

G21F 9/12 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)
B82Y 99/00 (2011.01)

(19)
 ČESKÁ
 REPUBLIKA



ÚŘAD
 PRŮMYSLOVÉHO
 VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-700**
 (22) Přihlášeno: **09.11.2016**
 (40) Zveřejněno: **16.05.2018**
(Věstník č. 20/2018)
 (47) Uděleno: **06.04.2022**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **18.05.2022**
(Věstník č. 20/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
 BONATO, M.; RAGNARSDOTTIR, K. V.; ALLEN, G. C. Removal of uranium (VI), lead (II) at the surface of TiO₂ nanotubes studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223, 3845-3857, ISSN 1573-2932.
 CN 102078792 A; US 6 517 804 B1.

(73) Majitel patentu:
 Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Řež, CZ
 ÚJV Řež, a.s., Husinec - Řež, CZ

(72) Původce:
 Ing. Jan Šubrt, CSc., Praha 8, CZ
 Ing. Jaroslav Boháček, Libčice nad Vltavou, CZ
 Mgr. Monika Palkovská, Brušperk, CZ
 Ing. Eva Pližingrová, Nelahozeves - Lešany, CZ
 Petr Svora, Dubňany, CZ
 Ing. Jana Pospěchová, Jirkov, CZ
 Lórant Szatmáry, Pěšice u Prahy, CZ
 Vojtěch Brynych, Praha 3, CZ

(54) Název vynálezu:
Sorbent na bázi nanočástic amorfního oxidu titaničitého

(57) Anotace:
 Amorfní nanočásticový sorbent na bázi oxidu titaničitého se připraví působením koncentrovaného vodného roztoku alkalického činidla v přítomnosti ledové tříště na titanyl-sulfát v jeho krystalické formě za současného míchání směsi tak, že její počáteční teplota je 0 °C, po ukončení míchání bude hodnota pH směsi minimálně 9 a její teplota dosáhne okolní teploty. Produkt reakce je tvořen nanočásticemi oxidu titaničitého, případně amorfního hydratovaného oxidu titaničitého, kdy tyto nanočástice jsou uspořádány do jehličkových agregátů, které odpovídají původním tvarům a rozměrům krystalů výchozího dihydrátu titanyl-sulfátu. Lze ho použít jako vysoce účinného sorbentu radionuklidů pro jejich odstraňování z kontaminovaných vod a jejich následnou separaci z vodného prostředí.

Sorbent na bázi nanočástic amorfního oxidu titaničitého

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby vysoce aktivního sorbentu na bázi oxidu titaničitého ve formě jehličkových agregátů nanočástic amorfního oxidu titaničitého, případně amorfního hydratovaného oxidu titaničitého, a jeho použití pro sorpci radionuklidů z kontaminovaných vod a jejich následné separaci z vodného prostředí.

10

Předmět vynálezu

Sorbent je na bázi amorfního oxidu titaničitého, a je tvořen nanočásticemi oxidu titaničitého, případně amorfního hydratovaného oxidu titaničitého, kdy tyto nanočástice jsou uspořádány do jehličkových agregátů, které odpovídají původním tvarům a rozměrům krystalů výchozího dihydrátu titanylsulfátu. Tento sorbent je použit pro odstraňování radionuklidů z kontaminovaných vod a jejich následnou separaci z vodného prostředí.

20

Dosavadní stav techniky

Kontaminace životního prostředí radionuklidy představuje stále reálné nebezpečí v souvislosti s lidskou činností spojenou s radioaktivními isotopy. Došlo k ní již vícekrát, ať již vlivem nehod či jako vedlejší efekt jiných činností či cíleně. Příkladem jsou havárie – v roce 1979 v jaderné elektrárně Three Mile Island v USA, v roce 1986 na Černobylské JE v bývalém SSSR a v březnu 2011 na prvním, druhém i třetím energobloku JE Fukušima-1 v Japonsku. Klíčovou otázkou pro řešení problémů souvisejících s takovými případy jsou vhodné sorpční materiály, které jsou schopné zachytit a dlouhodobě skladovat uvolněné nebezpečné radioisotopy, v této souvislosti zejména radiojód (hlavně ^{131}I s poločasem rozpadu 8 dní), radiocesium (^{134}Cs s poločasem rozpadu 2,2 let a ^{137}Cs s poločasem rozpadu 30 let), radiostroncium (^{90}Sr s poločasem rozpadu 28 let) a radioplutonium (^{239}Pu s poločasem rozpadu $2,4 \cdot 10^4$ let a ^{240}Pu s poločasem rozpadu $6,6 \cdot 10^3$ let).

Oxid titaničitý nebo různé titaničitany patří mezi materiály, které jsou často v této souvislosti zmiňovány [1 až 4]. V poslední době získal velkou pozornost mezoporezní TiO_2 díky své velké ploše povrchu, která může zvýšit povrchovou adsorpční kapacitu. Jeho rozpustnost je zanedbatelná a bod nulového náboje ležící při neutrální hodnotě pH umožňuje adsorbovat kovové ionty na TiO_2 v širokém rozmezí pH a iontové síly [5]. Jako mimořádně účinná forma oxidu titaničitého se ukázaly jeho nanočástice [2], ty ale tvoří ve vodném prostředí mimořádně stabilní disperze, jejichž separace z vodného prostředí je velmi obtížná až nemožná [6].

Konvenčně jsou nanočástice anatasu a jejich agregáty připravovány metodami sol-gel [7] nebo srážením z vodného prostředí [6, 8]. Tyto metody sice umožňují připravit nanočástice oxidu titaničitého s kontrolovanými vlastnostmi, většinou jsou ale náročné na provedení, a proto dosti nákladné a sorpční vlastnosti produktů nejsou často optimální.

Podstata vynálezu

50

Většinu problémů spojených s aplikací sorbentů na bázi oxidu titaničitého pro záchyt radionuklidů odstraňuje nová forma nanočásticového amorfního hydratovaného oxidu titaničitého, připravená z krystalických forem dihydrátu nebo monohydrátu titanylsulfátu jeho reakcí s koncentrovanými vodnými roztoky amoniaku nebo alkalických hydroxidů (NaOH).

55

V ledovém, alkalickém prostředí lze z výchozích krystalů titanylsulfátu extrahovat síranové aniony tak, že se zachovávají kostry podmřížky oxidu titaničitého, které následně fungují jako makroskopické vzory (templáty), do kterých se ukládají nanočástice oxidu titaničitého. Jinými slovy, tímto způsobem připravený produkt se skládá z nanočástic hydratovaného amorfního oxidu titaničitého, které tvoří pseudomorfózy o tvaru a velikosti totožnými s výchozími krystalky titanylsulfátu, a svými vlastnostmi se významně liší od hydratovaných oxidů titanu připravených jinými postupy.

Hydratovaný titanylsulfát tvoří běžně krystalky ve tvaru jehliček (obr. 1A a B) s patrnou vrstevnatou strukturou vyplývající z jeho uspořádání atomů v mřížce, obr. 1B. Tato morfologie zůstane plně zachována i v hydrolyzovaných produktech získaných navrženým postupem, obr. 1D a E). Srovnáním EDS grafů výchozího hydratovaného titanylsulfátu, obr. 1C, s produktem této hydrolyzy, obr. 1F, je zřejmé, že při zpracování hydratovaného titanylsulfátu došlo k úplnému odstranění síranových aniontů ze struktury.

Z tabulky je patrné, že takto připravený nanočásticový amorfní oxid titaničitý je typický mimořádně vysokou plochou povrchu přes 300 m²/g tomu odpovídajícím velmi malým rozměrem primárních částic okolo 4 až 5 nm. Charakterizace elektronovým mikroskopem, na kterém jsou tyto primární nanočástice patrné, je v souladu s údaji z měření porozity. Tyto vlastnosti předurčují materiál pro aplikace v různých sorpčních procesech.

Tab. 1 Shrnutí výsledků z měření měrného specifického povrchu a porozity hydrolyzovaného materiálu s výchozím titanylsulfátem od výrobců Sigma Aldrich a Precheza Přerov

Vzorek	Měrný specifický povrch [m ² /g]	NLDFT plocha povrchu [m ² /g]	Celkový objem pórů [cm ³ /g]	Průměr pórů [nm]	NLDFT* Průměr pórů [nm]
TIG-sigma	344	314	0,18	0,5	1,4
TIG-precheza	140	127	0,07	0,5	1,4

*NLDFT: Non-Local Density Functional Theory

Objasnění výkresů

Obr. 1. Morfologie a chemická analýza (EDS) výchozího dihydrátu titanylsulfátu (A, B, C) a připravených agregátů nanočástic (D, E, F).

Obr. 2. Kinetika sorpce radionuklidů Sr, Cs, Co a Eu.

Příklady uskutečnění vynálezu

1) Příprava sorbentů na bázi nanočástic amorfního oxidu titaničitého

40 Příklad 1

Byl vytvořen výchozí roztok, 100 g destilované vody, ochlazené na 4 °C, se smíchalo s 40 g ledu a 5 g vodného roztoku amoniaku o koncentraci 25 %. 4,80 g krystalické formy sloučeniny titanium (IV) oxysulfát dihydrát (>29% Ti jako základ TiO₂, technický stupeň čistoty, dodavatel Sigma Aldrich) bylo přidáno do výchozího roztoku s počáteční teplotou 0 °C a molárním poměrem Ti a NH₃ 1:2,2. Směs byla míchána po dobu 4 hodin, teplota směsi se zvýšila až na laboratorní teplotu (24 °C). Poté byly provedeny dvě dekantace následované filtrací, kdy se pevná látka oxidu titaničitého oddělila od suspenze. Amorfní oxid titaničitý se při pokojové teplotě nechal vysušit na filtru. U vzniklého oxidu titaničitého byl změřen měrný specifický

povrch a porozita, přičemž měrný specifický povrch byl $344 \text{ m}^2/\text{g}$, celkový objem pórů byl $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ a průměr pórů byl $0,5 \text{ nm}$.

Příklad 2

5

Byl vytvořen výchozí roztok, 100 g destilované vody, ochlazené na $5 \text{ }^\circ\text{C}$, se smíchalo s 48 g ledu a 5 g vodného roztoku amoniaku o koncentraci 29 %. 4,80 g krystalické formy sloučeniny titanium (IV) oxysulfát monohydrát (>29% Ti jako základ TiO_2 , technický stupeň čistoty, výrobce Precheza a.s.) bylo přidáno do výchozího roztoku s počáteční teplotou $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a molárním poměrem Ti a NH_3 1:2,2. Směs byla míchána po dobu 4 hodin, teplota směsi se zvýšila až na laboratorní teplotu ($24 \text{ }^\circ\text{C}$). Poté byly provedeny dvě dekantace následované filtrací, kdy se pevná látka oxidu titaničitého oddělila od suspenze. Amorfni oxid titaničitý se při pokojové teplotě nechal vysušit na filtru. U vzniklého oxidu titaničitého byl změřen měrný specifický povrch a porozita, přičemž měrný specifický povrch byl $140 \text{ m}^2/\text{g}$, celkový objem pórů byl $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ a průměr pórů byl $0,5 \text{ nm}$.

10

15

Příklad 3

Byl vytvořen výchozí roztok, 100 g destilované vody, ochlazené na $6 \text{ }^\circ\text{C}$, se smíchalo s 50 g ledu a 7,5 g roztoku hydroxidu sodného (50 g NaOH rozpuštěno ve 100 g H_2O), dále se přidalo 4,80 g krystalické formy sloučeniny titanium (IV) oxysulfát dihydrát (>29% Ti jako základ TiO_2 , technický stupeň čistoty, dodavatel Sigma Aldrich); $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ a molárním poměrem Ti a NaOH 1:2,5. Směs byla míchána po dobu 4 hodin, teplota směsi se zvýšila až na laboratorní teplotu ($24 \text{ }^\circ\text{C}$). Poté byly provedeny dvě dekantace následované filtrací, kdy se pevná látka oddělila od suspenze. Pevný produkt se při pokojové teplotě nechal vysušit na filtru.

20

25

Příklad 4

Byl vytvořen výchozí roztok, 100 g destilované vody, ochlazené na $4 \text{ }^\circ\text{C}$, se smíchalo s 50 g ledu a 7,5 g roztoku hydroxidu sodného (50 g NaOH rozpuštěno ve 100 g H_2O), dále se přidalo 4,80 g krystalické formy sloučeniny titanium (IV) oxysulfát monohydrát (>29% Ti jako základ TiO_2 , technický stupeň čistoty, výrobce Precheza a.s.); $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ a molárním poměrem Ti a NaOH 1:2,5. Směs byla míchána po dobu 4 hodin, teplota směsi se zvýšila až na laboratorní teplotu ($24 \text{ }^\circ\text{C}$). Poté byly provedeny dvě dekantace následované filtrací, kdy se pevná látka oddělila od suspenze. Pevný produkt se při pokojové teplotě nechal vysušit na filtru.

30

35

Příklad 5

Byl vytvořen výchozí roztok, 100 g destilované vody, ochlazené na $4 \text{ }^\circ\text{C}$, se smíchalo s 48 g ledu a 7,5 g roztoku hydroxidu sodného (50 g NaOH rozpuštěno ve 100 g H_2O), dále se přidalo 4,80 g krystalické formy sloučeniny titanium (IV) oxysulfát anhydrid (>29% Ti jako základ TiO_2 , technický stupeň čistoty, výrobce Precheza a.s.); $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ a molárním poměrem Ti a NaOH 1:2,2. Teplota směsi byla sledována a při dosažení $22 \text{ }^\circ\text{C}$ bylo míchání ukončeno. Poté byly provedeny dvě dekantace následované filtrací, kdy se pevná látka oddělila od suspenze. Pevný produkt se při pokojové teplotě nechal vysušit na filtru.

40

45

2) Sorpce radionuklidů

Sorpční experimenty byly provedeny statickou metodou, kdy v uzavřené nádobě (zkumavce) došlo k promíchávání fáze pevné (TiO_2) s kapalnou (demineralizovaná voda obsahující ionty radionuklidu) po stanovenou dobu (po vymezený čas, než koncentrace sledovaného radionuklidu dosáhla rovnovážného stavu mezi oběma fázemi). Poté se vzorky ve zkumavce centrifugovaly (separace fází), po odstředění byl odebrán alikvótní podíl kapalně fáze, který se proměřil pomocí gama spektrometru. Účinnost sorpce se poté vypočítala podle níže uvedeného vztahu.

50

55

$$K_D = \frac{A_{sl} - A}{A} \frac{V}{m}$$

Výsledkem určujícím rozdělení radionuklidu mezi pevnou a kapalnou fází po zvolené době kontaktu obou fází je potom distribuční konstanta K_D . Tato distribuční konstanta K_D popisuje adsorpční chování radionuklidu na pevné fázi, A_{sl} je hodnota počáteční relativní aktivity roztoku, A je hodnota relativní aktivity roztoku po adsorpci radioaktivního izotopu na pevné fázi, V je objem kapalné fáze (ml) a m je hmotnost pevné fáze (g).

S každou sadou vzorků bylo nutné zároveň změřit i tzv. slepý vzorek neboli standard, který neobsahoval pevnou fází a tudíž obsahoval po celou dobu procesu výchozí koncentraci sledovaného radionuklidu. Tato metoda je dostatečná ke sledování imobilizace daného radionuklidu (^{137}Cs , $^{152-4}\text{Eu}$, ^{85}Sr , ^{60}Co) v pevné fázi a k porovnávání rozdílů mezi jednotlivými matricemi.

Na obr. 2 je zobrazen průběh kinetiky sorpce radionuklidů Sr, Cs, Co, Eu, měření dokumentují vysokou účinnost materiálu pro sorpci těchto radionuklidů.

Koncentrace kationtů radionuklidů (Cs, Eu, Sr, Co) ve vodě se v případě testů statických pohybovala řádově 10^{-5} mol/l. Poměr fáze pevné a kapalné byl 1:150, tj. 0,01 g navážky sorbentu zalitý 1,5 ml H_2O . Výsledky sorpce radionuklidů ^{137}Cs , $^{152-4}\text{Eu}$, ^{85}Sr , ^{60}Co , při kterých došlo k téměř 100% sorpci radionuklidů z vody, jsou uvedeny v tabulce 2.

sorbent	Cs Sorpce [%]	Eu Sorpce [%]	Sr Sorpce [%]	Co Sorpce [%]
TiO ₂	97	99	99	99

25

Průmyslová využitelnost

Sorpční materiály na bázi oxidu titanu připravené podle předkládaného vynálezu mohou nalézt uplatnění jako vysoce účinné sorbenty radionuklidů z kontaminovaných vod, z odpadních vod jaderných elektráren, případně mohou být použity pro sanační technologie v případě likvidace ekologických zátěží nebo přímo pro likvidace ekologických havárií.

Odkazy

[1] T. Ohnuki N. Kozai, Adsorption behavior of radioactive cesium by non-mica minerals, Journal of Nuclear Science and Technology, 50 (2013) 369-375.

[2] R. Chakravarty, A. Dash, Role of Nanoporous Materials in Radiochemical Separations for Biomedical Applications, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13 (2013) 2431-2450.

[3] B.K. Singh, R. Tomar, S. Kumar, A.S. Kar, B.S. Tomar, S. Ramanathan, V.K. Manchanda, Role of the humic acid for sorption of radionuclides by synthesized titania, Radiochimica Acta, 102 (2014) 255-261.

[4] W. Yang, L. Guo, C.-Y. Chuang, P.H. Santschi, D. Schumann, M. Ayranov, Influence of organic matter on the adsorption of Pb-210, Po-210, Be-7 and their fractionation on nanoparticles in seawater, Earth and Planetary Science Letters, 423 (2015) 193-201.

[5] S. Wang, L. Tan, J. Jiang, J. Chen, L. Feng, Preparation and characterization of nanosized

TiO₂ powder as an inorganic adsorbent for aqueous radionuclide Co(II) ions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295 (2013) 1305-1312.

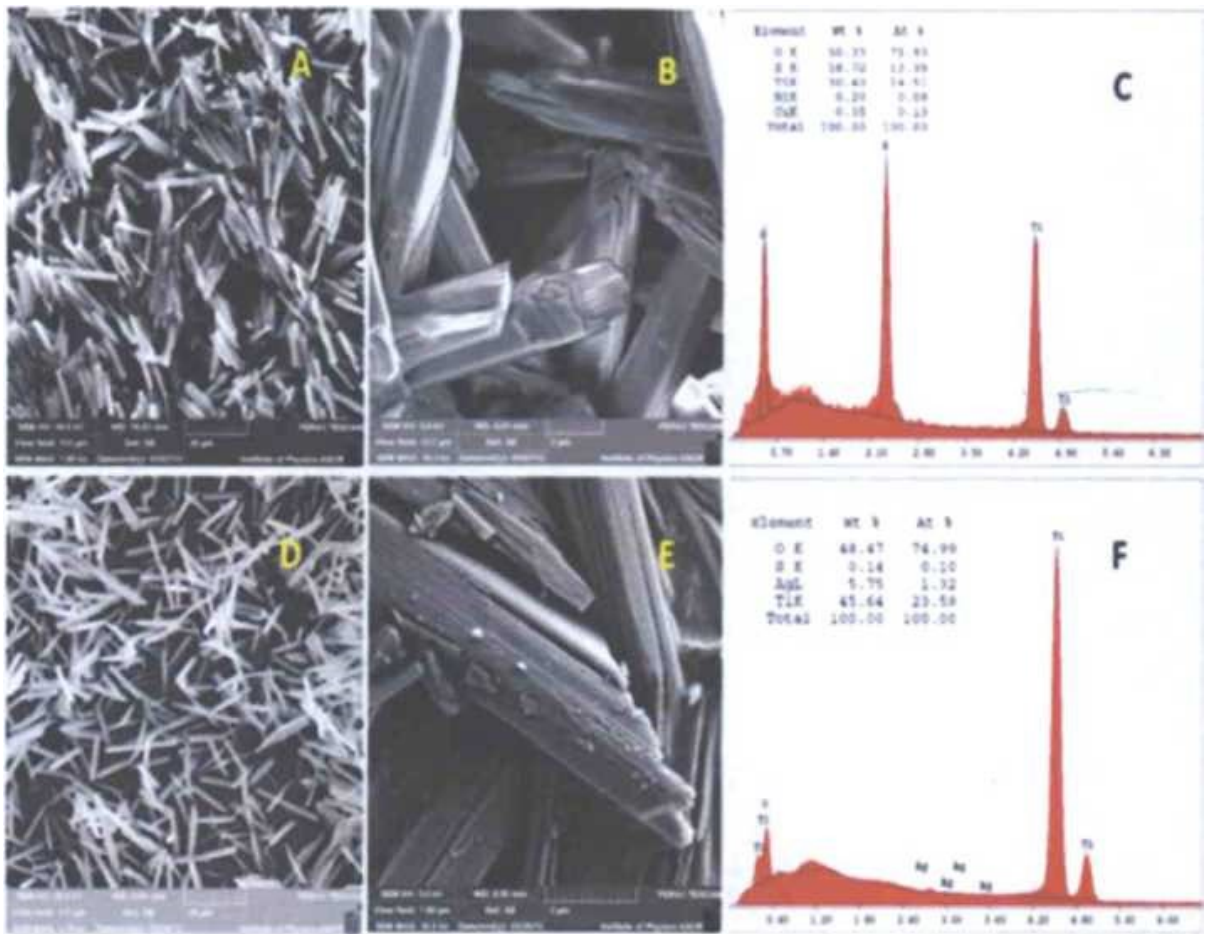
5 [6] M. Kolar, H. Mest'ankova, J. Jirkovsky, M. Heyrovsky, J. Subrt, Some aspects of physico-chemical properties of TiCL nanocolloids with respect to their age, size, and structure, *Langmuir*, 22 (2006) 598-604.

[7] D.H. Chen, R.A. Caruso, Recent Progress in the Synthesis of Spherical Titania Nanostructures and Their Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 1356-1374.

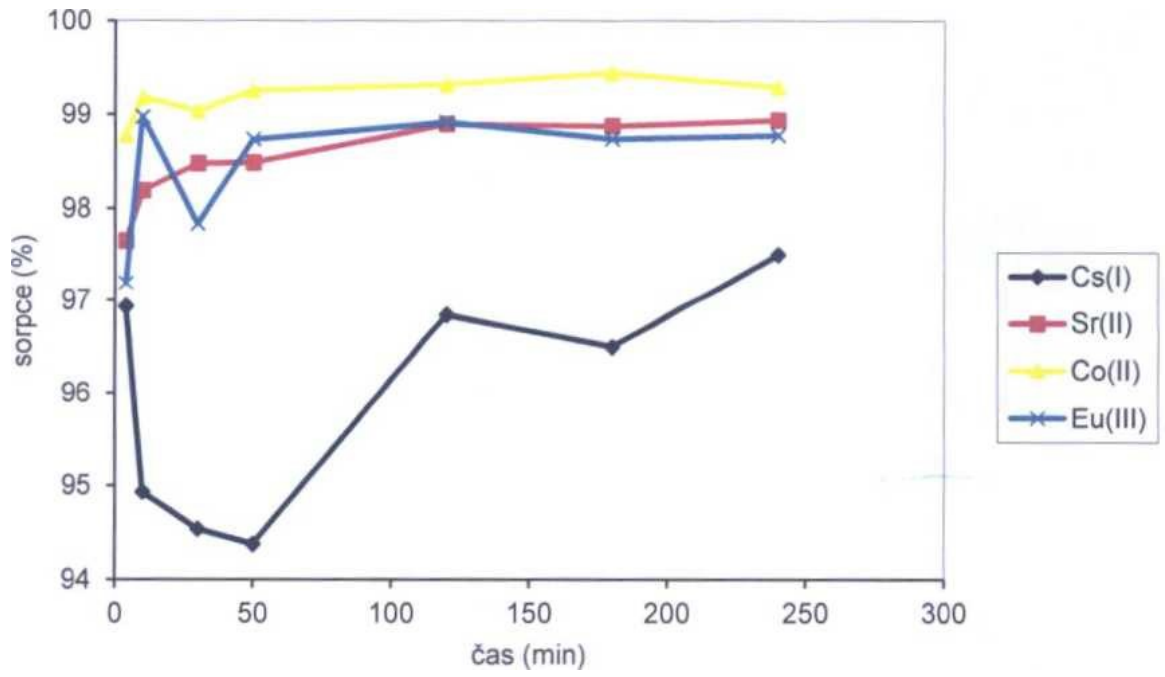
10 [8] V. Privman, D.V. Goia, J. Park, E. Matijevic, Mechanism of formation of monodisperzed colloids by aggregation of nanosize precursors, *J. C J. Colloid Interface Sci.*, 213 (1999) 36-45.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sorbent radionuklidů z vodného prostředí, **vyznačující se tím**, že sestává z amorfních nanočástic oxidu titaničitého, uspořádaných do agregátů odpovídajících jehličkovým tvarům a rozměrům krystalů titanylsulfátu, s kostrou podměřky z oxidu titaničitého, přičemž měrný specifický povrch sorbentu má alespoň 300 m²/g v případě dihydrátu titanylsulfátu a alespoň 120 m²/g v případě monohdrátu titanylsulfátu.
2. Sorbent radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nanočástice oxidu titaničitého jsou menší než 6 nm.
3. Způsob přípravy sorbentu radionuklidů z vodního prostředí podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se vytvoří výchozí roztok smícháním vody, ledové tříště a vodného roztoku alkalického činidla, k výchozímu roztoku s počáteční teplotou 0 °C se přimíchá krystalický titanylsulfát, přičemž molární poměr alkalického činidla a krystalického titanylsulfátu se pohybuje v rozmezí hodnot 1:2,2 až 1:2,5 Ti vůči alkalickému činidlu, přičemž míchání směsi se ukončí po dosažení teploty okolí.
4. Způsob přípravy sorbentu radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že směs se míchá po dosažení teploty okolí dalších 4 až 6 hodin.
5. Způsob přípravy sorbentu radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že jako alkalické činidlo je použit koncentrovaný vodný roztok amoniaku nebo hydroxidu lithného, sodného a draselného nebo kombinacemi těchto látek.
6. Způsob přípravy sorbentu radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že jako krystalický titanylsulfátu se používá dihydrát nebo monohdrát titanylsulfátu nebo anhydrid nebo kombinace dihydrátu a monohdrátu.
7. Způsob přípravy sorbentu radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že množství ledové tříště v celkové hmotnosti směsi tvoří s výhodou 25 až 30 % hmotn.
8. Použití sorbentu radionuklidů z vodného prostředí podle nároku 1, pro sorpci radionuklidů z vodného prostředí z kontaminovaných vod, z odpadních vod jaderných elektráren, případně při sanaci v případě likvidace ekologických zátěží nebo přímo pro likvidace ekologických havárií.



Obr. 1



Obr. 2.