

Одержання високоефективних силікатних матеріалів для захисту водного басейну від радіоактивного забруднення

Получение высокоэффективных силикатных материалов для защиты водного бассейна от радиоактивного загрязнения

The synthesis of high effective silicate materials for water basin protection from radioactive contamination

1. Номер державної реєстрації, номер реєстрації в університеті - 0115U002325.

2. Науковий керівник – д.х.н., чл.-кор. НАН України Корнілович Б.Ю., Корнілович Б.Ю., Kornilovych Bogys Yu.

3. Суть розробки, основні результати.

(укр.)

Застосування сучасних підходів хімії поверхні та колоїдної хімії дає змогу цілеспрямовано підвищити сорбційні ємність та селективність матеріалів на основі глинистих мінералів за рахунок регулювання характеристик пористої структури та зміни природи активних сорбційних центрів. Важливою особливістю глинистих мінералів є їх значна обмінна ємність, що пов'язана з широко розвиненим гетеровалентним ізоморфізмом, а також з Si – OH та Al – OH функціональними групами на бічних гранях алюмокремнекисневих пакетів. Однак, широке використання більшості шаруватих силікатів у водоочисних технологіях є суттєво обмеженим у зв'язку з їх недостатньою селективністю та високою дисперсністю в природному стані, що робить неможливим створення безперервних виробничих процесів.

Модифікування поверхні молекулами катіонних поверхнево-активних речовин та крупно розмірних полігідроксокомплексів металів обумовлює можливість формування бажаної пористої структури та хімії поверхні, що забезпечує підвищення селективності по відношенню до найнебезпечніших токсикантів як в катіонних, так і в аніонних формах (уран, арсен, хром та ін.).

Встановлено основні фізико-хімічні закономірності процесів одержання високоефективних по відношенню до радіонуклідів та важких металів сорбуючих силікатних матеріалів на основі шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів з використанням крупних неорганічних полігідроксокомплексів металів та нанорозмірного заліза з підвищеними сорбційною ємністю та селективністю.

Одержано стовпчасті (пілар-) монтморилоніти, які можуть бути використані як перспективні сорбенти для вилучення важких металів та радіонуклідів із водного середовища, в тому числі і з мінералізованих розчинів, а також як ефективні каталізатори. Досліджено структуру та фізико-хімічні властивості синтезованих мікро-мезопоруватих сорбентів. Показано, що отримані матеріали ефективно видаляють катіонні, аніонні форми та негативно заряджені комплекси неорганічних токсикантів в широкому діапазоні рН на відміну від вихідного мінералу.

Синтезовано композиційні сорбційні матеріали з нанесеним шаром нанорозмірного Fe⁰ та встановлено сорбційно-відновлювальний механізм видалення окиснених форм токсикантів (урану, хрому). Досліджено реологічні властивості суспензії нанодисперсного реакційноактивного матеріалу на основі глинистого мінералу палигорськиту та показано можливість його використання для очищення підземних вод від забруднення сполуками урану. Запропоновано технологічну схему одержання активних сорбційно-відновлювальних матеріалів для очищення підземних вод від забруднення стічними водами переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води), яка базується на використанні дешевої силікатної сировини (природних глин) та доступних реагентів і не потребує складного технологічного обладнання.

(рос.)

Применение современных подходов химии поверхности и коллоидной химии позволяет целенаправленно повысить сорбционную емкость и селективность материалов на основе глинистых минералов за счет регулирования характеристик пористой структуры и изменения природы активных сорбционных центров. Важной особенностью глинистых минералов является их значительная обменная емкость, связанная с широко развитым гетеровалентным изоморфизмом, а также с Si - OH и Al - OH функциональными группами на боковых гранях алюмосиликатных пакетов. Однако, широкое использование большинства слоистых силикатов в водоочистных технологиях существенно ограничено в связи с их недостаточной селективностью и высокой дисперсностью в природном состоянии, что делает невозможным создание непрерывных производственных процессов.

Модифицирование поверхности молекулами катионных поверхностно-активных веществ и крупно размерных полигидроксикомплексов металлов обуславливает возможность формирования желаемой пористой структуры и химии поверхности, что обеспечивает повышение селективности по отношению к самым опасным токсикантам как в катионных, так и в анионных формах (уран, мышьяк, хром и др.).

Установлены основные физико-химические закономерности процессов получения высокоэффективных по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам сорбирующих силикатных материалов на основе слоистых и слоисто-ленточных силикатов с использованием крупных неорганических полигидроксикомплексов металлов и наноразмерного железа с повышенными сорбционной емкостью и селективностью.

Получены столбчатые (пилар-) монтмориллониты, которые могут быть использованы как перспективные сорбенты для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из водной среды, в том числе и с минерализованных растворов, а также как эффективные катализаторы. Исследована структура и физико-химические свойства синтезированных микро/мезопористых сорбентов. Показано, что полученные материалы эффективно удаляют катионные, анионные формы и отрицательно заряженные комплексы неорганических токсикантов в широком диапазоне pH в отличие от исходного минерала.

Синтезированы композиционные сорбционные материалы с нанесенным слоем наноразмерного Fe⁰ и установлен сорбционно-восстановительный механизм удаления окисленных форм токсикантов (урана, хрома). Исследованы реологические свойства суспензии нанодисперсного реакционноактивного материала на основе глинистого минерала палыгорскита и показана возможность его использования для очистки подземных вод от загрязнения соединениями урана. Предложена технологическая схема получения активных сорбционно-восстановительных материалов для очистки подземных вод от загрязнения сточными водами переработки урановых руд Восточного горно-обогатительного комбината (г. Желтые Воды), которая основана на использовании дешевого силикатного сырья (природных глин), доступных реагентов и не требует сложного технологического оборудования.

(анг.)

Application of surface and colloid chemistry modern approaches enable to purposefully increase sorptive capacity and selectivity of materials based on clay minerals by the porous structure features regulation and nature active sorptive sites changes. Large exchange capacity of the clay minerals is their important peculiarity, which is associated with well-developed heterovalent isomorphism and also by Si - OH and Al - OH functional groups on the side faces of aluminosilicate structure packages. However, the most widespread use of layered silicates in water treatment technology is severely limited due to lack of selectivity and high dispersion in the natural state, making it impossible to create a continuous manufacturing processes.

Clay minerals surface modification by the cationic surfactants and large size metal polyhydroxy complexes makes possible formation of the desired porous structure and surface

chemistry that provides increased selectivity to dangerous toxic compounds both in cationic and in anionic form (uranium, arsenic, chromium and others).

The basic physico-chemical peculiarities in production process of highly efficient silicate sorptive materials were established. These materials were synthesized by using large inorganic polyhydroxy complexes of metals with nanosized iron and based on increased sorption capacity and selectivity layered and layered-ribbon silicates.

Obtained columned (pilared) montmorillonites, which can be used as perspective sorbents for removal of heavy metals and radionuclides from the water environment, including high saline solutions and as effective catalysts. The structure and physicochemical properties of synthesized micro-mesoporous sorbents were investigated. It was shown that obtained materials effectively remove cationic, anionic forms and negatively charged complexes of inorganic toxicants in a wide pH range in contrast to the original mineral.

Composite sorption materials coated with a layer of nanosized Fe^0 were synthesized and sorption-reduction mechanism for removing toxins in oxidized form (uranium, chromium) was established. Rheological properties of the nanodispersed reactive material suspension based on clay mineral palygorskite was investigated. The possibility of its use for treating groundwater contamination from uranium compounds was researched. The technological scheme of active sorption-reduction materials for groundwater purification against sewage pollution by uranium ore processing in the Eastern Mining and Processing Plant (Zhovty Vody city) was proposed. This technological scheme based on a cheap raw silica material (natural clays) and available reagents that do not require complex technological equipment.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- Пат. на винахід 108147 Україна, МПК9 G01N 27/447, G01N 27/26. Пристрій для макроелектрофорезу / І.В. Пилипенко, О.Л. Маковецький, Б.Ю. Корнілович (UA); заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № а201310720; заявл. 05.09.2013 ; опубл. 25.03.2015, Бюл. № 6. – 5 с.

- Пат. на винахід 109491 Україна, МПК G01N 27/447. Спосіб та пристрій макроелектрофоретичного визначення електрокінетичного потенціалу та електрофоретичної рухливості частинок дисперсної системи / А.О. Голембіовський, О.Л. Маковецький, В.Ю. Тобілко, Б.Ю. Корнілович (UA); заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № а201315615; заявл. 31.12.2013; опубл. 25.08.2015, Бюл. № 16. – 8 с.

- Заявка на патент на корисну модель u201606549 (3391) (дата пріоритету 15.06.2016), Пристрій для макроелектрофорезу / Маковецький О.Л.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати відповідають світовому рівню, а розроблені високоефективні силікатні матеріали з унікальними фізико-хімічними та структурно-механічними характеристиками (питома поверхня, селективність, сорбуюча ємність, поруватість) мають ряд переваг над аналогами, зокрема, не менше, ніж двократне підвищення сорбційної ємності та триразове підвищення селективності порівняно з існуючими сорбентами на основі природної сировини (очищення забруднених вод за сполуками урану до рівня нижче за 10^{-5} г/дм³) при незначному збільшенні економічних показників.

6. Економічна привабливість для просування на ринок.

Одержані високоефективні сорбуючі силікатні матеріали на основі глинистих мінералів мають високу конкурентоспроможність завдяки покращеним фізико-хімічним та структурно-механічним характеристикам і порівняно невисокій вартості за рахунок використання дешевої природної сировини. Синтезовані матеріали ефективно видаляють катіонні, аніонні форми та негативно заряджені комплекси неорганічних токсикантів (кобальт(II),

хром(VI), сполуки урану(VI) із забруднених мінералізованих вод в широкому діапазоні рН на відміну від вихідного мінералу (ступінь вилучення не менше 98%).

7. Потенційні користувачі.

Результати роботи можуть бути впроваджені на підприємствах атомної галузі міністерства енергетики та вугільної промисловості України, а саме, на ДП „Український науково-дослідний і проектно-розвідувальний інститут промислової технології” (УкрНДПВІпромтехнології). Дослідна партія вискоєфективних реакційноздатних матеріалів може буде нароблена та застосована в гідротехнічних спорудах Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води).

Дослідні зразки вискоєфективних сорбційних матеріалів можуть будуть використані при розробці новітніх технологій водоочищення в наукових установах НАН України - Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії та Інституті сорбції та проблем ендоекології.

8. Стан готовності розробки.

Синтезовано вискоєфективні силікатні матеріали для очищення підземних вод від радіоактивного забруднення та запропоновано технологічну схему їх одержання, яка базується на використанні дешевої силікатної сировини (природних глин) та доступних реагентів і не потребує складного технологічного обладнання.

9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес у вигляді лабораторних робіт: «Рентгенофазовий, термічний, електронно-мікроскопічний методи аналізу, ЯМР, ЕПР та ін. методи (на базі виробничих комплексів кафедри у НАН України)», «Визначення точки нульового заряду силікатних матеріалів», «Визначення кислотно-основних властивостей силікатних матеріалів» з кредитного модулю «Інструментальні методи досліджень в технології кераміки та скла» та "Одержання гранульованих зразків на основі порошку скла" з кредитного модулю «Хімічна технологія спеціального скла».

За матеріалами роботи у 2016 р. захищена кандидатська дисертація Тобілко В.Ю. за темою: «Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення металами та радіонуклідами» (керівник – чл.-кор. НАН України Корнілович Б.Ю.) та Пилипенка І.В. за темою: «Синтез та сорбційні властивості мікро/мезопоруватих систем на основі пілар-монтморилоніту» (керівник – чл.-кор. НАН України Корнілович Б.Ю.)

Одержані вискоєфективні силікатні матеріали на основі шаруватих глинистих мінералів запропоновано для використання при очищенні підземних вод від забруднення сполуками урану. Перевірка ефективності зазначених сорбентів проведена УкрНДПВІ промтехнології (м. Жовті Води). Отримані результати свідчать, що використання сорбуючих матеріалів на основі модифікованого монтморилоніту в процесах очищення підземних вод від забруднення сполуками урану дозволяє зменшити їх вміст від 10 мг/дм³ у водах до значень менших 0,04 мг/дм³. Це відповідає вимогам НРБУ-97 для джерел водопостачання (менше 1 Бк/дм³) та підтверджує ефективність використання одержаних вискоєфективних матеріалів для вилучення урану(VI) із мінералізованих підземних вод в місцях видобування та переробки радіоактивних уранових руд.

10. Форма участі інвестора (яка краща форма участі в реалізації результатів проекту інвестора: частка в проекті%, частка від прибутку%, інше)

11. Обсяг інвестицій (необхідна для результатів проекту сума інвестицій в доларах США).

12. Мета інвестицій (розширення бізнесу, створення нового підприємства, інше).

13. Назва підрозділу, телефон, e-mail.

НТУУ «КПІ», хіміко-технологічний факультет, кафедра хімічної технології кераміки та скла, (044) 204-97-78, htks@ukr.net

14. Фото або декілька слайдів презентації з фото розробки в електронному вигляді (рекламного характеру). Якщо фото надається окремим файлом, бажано використовувати JPEG формат.

15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання (вагомі монографії, підручники, посібники, наукові статті, дисертації, інші публікації).

1. Племянников М.М., Яценко А.П., Корнілович Б.Ю. Хімія і технологія скла. Високотемпературні процеси: Навчальний посібник. – К.: «Освіта України», 2015. – 183 с.
2. Величко Ю.М., Племянников М.М., Корнілович Б.Ю., Яценко А.П. Хімія і технологія кераміки. Високотемпературні процеси: Навчальний посібник. – К.: «Освіта України», 2016. – 178 с.
3. Тобілко В.Ю., Маковецький О.Л., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від хрому(VI) та урану(VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe^0 // Східно–європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 5/10 (77). – С. 34 – 40.
4. Пилипенко І.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Синтез і сорбційні властивості монтморилоніту, інтеркальованого полігдроксокомплексами алюмінію і титану // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015, Т. 6. – № 3. – С. 336 – 342.
5. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe^0 // Східно–європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т.4/5 (76). – С. 22 – 27.
6. Корнілович Б.Ю., Кошик Ю.Й., Ковальчук І.А., Хлопась О.О., Башак О.Є. Захист підземних вод від забруднення сполуками урану за допомогою проникних реакційних бар'єрів // Доповіді НАН України. – 2016 - №3. - С.113-120.
7. Жданюк Н.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Одержання стабілізованого нанодисперсного заліза на основі органофілізованого монтморилоніту // Східно–європейський журнал передових технологій. – 2016. – Т. 5/6 (83). – С. 23 – 29.
8. Prus V., Zhdanyuk N. Investigation of removal of hexavalent chromium and divalent cobalt from aqueous solutions by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles // EUREKA: Physics and engineering, Vol. 5(6). - p.81 - 88.
9. Тобілко В.Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення металами та радіонуклідами: Дис. канд. техн. наук. – Київ, 2016. – 184 с.
10. Пилипенко І.В. Синтез та сорбційні властивості мікро/мезопоруватих систем на основі пілар-монтморилоніту: Дис. канд. хім. наук. – Київ, 2016. – 147 с.

16. Ключові слова до розробки: ПІЛАР-МОНТМОРИЛОНІТ, ІНТЕРКАЛЯЦІЯ, ПОЛІГДРОКСОКОМПЛЕКСИ, МОДИФІКОВАНІ ГЛІНИСТІ МІНЕРАЛИ, СОРБЦІЙНА ОЧИСТКА ВОДИ, ПРИРОДНІ РАДІОНУКЛІДИ, ВАЖКІ МЕТАЛИ