

Поведение солей щелочных металлов и аммония при наночистоте их водных растворов

© В. О. Каптаков, В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; * e-mail: vmilyutin@mail.ru*

Получена 26.03.2018, после доработки 26.03.2018, принята к публикации 05.04.2018

УДК 66.081+544.58

Исследовано поведение солей (хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов, боратов, ферри- и ферроцианидов) различных щелочных металлов (Li, Na, K, Cs) и аммония при наночистоте (НФ) их водных растворов. Показано, что НФ полимерная мембрана в области высоких концентраций солей (более 30 г/дм³) обладает низкой (1–5%) задерживающей способностью по отношению к ионам щелочных металлов и аммония. При более низких концентрациях солей задерживающая способность НФ мембраны увеличивается. При наночистоте растворов солей Na и K с анионами различного заряда задерживающая способность НФ мембраны повышается при увеличении заряда аниона. Изучена зависимость задерживающей способности НФ мембраны по нитрату натрия от pH. Показано, что данный показатель постоянен в диапазонах pH 2.0–5.5 и 7.5–13.0, в области pH 5.5–7.5 задерживающая способность снижается примерно в 2 раза. При изучении задерживания боратов натрия различного состава обнаружено, что растворы, содержащие крупные полиядерные анионы, состоящие из 4–5 атомов бора, задерживаются НФ мембраной с эффективностью 45–50%, а нейтральные молекулы борной кислоты мембраной практически не задерживаются. Сделан вывод о том, что метод наночистоте может быть использован для селективного отделения неактивных солей щелочных металлов от радиоактивных компонентов жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: наночистота, полимерная мембрана, соли щелочных металлов, извлечение.

DOI: 10.1134/S0033831119020114

В настоящее время мембранные методы (обратный осмос, ультра- и микрофилтратия) все шире используются в процессах водоподготовки и очистки сточных вод от токсичных примесей [1]. Применительно к очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) эти методы имеют ряд недостатков и ограничений. Обратносмотические мембраны способны к задерживанию практически всех компонентов очищаемых растворов. При этом происходит концентрирование не только радиоактивных, но и всех неактивных компонентов, что приводит к образованию значительных количеств вторичных отходов – высокосолевых концентратов обратного осмоса. Другим ограничением обратного осмоса является невозможность переработки высокосолевых (более 30–50 г/дм³) растворов. Микро- и ультрафилтративные мембраны весьма эффективны для очистки растворов от нерастворимых форм примесей (коллоидов, псевдоколлоидов, взвесей) [2, 3], однако, при этом не происходит удаления растворимых (ионных) форм извлекаемых компонентов.

Метод наночистоте (НФ) в отличие от других баромембранных процессов включает в себя помимо диффузионной и конвективной электростатическую составляющую механизма разделения,

обусловленную наличием на поверхности НФ мембраны активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором. В связи с этим в процессе наночистоте появляется возможность более эффективного задерживания многозарядных ионов по сравнению с однозарядными [4–6]. Данная особенность наночистоте делает ее весьма перспективной для переработки ЖРО с высоким соледержанием, в которых основной солевой фон составляют соли одновалентных щелочных металлов.

Ранее [7] нами исследовано извлечение из растворов ряда двух- и трехзарядных ионов металлов, а также микроколичеств радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr и ⁶⁰Co наночистотивной мембраной производства российской компании «РМ Нанотех». Была показана высокая селективность НФ мембраны при задерживании многозарядных катионов металлов, а также микроколичеств ⁸⁵Sr и ⁶⁰Co.

В настоящей работе более детально исследована способность НФ мембраны компании «РМ Нанотех» задерживать соли различных щелочных металлов и аммония, которые, как было сказано выше, часто определяют основной солевой фон жидких радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

Для изучения извлечения ионов из растворов методом нанофильтрации (НФ) использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех» (Владимир, Россия). Мембрана имеет многослойную структуру: нижний слой (подложка) изготовлен из нетканого полиэфира (лавсана); второй (промежуточный) слой – из полисульфонамида; третий (селективный) слой – из полипиперазинамида. Основные характеристики НФ мембраны: размер пор 1–2 нм, рабочий диапазон pH 1–12 (при 20–25°C), максимальная рабочая температура 45°C.

НФ мембрану испытывали в составе лабораторной установки, состоящей из НФ модуля типа NanoNF-1812 с полезной площадью фильтрации 0.3 м², циркуляционного насоса и манометров на входе и на выходе модуля.

Эксперименты проводили по следующей методике: модельный раствор помещали в исходную емкость и при помощи насоса пропускали его через НФ модуль в режиме циркуляции. Фильтрацию проводили при постоянном давлении на мембране, равном 6.5–7.0 атм. Периодически отбирали пробы фильтрата после мембраны и измеряли в нем концентрацию извлекаемого компонента. По полученным результатам рассчитывали значение задерживающей способности (R) НФ мембраны по соответствующему компоненту по формуле

$$R = (1 - C_{\text{ф}}/C_0) \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{ф}}$, C_0 – концентрация компонента в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

В работе изучали задерживающую способность НФ мембраны в водных растворах следующих солей: LiNO₃, NaNO₃, NaCl, KCl, NH₄NO₃, CsNO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆. pH раствора Na₃PO₄ составлял 12.0, растворов всех остальных солей – около 6. В процессе экспериментов изучали зависимость величины R НФ мембраны от концентрации солей в исходном растворе. Концентрацию варьировали путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой с pH ~6 или раствором NaOH с pH 12.0 в случае Na₃PO₄. Концентрацию солей определяли по табличным значениям плотности растворов [8, 9]. Плотность определяли весовым методом путем взвешивания мерной колбы с раствором объемом 100 или 50 см³ на аналитических весах с точностью до 0.0001 г.

Кроме вышеперечисленных солей определяли задерживающую способность НФ мембраны по

борной кислоте и боратам натрия различного состава. Для этого в раствор борной кислоты с концентрацией 0.5 моль/дм³ с pH 6.1 добавляли раствор ~12 моль/дм³ NaOH до достижения мольного соотношения NaOH/H₃BO₃ = 0.20, 0.40, 0.50 и 1.00 с образованием растворов боратов натрия состава NaB₅O₈, Na₂HB₅O₉, Na₂B₄O₇ и NaBO₂ с pH 8, 9.1, 9.6 и 11.5 соответственно. Для поддержания постоянной концентрации ионов натрия в растворе (0.5 моль/дм³) в раствор добавляли рассчитанное количество NaNO₃. Концентрацию борной кислоты и борат-ионов в растворах определяли объемным методом путем титрования раствором 0.2 моль/дм³ NaOH в присутствии маннита [10].

Для определения зависимости задерживающей способности НФ мембраны от pH в раствор NaNO₃ с концентрацией 10 г/дм³ добавляли растворы ~1 моль/дм³ HNO₃ или NaOH. Значения pH растворов измеряли с использованием иономеров марки «Экотест 2000».

Для приготовления модельных растворов использовали дистиллированную воду и реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч.

Результаты и обсуждение

Результаты определения зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны от концентрации солей (хлоридов и нитратов) различных щелочных металлов и аммония представлены на рис. 1. Полученные результаты показали, что для растворов хлоридов и нитратов лития, натрия, калия, цезия и аммония наблюдается одна и та же закономерность. В области высоких концентраций солей (более 30 г/дм³) значение R постоянно и находится на уровне 1–5%. В данной области концентраций наблюдается корреляция между размером гидратированного иона и R : более крупные ионы (Cs⁺) задерживаются несколько сильнее ионов с меньшим размером. При концентрации солей менее 30 г/дм³ для всех солей наблюдается резкое увеличение задерживающей способности НФ мембраны. Это связано, по-видимому, с увеличением степени гидратации ионов при уменьшении концентрации электролита и, соответственно, с увеличением эффективного размера ионов. Аналогичную зависимость понижения селективности нанофильтрационных мембран при увеличении исходной концентрации электролита отмечали авторы работы [11].

При рассмотрении зависимости R от концентрации солей натрия и калия с анионами различного заряда (рис. 2) прослеживается четкая закономерность: при увеличении заряда аниона повышается

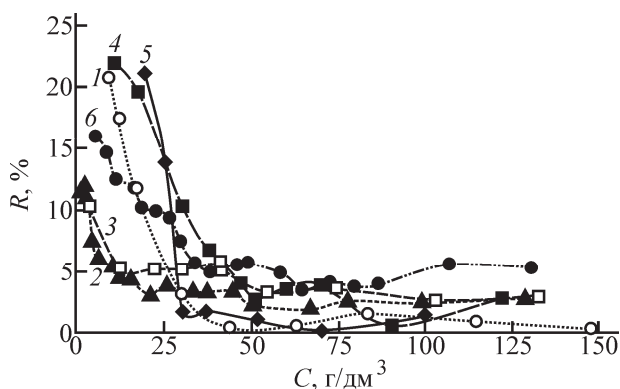


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по солям различных щелочных металлов и аммония. 1 – LiNO_3 , 2 – NaNO_3 , 3 – NaCl , 4 – KCl , 5 – NH_4NO_3 , 6 – CsNO_3

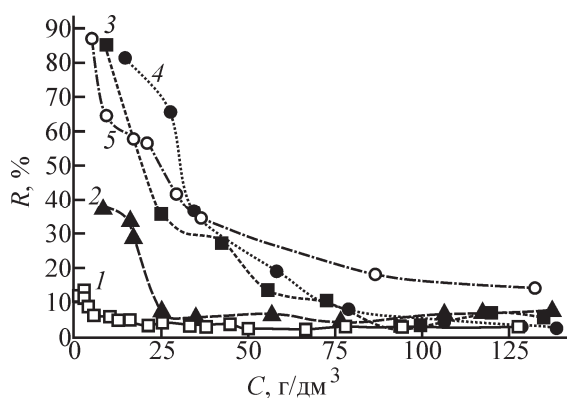


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по различным солям натрия и калия. 1 – NaNO_3 , 2 – Na_2SO_4 , 3 – Na_3PO_4 , 4 – $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 5 – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

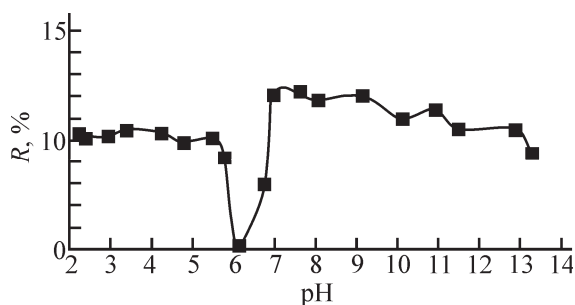


Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по NaNO_3 от pH раствора.

задерживающая способность НФ мембраны. Наиболее ярко эта закономерность прослеживается при переходе от однозарядных (NO_3^-) к двух- (SO_4^{2-}) и трехзарядным [PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$] анионам в растворах с концентрацией солей менее 25 г/дм^3 . Разница в задерживающей способности трех- и четырехзарядных [$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$] анионов прослеживается только в области высоких концентраций (более 50 г/дм^3).

Наблюдаемые явления в целом соответствуют

имеющимся данным о том, что НФ мембраны обладают большей задерживающей способностью по отношению к многозарядным ионам по сравнению с однозарядными независимо от знака заряда [12, 13]. Предполагается, что данный эффект связан с увеличением вклада электростатического взаимодействия иона с заряженной поверхностью мембраны, а также с повышением степени гидратации иона при увеличении его заряда. Различия в степени задержания ионов с одинаковым зарядом связаны, по-видимому, с разной степенью гидратации, а также со специфической адсорбцией ионов на поверхности мембраны [7].

На рис. 3 приведена зависимость задерживающей способности НФ мембраны от pH в растворе $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_3$.

Приведенные результаты показывают, что в диапазонах pH 2.0–5.5 и 7.5–13.0 задерживающая способность мембраны остается постоянной ($R \sim 10\text{--}12\%$). В узкой области pH 5.5–7.5 задерживающая способность снижается примерно в 2 раза ($R \sim 5\%$). Данное явление связано, по-видимому, с достижением в данном диапазоне pH изоэлектрической точки поверхности мембраны. В этой области pH поверхность мембраны становится незаряженной, при этом за счет снижения эффекта электростатического отталкивания и уменьшения потенциала Доннана облегчается ионный транспорт сквозь мембрану [14].

В связи с тем что соли борной кислоты достаточно часто содержатся в составе ЖРО, в частности, в кубовых остатках АЭС ВВЭР, было изучено поведение при нанофильтрации различных борсодержащих анионов. Известно [15], что при нейтрализации борной кислоты гидроксидами щелочных металлов образуются анионы следующего состава: B_5O_8^- , $\text{HB}_5\text{O}_9^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и BO_2^- . Сама борная кислота вследствие ее малой диссоциации в водных растворах находится в основном в виде нейтральных молекул.

Зависимость задерживающей способности НФ мембраны по борной кислоте и различным борсодержащим анионам от pH представлена на рис. 4. Из представленного рисунка видно, что нейтральные молекулы борной кислоты практически не задерживаются НФ мембраной. По мере нейтрализации H_3BO_3 происходит образование крупных полиядерных анионов, содержащих 4–5 атомов бора, которые значительно лучше задерживаются мембраной ($R \sim 45\text{--}50\%$). При полной нейтрализации борной кислоты образуются однозарядные анионы BO_2^- , которые относительно слабо задерживаются НФ мембраной ($R \sim 20\%$).

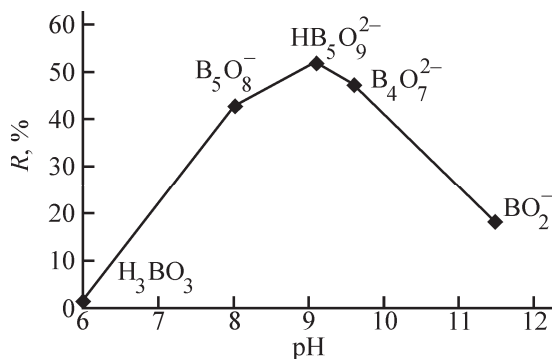


Рис. 4. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от pH по борной кислоте и различным борсодержащим анионам.

Таким образом, метод нанофильтрации перспективен для селективного отделения неактивных солей щелочных металлов – основной солевой составляющей жидких радиоактивных отходов.

Список литературы

- [1] Рябчиков Б. Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
- [2] Ершов Б. Г., Гелис В. М., Милютин В. В. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2009. N 4. С. 28–38.
- [3] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Кантаков В. О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 1. С. 30–33.
- [4] Брык М. Т., Нугматулин Р. Р. // Химия и технология воды. 1995. Т. 17, N 4. С. 375–396.
- [5] Al-Rashdi B. A. M., Johnson D. J., Hilal N. // Desalination. 2013. Vol. 315. P. 2–17.
- [6] Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P. et al. // J. Membr. Sci. 2015. Vol. 473. P. 16–27.
- [7] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Кантаков В. О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 6. С. 552–555.
- [8] Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 3-е изд. 432 с.
- [9] Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессинал, 2004. 998 с.
- [10] Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. Ч. 2. 1206 с.
- [11] Garcia F., Ciceron D., Saboni A., Alexandrova S. // Sep. Purif. Technol. 2006. Vol. 52. P. 196–200.
- [12] Yaroshchuk A. E. // Membr. Technol. 1998. Vol. 100. P. 9–12.
- [13] Голованева Н. В. Особенности механизма и влияние основных технических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: Дис. ... к.т.н. М., 2015. 156 с.
- [14] Савицкая Т. А., Котиков Д. А., Шичкова Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем. Пособие для студентов химического факультета. Минск: БГУ, 2011. 82 с.
- [15] Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 285 с.