

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

## Мембранные методы очистки воды, содержащей полимерные вещества и соединения урана, стронция и натрия

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

*Вивчено можливість очищення модельної системи, яка включає органічні сполуки пилепригнічувального складу — полімерне силаксинакрилатне зв'язуюче, та сполуки U, Sr й Na за рахунок використання методів ультра- і нанофільтрації. Присутність полімерного компонента в суміші істотно ускладнює подальше очищення, і його вилучення є складним завданням. Застосування мембранних методів дозволяє виконати очищення від силаксинакрилатного зв'язуючого та зменшити концентрацію U і активність Sr. Запропоновані методи можуть бути використані для попередньої підготовки рідких радіоактивних відходів на стадії перед термічним упарюванням трапних вод у хімічному цеху Чорнобильської АЕС, що має істотне практичне значення.*

Применение мембранных методов позволяет создать высокоэффективные и малоотходные технологии очистки воды от тяжелых металлов, радионуклидов и органических веществ. Для переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) наибольшее значение имеют ультрафильтрация и обратный осмос [1–3]. К их достоинствам относятся безреагентность процесса, значительное снижение объема отходов, позволяющее улучшить утилизацию и захоронение отходов, относительная простота установок и невысокие затраты энергии.

Перспективным методом очистки ЖРО от радионуклидов является процесс нанофильтрации [4] — обратноосмотический процесс разделения растворов низкомолекулярных веществ, обеспечиваемый морфологией композиционных ассиметричных мембран с ультратонким разделяющим слоем. Существует необходимость в разработке технологии и аппаратного оформления для предварительной очистки ЖРО из объекта “Укрытие” от органических соединений и радионуклидов.

Трапные воды объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС перерабатываются в химическом цехе методом упаривания. В этих водах отмечено большое количество органических полимерных соединений, входящих в пылеподавляющие растворы, которые используются на данном объекте. При переработке ЖРО органические вещества концентрируются и вулканизируются при нагревании, покрывая каучукоподобным составом внутренние поверхности теплообменного оборудования, что приводит к выходу их из строя.

В настоящее время на ЧАЭС накоплено около 20000 м<sup>3</sup> остатков ЖРО, которые в дальнейшем будут перерабатываться на новом заводе по переработке ЖРО. Концентраторы-доупариватели в химическом цехе и на заводе по переработке ЖРО имеют разную конструкцию. Так, в химическом цехе можно произвести ремонт доупаривателей, очистив их внутренние поверхности от вулканизованных полимерных отложений. В то же время выполнить аналогичный их ремонт на новом заводе невозможно из-за конструктивных особенностей неразборного аппарата, что может привести к остановке технологического процесса.

В связи с этим актуальными представляются исследования по выяснению возможности очистки пылеподавляющего раствора. В концентрат пылеподавляющего состава входят полимерное соединение силаксинакрилатное связующее ( $\sim 50\%$  по массе); остальное — неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7, глицерин, щавелевая, олеиновая и оксиэтилендифосфоновая кислоты и этиловый спирт.

Цель данной работы — выяснение возможности очистки модельной системы, включающей органические вещества пылеподавляющего состава, и соединения U, Sr и Na за счет использования методов ультра- и нанофильтрации. Радионуклиды U и Sr входят в состав ЖРО, а ионы  $\text{Na}^+$  являются основным компонентом этих отходов. Брали нерадиоактивные или слаборадиоактивные образцы реагентов: нитраты уранила и стронция, хлорид натрия. Концентрация U составляла  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ , Sr —  $50 \text{ мг/дм}^3$  и Na —  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Указанный модельный раствор очищался на специально созданных ультра- и нанофильтрационной установках.

Установка для ультрафильтрации описана в статье [5], а установка для нанофильтрации включает в себя мембранный модуль, насосный агрегат шестерённого типа ННШ-6, установленный на раму с асинхронным трехфазным электродвигателем типа 4АМ 71, устройство регулирования продуктивности насоса, манометры, расходную емкость и емкость фильтрата, коммуникации. Для исключения влияния концентрационной поляризации процесс очистки проводят при максимальной скорости тангенциального потока над мембранами ( $2,5 \text{ м/с}$ ).

Использовалась мембрана ОПМН-П производства ЗАО “Владипор” (Владимир, Россия), представляющая собой пористую пленку на основе ароматического полиамида с ультратонким селективным полипиперазинамидным слоем. Допустимое давление при очистке  $1,6 \text{ МПа}$ . Мембранный модуль — аппарат фильтр-прессового типа с поверхностью фильтрования  $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$ . Фильтр состоит из корпуса прямоугольного сечения размером  $150 \times 100 \text{ мм}$ . Внутри каждого пакета находится дренажная подложка из нержавеющей стали. В пакете имеется отверстие, соединенное с соседними пакетами и водоотводной трубкой фильтрата. Высота зазора между пакетами составляет  $0,7 \text{ мм}$ , что также создает дополнительные условия для снижения концентрационной поляризации. Для предотвращения перетока жидкости между рабочими элементами и стенками корпуса используются прокладки из резины. Все элементы установки изготовлены из нержавеющей стали.

При работе нанофильтрационной установки раствор на мембране разделяется на пермеат (фильтрат) и концентрат. В концентрате накапливаются полимерные органические соединения, U, Sr и Na. В фильтрате после очистки и в исходном растворе измеряли концентрацию указанных элементов и определяли коэффициенты задержания ( $R$ ) U, Sr и Na.  $R$  — отношение разности исходной и конечной концентрации искомого элемента к исходной его концентрации, выраженное в процентах. Концентрацию U в воде устанавливали фотометрически в виде комплекса уранила с арсеназо III на фотометре КФК-2 при длине волны  $670 \text{ нм}$  [6]. Концентрации Sr и Na определяли методом спектрометрии пламени на приборе ПАЖ-2, Sr — на пламенном фотометре с использованием литиевого светофильтра, согласно рекомендациям, приведенным в статье [7]. Содержание органических (полимерных) веществ в исходном растворе и в фильтрате было установлено методом бихроматной окисляемости (ХПК) [8]; возможность очистки пылеподавляющего раствора от силаксинакрилатного связующего — методом ультрафильтрации на мембране ОПМН-П при  $P = 0,8 \text{ МПа}$ . Исходный раствор ( $3 \text{ дм}^3$ ), содержащий  $15 \text{ мг U}$ ,  $150 \text{ мг Sr}$ ,  $300 \text{ мг Na}$  и  $25\text{--}30 \text{ мл } 23\%\text{-го}$  по массе концентрата пылеподавляющего состава при  $\text{pH } 6,0\text{--}6,1$ , подвергали процессу ультрафильт-

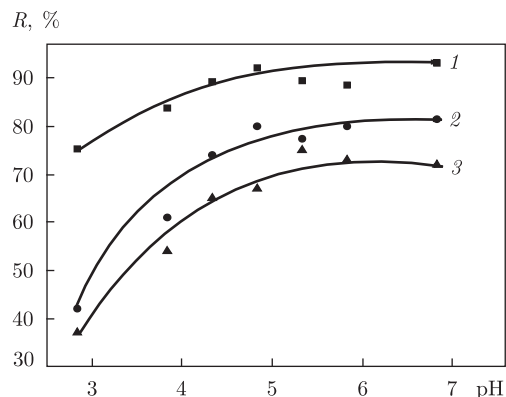


Рис. 1. Влияние pH раствора на коэффициент задержания U (кривая 1), Sr (кривая 2) и Na (кривая 3) при  $P = 1,6$  МПа

рации в течение 60 мин на фильтре площадью  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>. ХПК исходного раствора было 2700–3700 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, а ХПК фильтрата — 280–500 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, что свидетельствует о хорошей очистке от силаксинакрилатного связующего. Полимер накапливается в концентрате. Для него характерно образование осадка полимера при подкислении раствора до pH 4 и нагревании до температуры 60–70 °С.

Изучено влияние pH раствора на коэффициенты задержания U, Sr и Na при нанофильтрационной очистке модельной жидкости. Необходимость постановки такого исследования вызвана следующим. Известно, что в водных растворах состояние уранил-иона  $UO_2^{2+}$  обусловлено процессами гидролиза [9, 10]. Эти процессы приводят к образованию моноядерного гидроксокомплекса, а затем и полиядерных продуктов гидролиза, включая и нерастворимые частицы — полимеры коллоидных размеров [11, 12]. Так, в диапазоне pH 5–7 преимущественная форма нахождения урана — полимерный однозарядный ион  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  и, в незначительной концентрации, ионы  $UO_2OH^+$  и  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ . В наших экспериментах процесс очистки проводился при контакте фильтруемого раствора с углекислым газом воздуха. При этом образуются комплексы U(VI) и Sr(II) с карбонат- либо бикарбонат-ионами. Допускается наличие в растворе комплекса карбонатных анионов  $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ .

Влияние pH раствора на  $R$  для U, Sr, Na представлено на рис. 1. Кривую зависимости  $R$  от величины pH можно разделить на два участка. Так, в диапазоне pH от 3 до 5 происходит увеличение  $R$  для U от 75 до 90%, Sr от 42 до 80% и Na от 37 до 67% (см. рис. 1). Указанные явления вызваны разными причинами. Рост  $R$  для U на первом участке кривой, вероятно, связан с образованием полимерной формы  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ , а на втором участке при pH 5–7 — наличием нерастворимых частиц коллоидных размеров. Повышение  $R$  для Sr при pH 3–7, по-видимому, вызвано образованием нерастворимого карбонатного соединения стронция.

Высокие значения  $R$  многозарядных ионов и низкие величины  $R$  однозарядных ионов при нанофильтрации подтверждаются для целого ряда реальных вод [4]. Значение  $R$   $Na^+$  по 0,15%-му раствору NaCl равно 70% (паспорт на мембрану ОПМН-П ЗАО НТЦ “Владипор”). В присутствии многозарядных ионов уранила и Sr коэффициент задержания Na снижается. Так, при pH 3–5  $R$  для  $Na^+$  составляет лишь 37–67%. Однако при pH 5–7 за счет образования нерастворимых частиц коллоидных размеров в системе, содержащей U и Sr, влияние их ионной составляющей на  $R$  для Na снижается и,  $R$  составляет величину 70–72%.

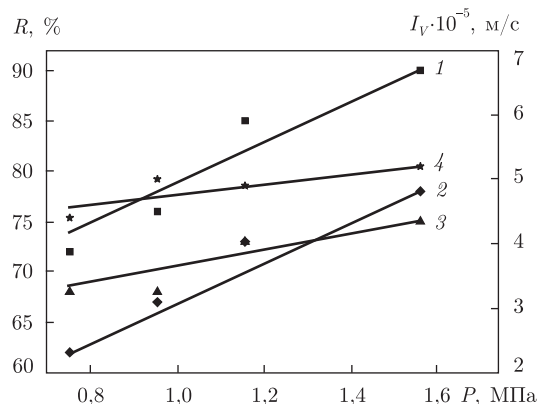


Рис. 2. Влияние давления на коэффициент задержания U (кривая 1), Sr (кривая 2), Na (кривая 3) и объемный поток очищаемой воды  $I_V$  (кривая 4) при pH 5,5

Исследовали влияние давления на  $R$  для U, Sr, Na и объемный поток очищаемой воды при нанофильтрационной очистке модельной жидкости. При повышении давления от 0,8 до 1,6 МПа происходит линейный рост величины  $R$  для U от 72 до 90%, Sr от 62 до 78% и Na от 68 до 75%, а также увеличение объемного потока очищаемой воды ( $I_V$ ) от  $4,4 \cdot 10^{-5}$  до  $5,2 \cdot 10^{-5}$  м/с (рис. 2). Эти данные, по-видимому, можно объяснить тем, что при повышении давления растет поток жидкости вдоль мембраны, что вызывает снижение концентрационной поляризации, а также увеличение доли нерастворимого комплекса карбоната U и Sr коллоидных размеров при контакте исходного раствора с углекислым газом воздуха.

Таким образом, авторами данного исследования показано, что применение мембранных методов — ультра- и нанофильтрации на мембране ОПМН-П на основе ароматического полиамида с ультратонким селективным полипиперазинамидным слоем существует возможность очистки воды от полимерного вещества — силасинакрилатного связующего и соединений U, Sr и Na. Мембранные методы очистки могут быть использованы для предварительной подготовки ЖРО на стадии перед термическим упариванием трапных вод в химическом цехе ЧАЭС, что имеет существенное практическое значение.

1. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. — Москва: Химия, 1978. — 352 с.
2. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация. — Киев: Наук. думка, 1989. — 288 с.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. — Москва: Мир, 1999. — 514 с.
4. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р. Нанофильтрация и нанофильтрационные мембраны // Химия и технология воды. — 1995. — **17**, № 4. — С. 375–397.
5. Руденко Л. И., Хан В. Е. Мембранные методы очистки жидких радиоактивных отходов из объекта “Укрытие” и грунтовых вод от радионуклидов // Доп. НАН України. — 2004. — № 10. — С. 203–208.
6. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. — Москва: Мир, 1985. — 385 с.
7. Саркаров Р. А., Уткина А. В. Определение стронция в подземных водах // Химия и технология воды. — 1990. — **12**, № 10. — С. 899–901.
8. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. — Москва: Химия, 1971. — 376 с.
9. Несмеянов А. Н. Радиохимия. — Москва: Химия, 1978. — 560 с.
10. Химия актиноидов: В 3 т. / Пер. с англ.; Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса. — Москва: Мир, 1991. — Т. 1. — 525 с.; Т. 3. — 647 с.
11. Боголепов А. А., Пшинко Г. Н., Корнилович Б. Ю. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащих уран // Химия и технология воды. — 2007. — **29**, № 1. — С. 18–26.

12. Корнилович Б. Ю., Пшынко Г. Н., Боголепов А. А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми минералами почв // Радиохимия. – 2006. – 48, № 6. – С. 525–528.

*Институт биоорганической химии  
и нефтехимии НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 02.01.2010*

**L. I. Rudenko, O. A. Gumenna, O. V. Dzhuzha**

**Membrane methods of treatment of water, which contains polymeric substances and compounds of uranium, strontium, and sodium**

*We studied the possibility to clean a model system, which includes organic compounds for the dust suppression, sylaksyn acrylate polymer binder, and compounds of uranium, strontium, and sodium, by using the methods of ultrafiltration and nanofiltration. The presence of the polymer component in the mixture significantly complicates a further purification, and its removal is a difficult task. The use of membrane techniques allows cleaning from the sylaksyn acrylate binding and reducing the concentration of uranium and strontium. The proposed methods can be used for the preparation of liquid radioactive waste at a stage before the thermal evaporation of ladder waters in the chemical work of the ChNPP, which has considerable practical importance.*