

Л. И. Руденко, О. А. Гуменная, О. В. Джужа

Свойства динамических мембран из соединений кремнезема при ультрафильтрационной очистке воды от урана

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Показано можливість використання напівпроникних динамічних мембран, сформованих на основі суміші колоїдних частинок гідроксополімерів алюмінію, колоїдного кремнезему і полівінілового спирту при ультрафільтраційному очищенні води від урану. Встановлено вплив рН розчину, концентрації урану та тривалості процесу на коефіцієнт затримання урану й об'ємний потік очищуваної води.

Возможность применения полупроницаемых мембран из гидроокисей железа и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке грунтовых вод промплощадки объекта “Укрытие” от радионуклидов описана в статье [1]. Наиболее полная очистка грунтовых вод наблюдается при рН 2,60–2,80 для многозарядных ионов урана и стронция, а самая низкая — для однозарядного иона цезия. Недостатком метода очистки от радионуклидов [1] является необходимость введения стадии подкисления грунтовых вод до указанного значения рН. Разработанный метод может быть использован для очистки промышленных и сточных вод с малым содержанием урана (до 100 мг/дм³) в районах добычи и переработки урановых руд. О применении динамических мембран на основе гидроксо соединений алюминия и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке воды от урана уже сообщалось в публикации [2]. Оптимальные значения рН с максимальным коэффициентом задержания (до 97,4%) на этих динамических мембранах смещаются в сторону реакции, близкой к нейтральной (рН 5,2–5,4).

Авторами настоящего сообщения изучена возможность применения динамических мембран на основе гидроксо соединений алюминия, метасиликата натрия и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке воды от урана при рН 5,5–7,0. Добавление к растворам хлоридов алюминия, железа и некоторых других металлов высокощелочного метасиликата натрия приводит к образованию гидроксополимеров [3]. При подкислении раствора метасиликата натрия растворами хлоридов металлов мономерные силикатные ионы полимеризуются в полисиликатные ионы. Образуется смесь из положительно заряженных гидроксополимеров металла и отрицательно заряженного коллоидного кремнезема (см. Р. К. Айлер, 1959, 288 с.). Селективность динамических мембран обеспечивается тонким слоем коллоидных частиц или адсорбционным слоем макроионов, формируемых на поверхности пористой подложки из потока очищаемой воды, содержащей эти компоненты [4, 5].

Для формирования динамических мембран брали водные растворы солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, поливинилового спирта (ПВС) с концентрациями $2,8 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и 1% соответственно. Полученный раствор пропускали через ультрафильтрационную установку, включающую мембранный модуль и насосный агрегат шестеренного типа с устройством для регулирования производительности насоса. Создаваемое насосом влияние концентрационной поляризации устранялось с помощью турбулентного потока жидкости вдоль

мембраны. Для этого брали мембрану Мифил со средним размером пор 0,25 мкм. Рабочая поверхность мембранного модуля $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. Давление на входе в мембранный модуль 0,8 МПа. Структура коллоидной динамической мембраны, определяющая ее селективность и объемный поток, формируется под влиянием нормального (через мембрану) и тангенциального (вдоль мембраны) течения жидкости. Линейная скорость раствора вдоль мембраны — 2 м/с. Для охлаждения жидкости использовался термостат. На сформированных динамических мембранах изучали очистку соли $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией урана в растворе 2–20 мг/дм³. В фильтрате после очистки и в исходном растворе измеряли концентрацию урана и определяли коэффициент задержания урана R (R — отношение разности исходной и конечной концентрации урана в фильтрате к исходной его концентрации, выраженной в процентах). Концентрацию урана в воде определяли по стандартной методике фотометрического определения урана в виде комплекса уранила с арсеназо III с использованием фотометра КФК-2 при длине волны 670 нм [6].

Изучено влияние pH раствора на коэффициент задержания урана и объемный поток I_V очищаемой воды на динамических мембранах, полученных из растворов хлоридов алюминия и метасиликата натрия. Исходный раствор AlCl_3 , Na_2SiO_3 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при pH 4–7 подавали на ультрафильтрационную установку и на 15 мин в эту смесь добавляли раствор ПВС для достижения его концентрации в растворе $\sim 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$. Формирование динамической мембраны на пористой подложке вели при давлении 0,7–0,8 МПа в течение 30 мин. Процесс ультрафильтрации протекал при давлении 0,8 МПа 60–300 мин. В течение 60 мин очистки в зависимости от величины pH определяли значения R и I_V . pH раствора регулировали с использованием концентрированной азотной кислоты либо раствора гидроксида натрия. Установлено, что при увеличении pH раствора от 4,0 до 5,5 происходит существенный рост значений R от 2 до 94–96% (рис. 1, а). При дальнейшем росте pH до 7 значение R меняется незначительно до 96–98%. Получена экстремальная зависимость I_V от величины pH раствора. Максимальное значение I_V наблюдается при pH 5,5–6,0 ($16,8 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$). При дальнейшем росте pH до 7 значение I_V падает до $12,6 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$.

Таким образом, показана возможность применения динамических мембран на основе растворов, полученных из хлорида алюминия, метасиликата натрия и ПВС, при ультрафильтрационной очистке воды от урана. Исследовано влияние концентрации урана в исходном растворе и длительности процесса ультрафильтрации на изученном составе динамической мембраны на R и I_V очищаемой воды. Увеличение концентрации урана от 2 до 20 мг/дм³ воды мало сказывается на задерживающих свойствах мембран: величина R меняется от 90–95 до 90–94%, а значение I_V от $(17\text{--}18) \cdot 10^{-5}$ до $(20\text{--}21) \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. При увеличении времени ультрафильтрации происходит постепенное снижение величины I_V и одновременный рост значения R от 97,5 до 99,0% (табл. 1).

Таблица 1. Влияние длительности процесса ультрафильтрации на коэффициент задержания урана (R) и объемный поток воды (I_V) при очистке динамическими мембранами* при pH 6,0 и давлении 0,8 МПа

Характеристика	Длительность процесса ультрафильтрации, мин				
	60	120	180	240	300
R , %	97,5	98,1	98,5	98,8	99,0
I_V , м/с	$18,5 \cdot 10^{-5}$	$16,7 \cdot 10^{-5}$	$15,8 \cdot 10^{-5}$	$15,1 \cdot 10^{-5}$	$14,7 \cdot 10^{-5}$
t , °C	23	26	25,5	25,5	25

* Динамическая мембрана сформирована из раствора, содержащего $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 5 мг/дм^3 , ПВС $\sim 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$.

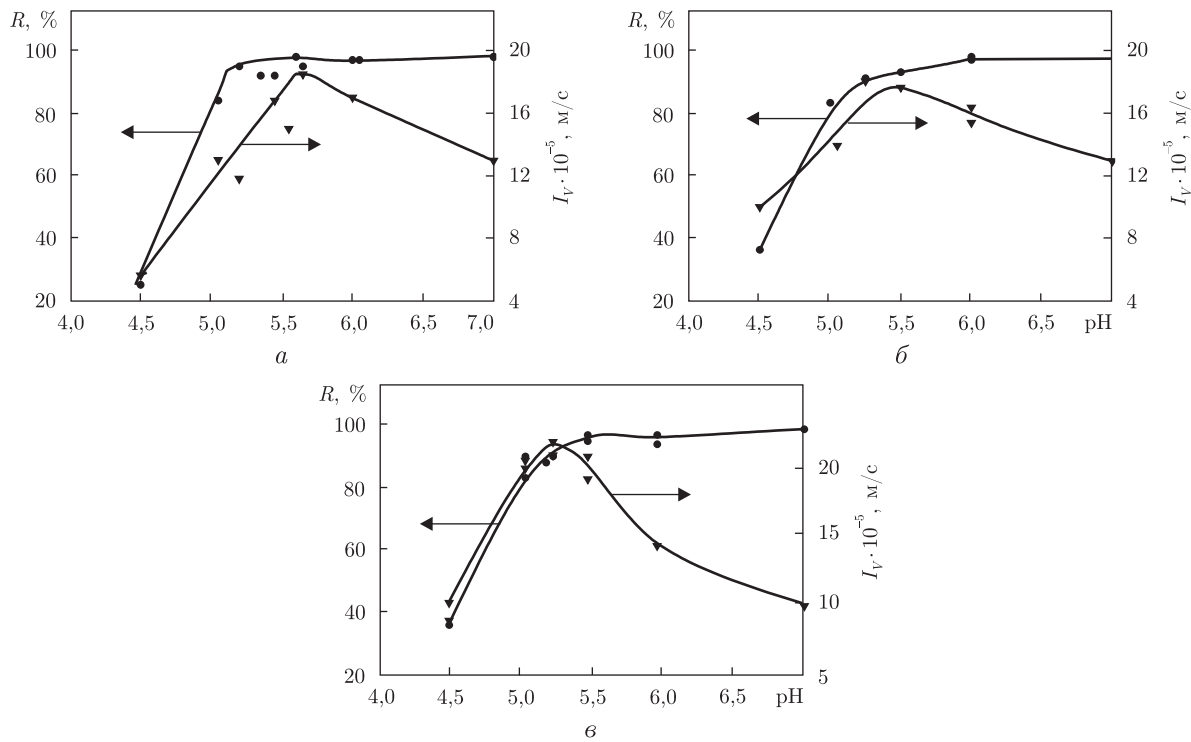


Рис. 1. Влияние pH раствора на коэффициент задержания урана (R) и объемный поток очищаемой воды (I_V) динамическими мембранами, сформированными из раствора, содержащего: *а* — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), Na_2SiO_3 ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 5 мгU/дм³, ПВС ($\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³); *б* — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), Na_2SiO_3 ($2,63 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 5 мгU/дм³, ПВС ($\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³); *в* — $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), Na_2SiO_3 ($2,82 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — 5 мгU/дм³, ПВС ($\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³)

На следующем этапе работы меняли состав динамических мембран. В раствор соли $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ вводили соль $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $2,63 \cdot 10^{-3}$ и $2,82 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, а также соль $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией урана 5 мг/дм³ и 1% раствор ПВС. Исследовано влияние pH раствора на коэффициент задержания урана и объемный поток очищаемой воды. Зависимости, полученные для этих составов, приведены соответственно на рис. 1, б, в. Указанные закономерности аналогичны приведенным ранее на рис. 1, а. Максимальные значения R (96–98%) наблюдаются при pH 5,5–7,0. Получена экстремальная зависимость I_V от значения pH. Самые высокие значения I_V наблюдаются при pH 5,5–6,0. При дальнейшем увеличении pH до 7 значение I_V снижается от $16,5 \cdot 10^{-5}$ до $12,8 \cdot 10^{-5}$ м/с (см. рис. 1, б) либо от $(14\text{--}19) \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$ м/с (см. рис. 1, в).

Наши результаты существенно отличаются от результатов, приведенных в статье [2]. Предложенный способ очистки воды от урана основан на использовании динамических мембран на основе смеси коллоидных частичек, полученных из растворов AlCl_3 ($2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), Na_2SiO_3 ($2,00\text{--}2,82$) $\cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и ПВС ($\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) при давлении 0,8 МПа, pH 5,3–7,0 [7]. При концентрациях урана 5–20 мг/дм³ наблюдается эффективная очистка воды от урана ($R = 93,0\text{--}98,0\%$) и значительное увеличение объемного потока воды ($I_V = (9,8\text{--}19,3) \cdot 10^{-5}$ м/с). Анализируя данные, представленные на рис. 1, а, в можно говорить о том, что предложенный нами способ очистки воды имеет

существенные преимущества по сравнению с данными работы [2]¹. При одинаковом значении коэффициента R объемные потоки воды в 3,5–6,7 раз превышают аналогичные объемные потоки, приведенные в статье [2]. Важным при промышленном применении описанного способа является то, что предложенные динамические мембраны можно использовать в нейтральных растворах или в растворах с рН, близким к 7,0.

Предложенный способ выделения урана из воды может быть использован для очистки промышленных и сточных вод с низким содержанием урана, например при переработке урановых руд в районах их добычи и переработки.

1. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е. Полупроницаемые динамические мембраны при ультрафильтрационной очистке воды от радионуклидов // Радиохимия. – 2007. – **49**, № 1. – С. 85–88.
2. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е., Ковальчук С. И. Свойства динамических мембран при ультрафильтрационной очистке воды от урана // Доп. НАН України. – 2007. – № 6. – С. 139–143.
3. Кучерук Д. Д. Обратноосмотические свойства динамических мембран из соединений кремнезема // Химия и технология воды. – 1991. – **13**, № 5. – С. 436–440.
4. Брык М. Т., Цаток Е. А. Ультрафильтрация. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
5. Духин С. С., Князькова Т. В. Коллоидно-электрохимические аспекты формирования и функционирования динамических мембран. Однослойные коллоидные мембраны // Коллоид. журн. – 1980. – **42**, № 1. – С. 31–42.
6. Лукьянов В. Ф., Савин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсената III // Журн. аналит. химии. – 1960. – **15**, № 3. – С. 311–314.
7. Пат. G 21 F 9/04, G 21 F 9/00 Україна, МПК (2006). Спосіб очищення води від урану / Л. І. Руденко, О. А. Гуменна, О. В. Джужа. – Заяв. № u 200808370; Заявл. 23.06.2008. – Опубл. 19.09.08.

*Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 07.11.2008

L. I. Rudenko, O. A. Gumennaya, O. V. Dzhuzha

Properties of dynamic membranes from silica compounds at ultrafiltration water purification from uranium

We show a possibility of application of semipermeable dynamic membranes formed on the basis of a mixture of colloid particles of aluminum, colloid silica, and polyvinyl alcohol by ultra filtration water purification from uranium. We have established the influence of pH of a solution, the uranium concentration, and the process duration on the uranium retention coefficient and the volume flux of purified water.

¹В работе использован динамический слой, сформированный из раствора, содержащего соль $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и ПВС с концентрацией $\sim 3,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.