetera) during preliminary preparation of polyacrylonitrile fiber, which increases the amount of ferrocyanide grafted to the carrier, and the absence of hydrodynamic resistance.

1 cl, 5 dwg, 2 tbl, 4 ex

RU 2 828 608 C1

RU 2 828 608 C1

Изобретение относится к области получения сорбционных материалов для извлечения ионов цезия. Может применяться для селективного извлечения ^{137}Cs из технологических растворов (жидких радиоактивных отходов; растворов отработавшего ядерного топлива; морской воды, содержащей радиоактивные отходы; сточных вод), а также из природных вод (пресных и соленых водоемов) с целью радиоэкологического мониторинга.

Активность ^{137}Cs в природных водах мала и зачастую составляет несколько Бк/м³ (например, активность ^{137}Cs в воде Черного море варьируется в пределах

5 - 13 Бк/м³). Для точного определения активности ^{137}Cs его необходимо концентрировать из больших объемов природных вод путем прокачивания через колонку с сорбентом. Это занимает много времени, тогда как в экспедиционных условиях часто стоит задача отбора и обработки большого числа проб. Поэтому для увеличения количества проб с целью построения более полной картины распределения ^{137}Cs в природных водах необходимо прокачивать пробу через сорбенты с максимальной возможной скоростью. Однако гранулированные сорбенты подвержены увеличению гидродинамического сопротивления при увеличении скорости пропускания при прокачки больших объемов природных вод. Но данный недостаток отсутствует у волокнистых сорбентов.

Наиболее близкие аналоги предлагаемого изобретения перечислены ниже.

Известен способ получения сорбента на природном минерале трепел [Иванец А.И. Извлечение ионов цезия из водных растворов композиционными сорбентами на основе трепела и ферроцианидов меди(II) и никеля(II) / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Дроздова, Д.Ю. Давыдов, А.В. Радкевич // Радиохимия. - 2014. - Т. 56, № 5. - С. 446-449]. Синтез ферроцианидов никеля и меди на трепельной матрице проводят путем последовательной обработки навески трепела растворами хлорида меди или никеля и раствором ферроцианида калия. Недостатком приведенного аналога являются малые коэффициент распределения не более $2,4 \cdot 10^4$ мл/г и использование носителя трепел, который обладает высоким гидродинамическим сопротивлением в динамических условиях.

Известен способ получения неорганического ферроцианидного сорбента [Пат. 2746194 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/32. Способ получения неорганического ферроцианидного сорбента / Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О., заявители и патентообладатели ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". - № 2019122021, заявл. 12.07.2019; опубл. 08.04.2021]. Способ получения включает обработку носителя водным раствором соли сульфата никеля, обработку полученной системы водным раствором соли гексацианоферрата калия, промывку водой и сушку. В качестве носителя используют гидратированный диоксид титана-циркония, клиноптилолит или кварц-глауконитовый концентрат, которые 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 рН 6-7. Недостатком приведенного аналога являются использование гранулированного носителя, который обладает высоким гидродинамическим сопротивлением в динамических условиях.

Известен способ получения сорбента Микотон-Сs [Косяков В.Н. Определение ^{137}Cs в морской воде в экспедиционных условиях / В.Н. Косяков, А.Н. Велешко, И.Е. Велешко

// Радиохимия. - 2006. - Т. 48, № 6. - С. 529-532; Косяков В.Н. Получение и применение модификаций сорбента Микотон / В.Н. Косяков, И.Е. Велешко, Н.Г. Яковлев, Л.Ф. Горовой // Радиохимия. - 2004. - Т. 46, № 4. - С. 356-361]. Микотон-Cs получают путём модификации хитинсодержащего материала Микотон волокнистой структуры. В качестве модификатора используют гексацианоферрат(II) калия и меди. Недостатком приведенного аналога является малые коэффициенты распределения $(3,3 \pm 1,5) \cdot 10^4$ мл/г.

Известен способ получения сорбента на основе целлюлозного носителя [Пат. 2172208 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/30. Способ получения тонкослойных ферроцианидных сорбентов / Меркушкин А.О., Медведев В.П., Резчиков Д.Е., заявители и патентообладатели Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ. - № 99107252, заявл. 06.04.1999; опубл. 20.08.2001]. На первой стадии на поверхность носителя осаждается слой диоксида марганца, который путем обработки раствором ферроцианида калия в присутствии уксусной кислоты переходит в смешанный ферроцианид марганца-калия. Для получения других ферроцианидных сорбентов ферроцианид марганца-калия обрабатывают раствором соли соответствующего металла. Недостатком приведенного аналога являются малые коэффициент распределения не более $1 \cdot 10^5$ мл/г и использование целлюлозного носителя, который обладает высоким гидродинамическим сопротивлением в динамических условиях.

Известен способ получения композитных сорбентов на основе целлюлозных носителей [Пат. 2111050 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/24, В01J 20/30. Способ получения композитных сорбентов на основе целлюлозных носителей / Ремез В.П., заявитель и патентообладатель Ремез В.П.- № 97113043/25, заявл. 11.08.1997; опубл. 20.05.1998]. Волокнистый или гранулированный целлюлозный носитель предварительно обрабатывают раствором едкого натра с концентрацией 0,5 - 2 мас.%, затем раствором соляной кислоты с концентрацией 2 - 3 мас.%, затем раствором хлорида аммония с концентрацией 1 - 3 мас.%, промывают дистиллированной водой и сушат, после чего носитель обрабатывают 10 - 20%-ным раствором гексацианоферрата щелочного металла и 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. Недостатками приведенного аналога является низкая сорбционная ёмкость (степень извлечения) и невысокая эффективность при использовании в высокосолевых растворах (растворах с высокой ионной силой), например, при концентрировании и определении ^{137}Cs в соленых водоемах (морях и соленых озерах).

Известен способ получения композитных сорбентов [Пат. 2021009 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/30. Способ получения композитных сорбентов и композитный сорбент / Ремез В.П., заявитель и патентообладатель Совместное советско-канадское предприятие "Компамет Кентек". - № 5068522/26, заявл. 08.10.1992; опубл. 15.10.1994]. В качестве носителя используют гранулированную древесную целлюлозу, волокнистую хлопковую целлюлозу или активированный уголь БАУ. Обработку пористого носителя осуществляют водной суспензией, содержащей гексацианоферрат щелочного металла и соль переходного металла, а в качестве соли переходного металла берут смесь солей одного и того же переходного металла с разной степенью окисления, при соотношении количества металла в высшей степени окисления к количеству металла в низшей степени окисления в пределах от 1,0 до 0,01. Переходный металл выбирают из группы, включающей железо, никель, медь, кобальт, хром, титан. Недостатком

приведенного аналога является использование суспензии для обработки целлюлозного носителя, которая представляет собой неравновесную систему, состоящую из смеси гексацианоферрат щелочного металла и солей переходного металла в различных степенях окисления. Необходимо отметить сложность в приготовлении и контроле
5 состава такой смеси, кроме того, она обладает высокой активностью, вследствие чего очень быстро меняет свой состав, а также способна реагировать со стенками оборудования, что может приводить к изменению свойств получаемых сорбентов.

Следует также отметить, что получаемые на основе природной целлюлозы сорбенты изначально содержат в своем составе радионуклиды цезия до 36,3 мБк/г, что затрудняет
10 их применение при концентрировании и определении ^{137}Cs в природных водах.

Известен способ получения сорбента на основе углеродсодержащих носителей [Пат. 2345833 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/30. Способ получения ферроцианидных сорбентов / Сергиенко В.И., Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю., заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН.- № 2007143796/15,
15 заявл. 26.11.2007; опубл. 10.02.2009]. В качестве носителей используют активированный нетканый материал, активированные материалы из хлопчатобумажных волокон, из ацетилцеллюлозных волокон, из полиакрилонитрильных волокон, активированные угли. Носитель предварительно обрабатывают раствором гидроксида натрия, затем раствором хлористоводородной или азотной кислоты, после каждой стадии обработки
20 промывают водой и сушат. Подготовленный носитель сначала обрабатывают раствором никелевой или железной соли органической кислоты, после чего прокачивают 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
25 термообработке при температуре 120-150°C. Для получения мелкодисперсной фазы металлического никеля в сорбенте прокачиванием при температуре 450°C и выше в раствор пропитки добавляют соли алюминия, например нитрат алюминия, при отношении алюминия к никелю, равном 0,01-0,05. Недостатками приведенного аналога является трудность получения, а также ограниченное количество ионообменных групп
30 (карбоксильных, карбонильных и др.), что определяет количество прививаемой к носителю ферроцианидной фазы.

Известен способ получения сорбента Анфеж [Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Т. 9, № 5. - С. 627-
35 632; Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ® / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Vol. 9. - P. 739-744], который является прототипом предлагаемого
40 изобретения. Целлюлозный носитель покрывают слоями гидроксида железа(III) путем его обработки в растворе электрохимически генерированного феррата натрия. Далее гидроксид железа(III) переводят в ферроцианид путем обработки ферроцианидом калия. Недостатком приведенного прототипа является низкая механическая прочность, а также использование целлюлозного носителя, который обладает высоким
45 гидродинамическим сопротивлением в динамических условиях. Кроме того, подготовку носителя (модификацию носителя гидроксидом железа(III)) для дальнейшего получения ферроцианидного сорбента в данном способе проводят с использованием раствора электрохимически генерированного феррата натрия, однако в работе [Bezhin N.A. The

Sorbents Based on Acrylic Fiber Impregnated by Iron Hydroxide (III): Production Methods, Properties, Application in Oceanographic Research / N.A. Bezhin, M.A. Frolova, I.I. Dovhyi, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Shibetskaia, V.A. Khlystov, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // Water. - 2022. - Vol. 14, No. 15. - 2303] показано, что данный способ подготовки носителя

5 уступает способу, заключающемуся в осаждении гидроксидом железа(III) аммиаком на предварительно гидролизованый носитель.

Задача предлагаемого изобретения заключается в получении сорбента на основе предварительно подготовленного полиакрилонитрильного волокна для извлечения цезия.

10 Изобретение обеспечивает более полное извлечение ^{137}Cs в статических и динамических условиях с получением высоких коэффициентов распределения и высокой обменной емкости благодаря развитой удельной поверхности полиакрилонитрильного волокна, образованию в процессе предварительной подготовки полиакрилонитрильного

15 волокна дополнительных ионообменных групп (карбоксильных, карбонильных и др.), что увеличивает количество прививаемого к носителю ферроцианида, и отсутствию гидродинамического сопротивления.

Изобретение поясняется чертежами:

20 Фиг. 1 - Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении из 0,1 (а, г, ж, к) и 1 моль/л (б, д, з, л) растворов нитрата натрия с pH 6 и морской воды (в, е, и, м) от концентрации ферроцианида калия (0,05 (▲), 0,1 (•), 0,2 (◆), 0,5(■)) и концентрации соли переходного металла, используемых при получении сорбентов: а-в - CoFeFC-PAN, г-е - NiFeFC-PAN, ж-и - CuFeFC-PAN, к-м - ZnFeFC-PAN.

25 Фиг. 2 - Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении из 0,1 (а, г, ж, к, н) и 1 моль/л (б, д, з, л, о) растворов нитрата натрия с pH 6 и морской воды (в, е, и, м, п) от концентрации ферроцианида калия (0,05 (▲), 0,1 (•), 0,2 (◆), 0,5(■)) и концентрации соли переходного металла, используемых при получении сорбентов: а-в - FeMnFC-PAN, г-е - CoMnFC-PAN, ж-и - NiMnFC-PAN, к-м - CuMnFC-PAN, н-п - ZnMnFC-PAN.

30 Фиг. 3 - Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами CoFeFC-PAN, FeMnFC-PAN и CoMnFC-PAN от pH исследуемого раствора.

Фиг. 4 - Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами CoFeFC-PAN, FeMnFC-PAN и CoMnFC-PAN от присутствия

35 в исследуемом растворе катионов: а - натрия; б - калия; в - аммония.

Фиг. 5 - Выходные кривые сорбции цезия сорбентами CoFeFC-PAN, FeMnFC-PAN и CoMnFC-PAN из: а - 1 моль/л раствора нитрата натрия с pH 6; б - морской воды.

Полиакрилонитрильное волокно предварительно подготавливают одним из двух способов. Именно, использованием полиакрилонитрильного волокна и способа его

40 предварительной подготовки достигается технический результат.

По первому способу полиакрилонитрильное волокно переводят в карбоксильную форму путем нагревания в растворе гидроксида натрия до температуры 60 - 70 °С в течение 2 - 3 ч. После чего волокно промывают и отжимают. Далее волокно вымачивают при непрерывном перемешивании в растворе хлорида железа(III) при 80 - 85 °С в течение 3 - 4 мин. Горячее волокно отжимают и погружают в раствор аммиака на 1 - 2 часа.

45 После пропитанное аммиаком волокно вновь отжимали. Модифицированное волокно отмывают дистиллированной водой до прозрачных смывов. Сушку волокна проводят при комнатной температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. После чего волокно распушивают, расчесывая щеткой вдоль волокон. Необходимость

операции распушения в разделении слипшихся волокон и удалении мелких частиц. Подготовленное волокно имеет ржавый цвет.

По второму способу распушенное ПАН-волокна обрабатывают раствором KMnO_4 , предварительно нагретым до 65 - 70°C до полной пропитки волокна (окрашивания в 5 черный цвет). Пропитанное волокно промывают дистиллированной водой.

Окончательно волокно сушат при комнатной температуре или в потоке теплого воздуха, избегая перегрева. После чего волокно распушивают, расчесывая щеткой вдоль волокон. 10 Необходимость операции распушения в разделении слипшихся волокон и удалении мелких частиц. Подготовленное волокно имеет черный цвет с бордовым оттенком при прямом ярком освещении.

Далее предварительно подготовленное полиакрилонитрильное волокно выдерживают в слабокислом растворе ферроцианида калия. После чего промывают дистиллированной 15 водой до прозрачных смывов и высушивают при комнатной температуре.

Далее волокно выдерживают в растворе соли переходного металла (железа, кобальта, 15 никеля, меди, цинка). Полученный сорбент промывают дистиллированной водой до прозрачных смывов и высушивают при комнатной температуре. Получают готовый сорбент.

Далее приведены примеры реализации способа:

Пример 1. Сравнение сорбентов, полученных при различных концентрациях раствора 20 ферроцианида калия и солей различных переходных металлов, при сорбции цезия в статических условиях.

Сорбцию проводили по унифицированной методике [Nekrasova N.A. Inorganic Sorbents 25 for Wastewater Treatment from Radioactive Contaminants / N.A. Nekrasova, V.V. Milyutin, V.O. Kartakov, E.A. Kozlitin // Inorganics. - 2023. - Vol. 11. - 126] путем смешивания 20 мл исследуемого раствора с 0,1 г полученного сорбента. Исследуемые растворы представляли собой 0,1 и 1 моль/л растворы азотнокислого натрия с рН 6 и растворы морской воды (соленость - 18,1 ‰, рН - 7,8) с содержанием ионов цезия 20 мг/л.

Полученные системы, периодически перемешивая, выдерживали в течение не менее 48 30 ч. После чего сорбент и исследуемый раствор разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли не менее трех раз.

Точные значения концентраций цезия в исходных и равновесных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Квант-2 в пламени «ацетилен- 35 воздух» атомно-эмиссионным методом.

Коэффициент распределения рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} \text{ мл/г,}$$

где C_0 - исходная концентрация металла, мг/л; C - равновесная концентрация металла, 40 мг/л; V - объем исходного раствора, мл; m - масса сорбента, г; отношение $V/m = 200$ мл/г постоянно во всех экспериментах.

Были получены следующие результаты, представленные на фиг. 1 (для сорбентов на основе волокна, подготовленного путем осаждения гидроксида железа(III) аммиаком) и фиг. 2 (для сорбентов на основе волокна, обработанного перманганатом калия).

Из полученных данных наглядно видно, что оптимальной концентрацией раствора 45 ферроцианида калия является 0,1 - 0,2 моль/л, что в целом совпадает с данными других исследователей, которые занимались получением сорбентов на основе ферроцианидов [Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ® / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П.

Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Vol. 9. - P. 739-744; Пат. 2172208 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, В01J 20/30. Способ получения тонкослойных ферроцианидных сорбентов / Меркушкин А.О., Медведев В.П., Резчиков Д.Е., заявители и патентообладатели
 5 Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ. - № 99107252, заявл. 06.04.1999; опубл. 20.08.2001]. Согласно им при высоком содержании ферроцианида калия в исходном модифицирующем растворе образуется малоустойчивая твёрдая фаза переменного состава $(KFe[Fe(CN)_6] \cdot nK[Fe(CN)_6])$, где n - переменная величина, зависящая от концентрации $K_n[Fe(CN)_6]$ в исходном растворе), которая в отличие от нормального
 10 и смешанных ферроцианидов железа растворима в воде, поэтому в случаях ее образования происходит переход некоторой доли ферроцианида железа из твёрдой фазы в раствор, что является причиной снижения сорбционной способности ферроцианидионов в процессе модифицирования.

Установлено, что для сорбентов на основе волокна, подготовленного путем
 15 осаждения гидроксида железа(III) аммиаком, наилучшие коэффициенты распределения цезия достигаются при использовании для модифицирования хлорида кобальта с концентрацией 0,02 моль/л - CoFeFC-PAN.

Для сорбентов на основе волокна, обработанного перманганатом калия, наилучшие
 20 коэффициенты распределения цезия достигаются при использовании для модифицирования хлорида кобальта с концентрацией 0,02 - 0,05 моль/л и хлорида железа с концентрацией 0,02 моль/л - CoMnFC-PAN, FeMnFC-PAN.

Анализ работ [Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers-II: Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchang-ers / V. Pekárek, V. Veselý // Talanta. - 1972. - Vol. 19. - P. 1245-1283; Vincent T. Immobilization of metal
 25 hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization / T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, E. Guibal // Journal of Materials Chemistry A. - 2014. - Vol. 2. - P. 10007-10021], посвященных исследованию сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов, показывает, что сорбционные характеристики в значительной степени зависят от типа переходного металла в составе неорганической
 30 фазы. В тоже время различные авторы получали отличающиеся ряды снижения емкости ферроцианидных сорбентов по отношению к цезию. Подобные расхождения авторы связывают с особенностями формирования сорбционно-активной фазы, свойства которой зависят от способа получения композитного сорбента [Vincent T. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-
 35 Review / T. Vincent, C. Vincent, E. Guibal // Molecules. - 2015. - Vol. 20. - P. 20582-20613; Vincent T. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization / T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, E. Guibal // Journal of Materials Chemistry A. - 2014. - Vol. 2. - P. 10007-10021].

40 Пример 2. Извлечение микроколичеств радионуклида ^{137}Cs из различных растворов полученными сорбентами.

Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,05 г, взвешенной с
 45 точностью 0,0001 г с 20 мл раствора в течение 24 часов. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва). По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения соответствующего радионуклида по формуле:

$$K_p = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \text{ мл/г,}$$

де A_0 , A - соответственно удельная активность радионуклида ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате, Бк/л.

Исследуемые растворы представляли собой 0,1 и 1 моль/л растворы азотнокислого натрия с рН 6 и растворы морской воды (соленость - 18,1 ‰, рН - 7,8).

Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида ^{137}Cs в количестве около 10^5 Бк/л и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных и радиоактивных форм компонентов раствора.

Эксперименты проводили на сорбентах, показавших в примере 1, наилучшие сорбционные характеристики - CoFeFC-PAN, CoMnFC-PAN и FeMnFC-PAN.

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ^{137}Cs на следующих сорбентах:

- ФНС-10 - ферроцианидный сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного сорбционным способом на силикагель, ТУ 2641-003-51255813 -2007.

Производитель - ИФХЭ РАН;

- Термоксид-35 - сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, ТУ 6200-305-12342266-98. Производитель - НПФ «Термоксид», г. Заречный Свердловской обл.

Значения полученных коэффициентов распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов приведенного выше состава приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения коэффициента распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов			
Сорбент	Значения K_p ^{137}Cs , мл/г на различных сорбентах в растворе		
	0,1 моль/л NaNO_3	1,0 моль/л NaNO_3	Морская вода
CoFeFC-PAN	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^5$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^5$	$(5,3 \pm 1,7) \times 10^5$
CoMnFC-PAN	$(1,5 \pm 0,7) \times 10^5$	$(4,5 \pm 0,1) \times 10^4$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^4$
FeMnFC-PAN	$(7,4 \pm 0,3) \times 10^4$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^5$	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^5$
ФНС-10	$(8,4 \pm 0,3) \times 10^4$	$(7,3 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^4$
Термоксид-35	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^5$	$(8,1 \pm 0,2) \times 10^4$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^4$

Представленные в таблице результаты показывают, что во всех изученных средах наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs обладает сорбент CoFeFC-PAN, который не уступает лучшим промышленным ферроцианидным сорбентам.

Пример 3. Оценка влияния состава исследуемого раствора (рН и концентрации катионов) на параметры извлечения цезия полученными сорбентами.

Эксперименты по оценке влияния состава исследуемого раствора (рН и концентрации катионов) проводили по методике, описанной в примере 1, на сорбентах, показавших в примере 1, наилучшие сорбционные характеристики - CoFeFC-PAN, CoMnFC-PAN и FeMnFC-PAN.

Были получены следующие результаты, представленные на фиг. 3 (влияние рН исследуемого раствора) и фиг. 4 (влияние концентрации катионов в исследуемом растворе).

По результатам оценки влияния рН раствора наглядно видно, что для полученных ферроцианидных сорбентов характерна независимость коэффициентов распределения цезия от рН в интервале от 1 до 8, что связано с высокой селективностью ферроцианидной фазы к цезию. В то же время для сорбентов наблюдалось снижение коэффициентов распределения цезия в щелочной среде при рН более 9, связанное с частичным разрушением фазы ферроцианида. В целом результаты показывают, что полученные сорбенты потенциально пригодны для концентрирования цезия из водных проб в интервале рН от 1 до 9.

По результатам оценки влияния присутствия катионов натрия, калия и аммония в исследуемом растворе наглядно видно, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по сорбции ферроцианидами переходных металлов ионов щелочных металлов и аммония [Тананаев И. В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. - М.: Наука, 1971. - 320 с.]. Ферроцианиды сорбируют ионы щелочных металлов за счет цеолитного эффекта, который проявляется тем сильнее, чем ближе диаметр сорбируемого иона к размерам сечения каналов в структуре ферроцианида. Максимальный цеолитный эффект наблюдается для катиона Cs^+ , наиболее близок к иону Cs^+ по размеру ион NH_4^+ . Так эффективный диаметр гидратированного катиона Cs^+ составляет 0,25 нм, для сравнения диаметр иона NH_4^+ также 0,25 нм, K^+ - 0,3 нм, Na^+ - 0,4-0,45 нм), поэтому ион NH_4^+ оказывает большее влияние на сорбцию Cs^+ , чем катионы других рассматриваемых элементов. Самое меньшее влияние оказывает ион Na^+ .

Пример 4. Сорбция цезия полученными сорбентами в динамических условиях.

Изучение сорбции цезия полученными сорбентами в динамических условиях проводили из морской воды и модельного раствора с концентрацией нитрата натрия 0,1 моль/л и рН 6 на сорбентах, показавших в примере 1, наилучшие сорбционные характеристики - CoFeFC-PAN, CoMnFC-PAN и FeMnFC-PAN. Исследуемые растворы пропускали через 10 мл сорбента со скоростью 1 к.о./мин.

Были построены выходные кривые сорбции, представленные на фиг. 5. По полученным данным были установлены значения динамической (ДОЕ) и полной динамической обменных емкостей (ПДОЕ), представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения ДОЕ и ПДОЕ полученных сорбентов при извлечении цезия из различных растворов				
Сорбент	Исследуемые растворы			
	0,1 моль/л $NaNO_3$		Морская вода	
	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г
CoFeFC-PAN	3,67	26,9	2,94	23,2
CoMnFC-PAN	2,64	23,1	1,10	15,5
FeMnFC-PAN	2,13	19,9	1,84	19,1

Показано, что полученный сорбент CoFeFC-PAN не уступает известному сорбенту Анфеж [Bezhin N.A. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, V.O. Kaptakov, E.A. Kozlitin, A.M. Egorin, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. - 2021. - Vol. 327. - P. 1095-1103. DOI: 10.1007/s10967-020-07588-6]. Кроме того, за счет волокнистой структуры для полученного сорбента отсутствует гидродинамическое сопротивление, что позволит эффективно использовать его при сорбции цезия из больших объемов природных вод при высокой скорости прокачки исследуемого раствора.

(57) Формула изобретения

Способ получения сорбента на основе полиакрилонитрильного волокна и ферроцианида переходного металла, предусматривающий предварительную обработку

5 полиакрилонитрильного волокна, которая заключается в нагревании его в растворе гидроксида натрия до температуры 60-70°C в течение 2-3 часов, после чего волокно промывают и отжимают, далее волокно вымачивают при непрерывном перемешивании в растворе хлорида железа III при 80-85°C, горячее волокно отжимают и погружают в раствор аммиака, далее волокно отмывают дистиллированной водой, далее проводят

10 сушку до постоянной массы, после чего волокно распушивают с получением подготовленного волокна, либо предварительную обработку, которая заключается в обработке распушенного полиакрилонитрильного волокна предварительно нагретым до 65-70°C раствором перманганата калия до полной пропитки волокна, с последующими промывкой подготовленного волокна, сушкой до постоянной массы,

15 после чего волокно распушивают с получением подготовленного волокна, с последующей обработкой подготовленного волокна при перемешивании слабокислым раствором ферроцианида калия, затем обработкой раствором соли переходного металла и сушкой до постоянной массы готового сорбента.

20

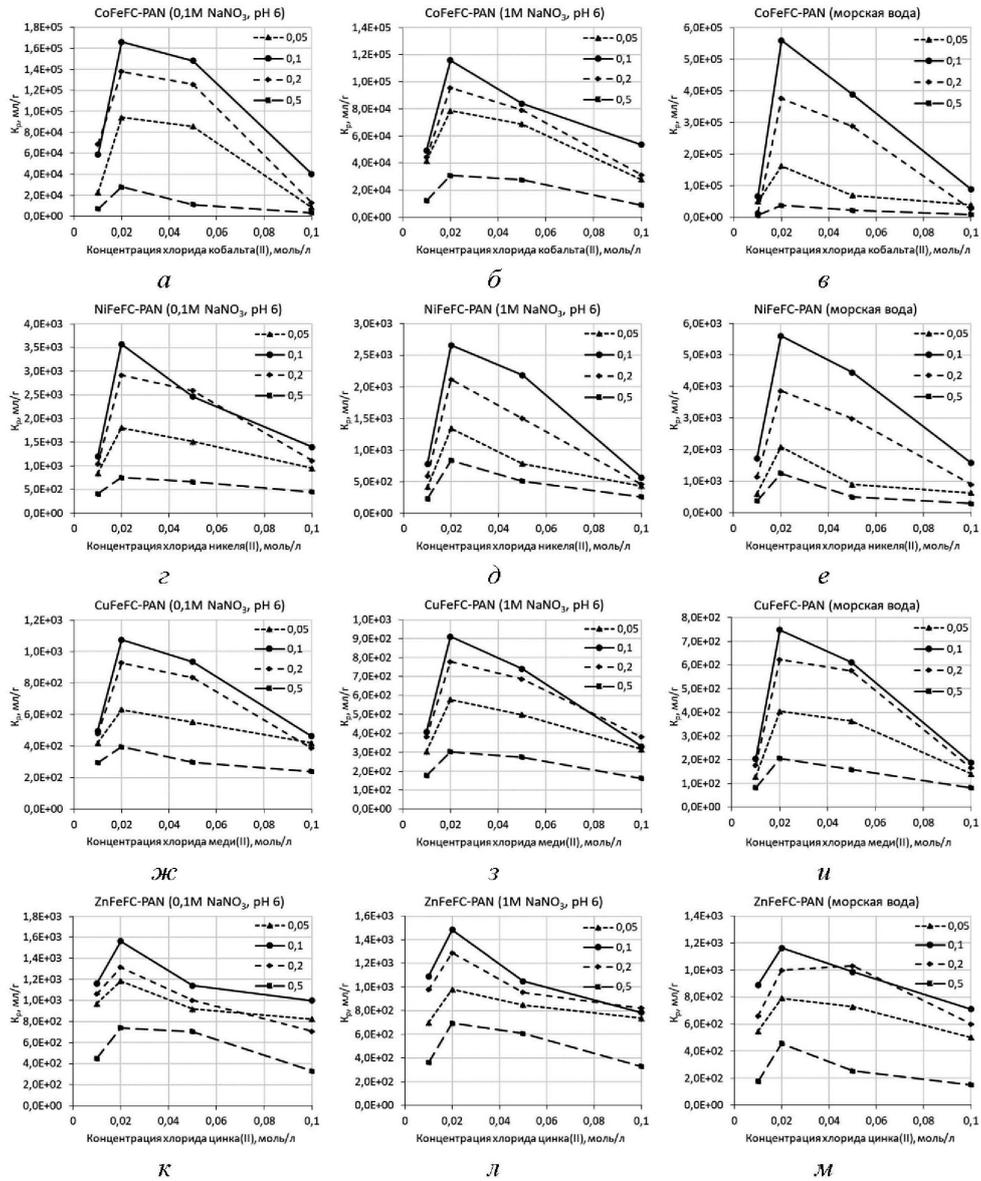
25

30

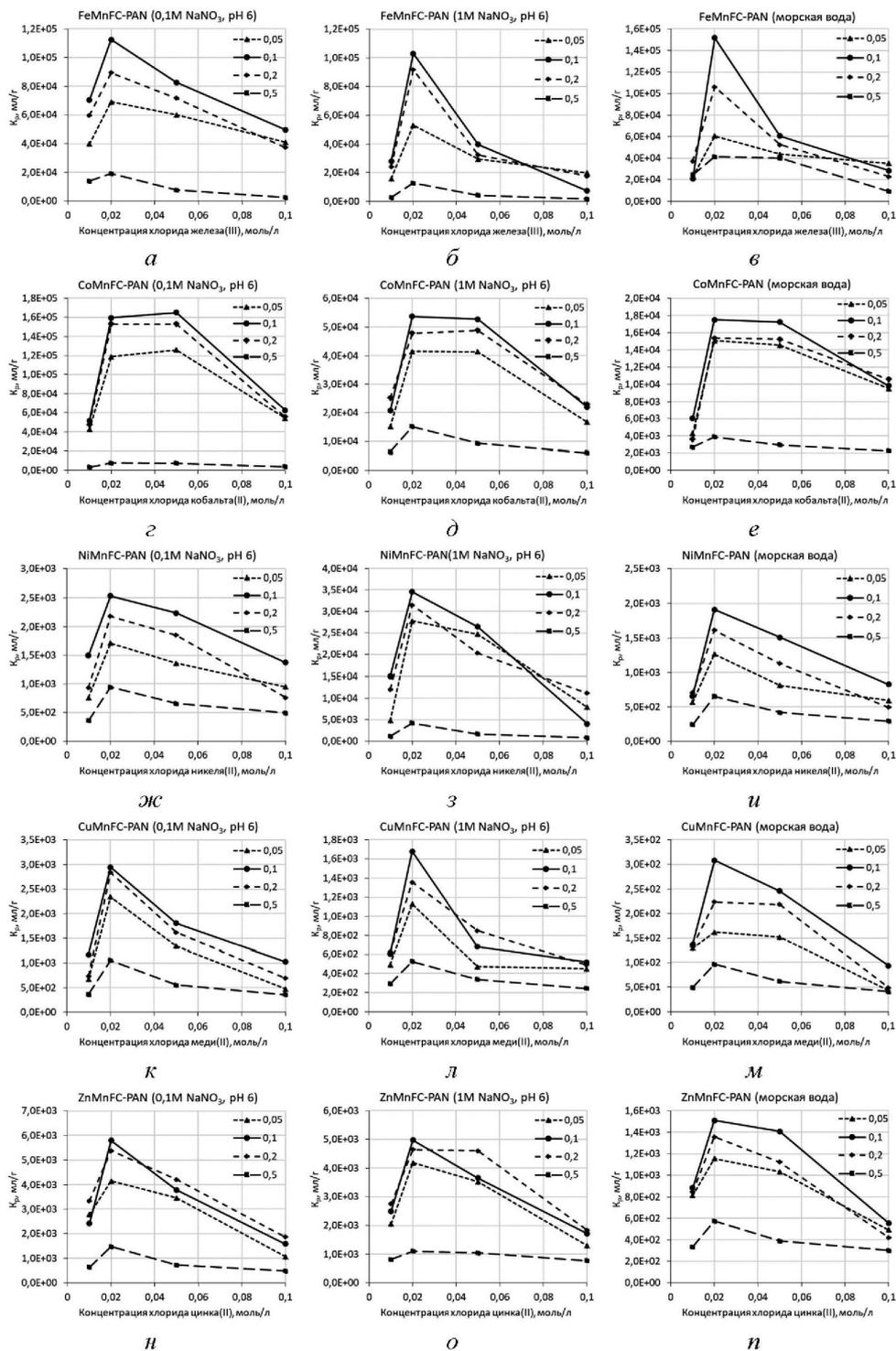
35

40

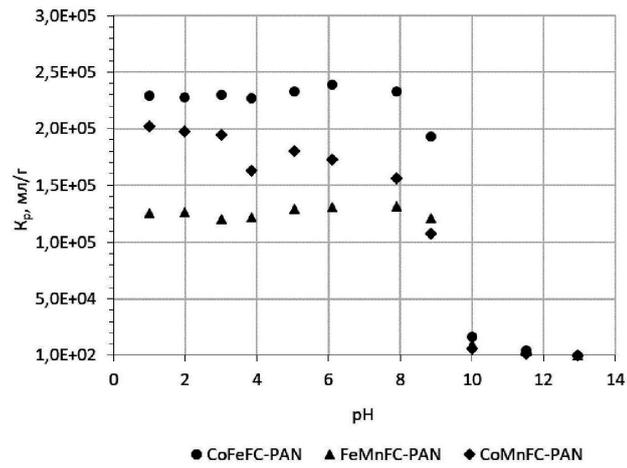
45



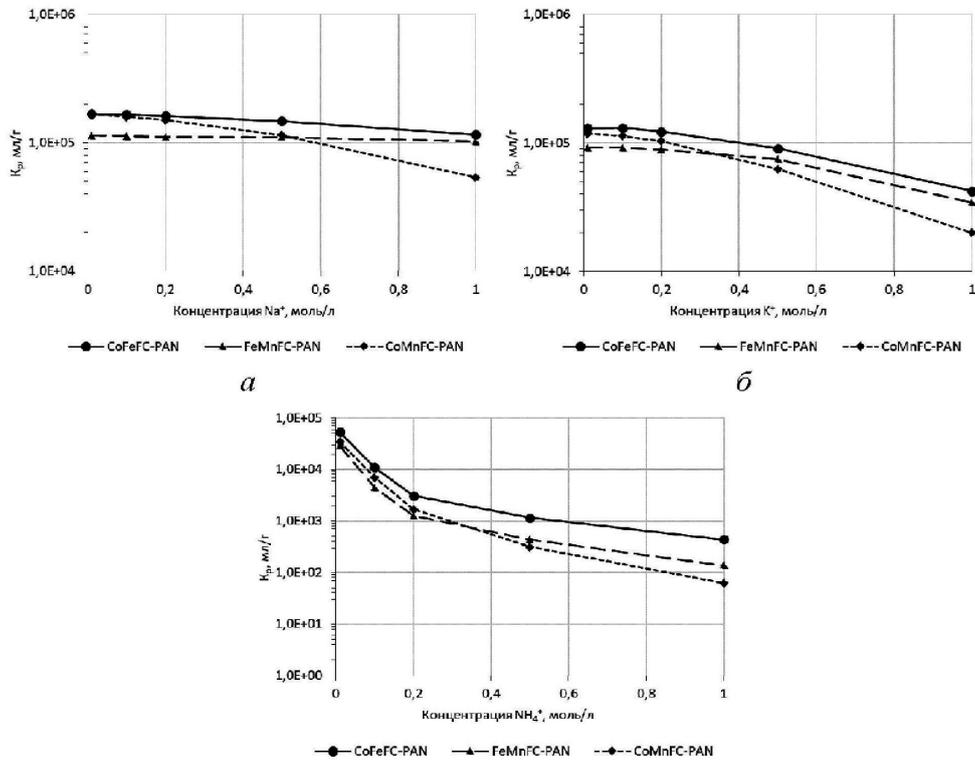
Фиг. 1



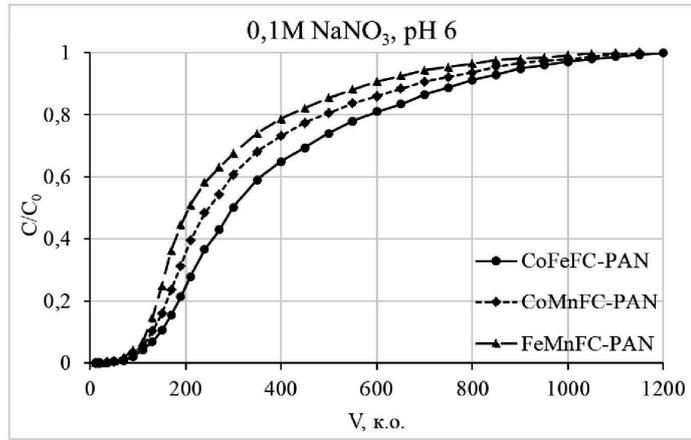
Фиг. 2



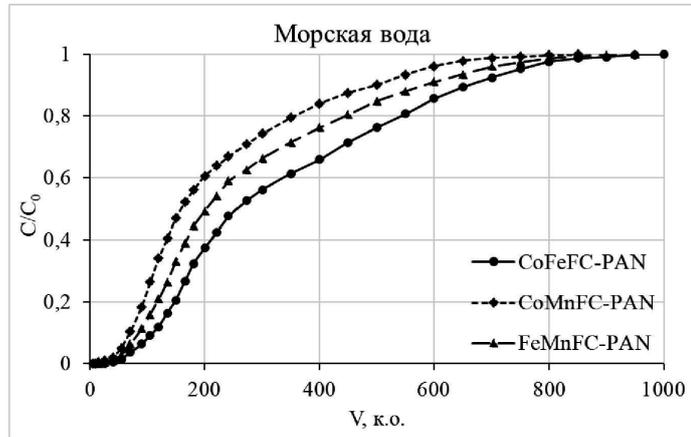
Фиг. 3



Фиг. 4



а



б

Фиг. 5