

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

© 2020 г. В. О. Каптаков, В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова, П. Г. Зеленин,
Ю. О. Захарова, А. Ф. Селиверстов

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

Получена 18.02.2019, после доработки 03.03.2019, принята к публикации 12.03.2019

Исследовано извлечение из водных растворов оксалат- и этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)-ионов, анионных (АПАВ) и неионогенных (НПАВ) поверхностно-активных веществ, а также комплекса Со(III) с ЭДТА методом наночистоты (НФ). Показано, что с использованием полимерной НФ мембраны удается извлекать 98–99% НПАВ и ЭДТА, 85–90% АПАВ и оксалат-ионов и 76–97% комплекса Со(III)-ЭДТА. Показана возможность эффективного извлечения ЭДТА и оксалат-ионов НФ мембраной при варьировании рН раствора в диапазоне 1–13 и концентрации нитрата натрия от 0 до 150 г/дм³. Сделан вывод о перспективности использования метода наночистоты для эффективного удаления различных органических комплексобразующих и поверхностно-активных веществ, а также комплекса Со(III)-ЭДТА из растворов сложного солевого состава.

Ключевые слова: наночистота, полимерная мембрана, органические соединения, извлечение, водные растворы

DOI: 10.31857/S0033831120020082

ВВЕДЕНИЕ

В составе жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности кроме неорганических компонентов, как правило, присутствуют различные органические соединения, в частности, органические комплексобразующие и поверхностно-активные вещества. Основным источником поступления органических веществ в ЖРО являются дезактивационные растворы и воды санпропускников [1].

При переработке ЖРО присутствие органических соединений негативно сказывается на эффективности их очистки осадительными, сорбционными, мембранными и термическими методами, а также влияет на прочность цементного компаунда на стадии цементирования радиоактивных отходов.

Для очистки ЖРО от органических соединений используют в основном методы, основанные на химическом окислении перманганатом калия

или пероксидом водорода [1,2], озоном [3], гидротермальном каталитическом окислении [4], а также разрушение под действием УФ излучения [5]. Вышеперечисленные методы не лишены ряда недостатков: их применение связано с использованием коррозионно-активных и токсичных реагентов, требует сложного аппаратного оформления, происходит образование большого количества вторичных радиоактивных отходов.

Мембранные методы очистки растворов и сточных вод (обратный осмос, ультра-, микро- и наночистота) в значительной мере лишены вышеперечисленных недостатков. В предыдущих работах [6, 7] была показана возможность использования метода наночистоты для удаления ионов различных металлов и радионуклидов из водных растворов различного состава.

Настоящая статья посвящена изучению возможности извлечения из растворов различных ор-

ганических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ с использованием полимерной нанофильтрационной мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения извлечения органических соединений из растворов методом нанофильтрации (НФ) использовали нанофильтрационную полимерную мембрану производства компании «РМ Нанотех» (Владимир, Россия). Мембрана имеет многослойную структуру, состоящую из полиэфира, полисульфонамида и полипиперазинамида. Размер пор НФ мембраны составляет 1–2 нм, рабочий диапазон – рН 1–12 (при 20–25°C), максимальная рабочая температура – 45°C.

Методика проведения экспериментов заключалась в приготовлении модельного раствора с последующим пропусканием его через НФ модуль. Процесс НФ проводили при постоянном давлении на мембране, равном 6.5–7.0 атм, в режиме циркуляции, когда потоки концентрата и фильтрата возвращаются в одну и ту же ёмкость. По результатам анализа периодически отбираемых проб фильтрата после мембраны рассчитывали значение задерживающей способности (R) НФ мембраны по соответствующему компоненту по формуле:

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

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

В работе изучали задерживающую способность НФ мембраны по оксалат- и этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) ионам, а также по анионным и неионогенным поверхностно-активным веществам (АПАВ и НПАВ соответственно). В качестве АПАВ использовали додецилбензолсульфонат натрия, в качестве НПАВ – вспомогательное вещество ОП-10 – продукт обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Концентрацию ЭДТА в растворах в области высоких концентраций (более 1 г/дм³) определяли методом титрования нитратом висмута [8], оксалат-ионов – перманганатометрическим методом [9]. Более низкие концентрации ЭДТА и оксалат-ионов определяли фотометрическим методом по ослаблению окраски комплекса железа(III) с сульфосалициловой кислотой. Концентрации АПАВ и НПАВ определяли фотометрическим методом [8].

Извлечение органических компонентов проводили из растворов, содержащих фоновый электролит – нитрат натрия с концентрацией 10 г/дм³. При изучении зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны от концентрации органического компонента готовили раствор с максимальной концентрацией соответствующего вещества, который затем разбавляли раствором фонового электролита. При изучении зависимости R от рН корректировали значение рН исходного раствора путем добавления разбавленных растворов азотной кислоты или гидроксида натрия. При определении влияния концентрации нитрата натрия в исходный раствор вносили навески сухого нитрата натрия и перемешивали до полного растворения соли.

Кроме вышеперечисленных органических соединений в работе изучали задержание НФ мембраной комплекса Со(III) с ЭДТА. Комплекс готовили путем добавления нитрата кобальта(II) в раствор состава, г/дм³: ЭДТА 1.5, NaNO₃ 10, рН 10 с последующим барботированием воздухом в течение 16 ч до полного окисления Со(II) до Со(III) в составе комплекса с ЭДТА [10]. Степень задержания комплекса Со(III)–ЭДТА определяли путем измерения концентрации Со в исходном растворе и в фильтрате. Концентрацию кобальта определяли фотометрическим методом с использованием роданида аммония [11] после разрушения комплекса кипячением с концентрированной азотной кислотой.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения зависимости задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации различных органических соединений представлены на рис. 1.

Полученные результаты показали, что максимальная задерживающая способность НФ мембраны наблюдается для НПАВ (ОП-10) и ЭДТА. Во всем исследованном диапазоне концентраций значение R остается на одном уровне и составляет 98–99%. Аналогичная зависимость наблюдается для оксалат-ионов и АПАВ (додецилбензолсульфонат натрия), однако абсолютные значения R для этих компонентов несколько ниже (85–90%).

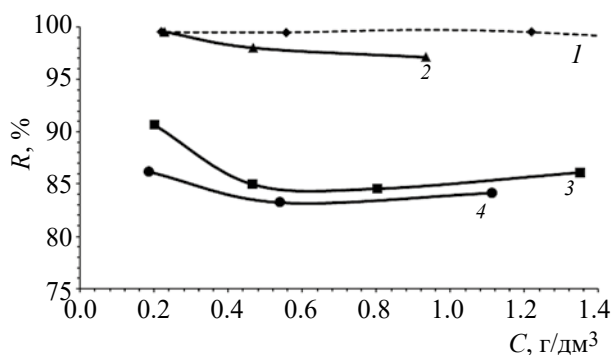


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации органических соединений: 1 – НПАВ (pH 7.5), 2 – ЭДТА (pH 5.3). 3 – АПАВ (pH 10.5), 4 – $C_2O_4^{2-}$ (pH 10.0).

Наблюдаемые явления связаны, по-видимому, с размерами молекул или ионов задерживаемых компонентов, а также со спецификой их взаимодействия с поверхностью полимерной мембраны.

В связи с тем, что значения pH радиоактивных отходов могут изменяться в широких пределах, была изучена зависимость задерживающей способности НФ мембраны по оксалат- и ЭДТА-ионам от pH исходного раствора. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей видно, что в области высоких концентраций ЭДТА ($C = 0.8$ г/дм³) в диапазоне pH 1–13 зависимости R от pH исходного раствора практически не наблюдается. В области более низких концентраций ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³) при увеличении pH от 1 до 5 наблюдается постепенное повышение задерживающей способности мембраны. При pH 5–8 значение R достигает своего максимума и при дальнейшем повышении pH постепенно снижается. Наблюдаемые явления можно связать с формами существования ЭДТА в водных растворах при различных значениях pH [12]. При pH менее 1 ЭДТА существует в виде недиссоциированных молекул H_4Edta . При повышении pH происходит образование частично протонированных анионов состава H_3Edta^- , H_2Edta^{2-} и $HEdta^{3-}$. При pH в диапазоне 5–9 доля $H_2Edta^{2-} + HEdta^{3-}$ составляет практически 100%. При pH свыше 11 преобладающей формой ЭДТА в растворе является полностью депротонированный анион $Edta^{4-}$. Все это говорит о том, что наиболее эффективно ЭДТА задерживаются НФ мембраной в виде анионов состава H_2Edta^{2-} и $HEdta^{3-}$. Недиссоциированные молекулы H_4Edta задерживаются мембраной значительно хуже.

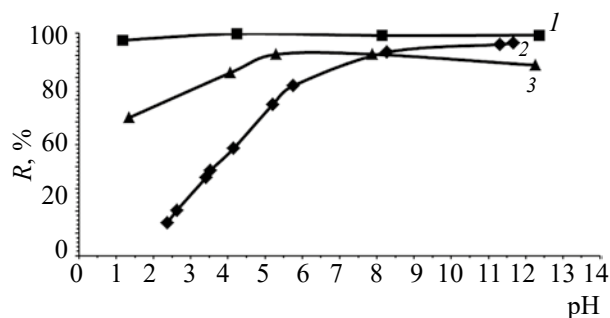


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от pH раствора: 1 – ЭДТА ($C = 0.8$ г/дм³), 2 – $C_2O_4^{2-}$ ($C = 0.9$ г/дм³), 3 – ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³).

Аналогичная картина наблюдается и в случае оксалат-ионов. При pH ~ 2, когда оксалат-ионы практически полностью находятся в растворе в виде свободной щавелевой кислоты, степень задержания не превышает 10%. При увеличении pH происходит нейтрализация щавелевой кислоты с образованием гидрооксалат- и оксалат-ионов. Максимум задерживающей способности НФ мембраны наблюдается при pH более 7, при котором единственной формой существования в растворе является оксалат-ион ($C_2O_4^{2-}$).

В связи с тем, что общий солевой фон ЖРО низкого и среднего уровня активности определяется в основном нитратами щелочных металлов, была изучена зависимость задерживающей способности НФ мембраны по оксалат-иону и ЭДТА в зависимости от концентрации в растворе нитрата натрия. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что во всех случаях при увеличении концентрации нитрата натрия в растворе до определенной концентрации наблюдается возрастание задерживающей способности по оксалат- и ЭДТА-ионам. При дальнейшем увеличении концентрации $NaNO_3$ значение R стабилизируется (за исключением случая ЭДТА, $C = 0.1$ г/дм³).

Причина наблюдаемого эффекта связана, по всей видимости, с формированием двойного электрического слоя на поверхности мембраны при высоких концентрациях нитрата натрия, что приводит к увеличению задерживающей способности НФ мембраны. Таким образом, метод НФ позволя-

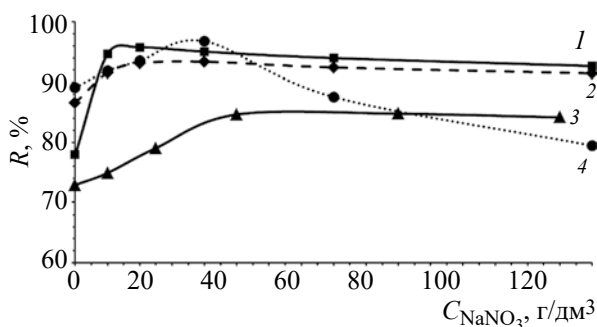


Рис. 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от концентрации NaNO_3 , по органическим соединениям: 1 – C_2O_4 ($C = 1$ г/дм³), 2 – ЭДТА ($C = 0.5$ г/дм³), 3 – C_2O_4 ($C = 6$ г/дм³), 4 – ЭДТА ($C = 0.1$ г/дм³).

ет извлекать различные органические компоненты из растворов с высоким солевым фоном.

В составе ЖРО кроме свободных органических примесей часто встречаются комплексные соединения органических лигандов с ионами переходных металлов. В частности, в кубовых остатках АЭС продукты коррозии и нейтронной активации конструкционных материалов (железо, марганец, никель, хром, кобальт) находятся в растворе в виде прочных комплексов с ЭДТА [13]. Наиболее сложную задачу при переработке кубовых остатков АЭС представляет удаление радионуклида ^{60}Co , связанного в прочный комплекс с ЭДТА ($K_{\text{уст}} = 36$) [14].

В связи с этим, нами была изучена возможность удаления комплекса Co(III) с ЭДТА НФ мембраной. Эксперименты проводили с использованием раствора, состава, г/дм³: ЭДТА 1.5; NaNO_3 10, рН 10 с исходной концентрацией кобальта 3.1 и 130 мг/дм³.

Полученные результаты показали, что с использованием метода НФ степень извлечения Co составила 76 и 97% при исходной концентрации кобальта 3.1 и 130 мг/дм³ соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод нанофильтрации может быть использован для эффективного удаления различных

органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ, а также комплексного соединения Co(III) с ЭДТА из растворов сложного солевого состава.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат. 1985. 184 с.
3. *Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г., Гелис В.М.* // Радиохимия, 2009, т. 51, № 3, С. 286.
4. *Авраменко В.А., Войт А.В., Дмитриева Е.Э., Добржанский В.Г., Майоров В.С., Сергиенко В.И., Шматко С.И.* // Докл. АН. 2008. Т. 418, № 3. С. 1.
5. *Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Морозов П.А., Камруков А.С., Шапковский С.Г.* // Радиохимия, 2008, т. 50, № 1, С. 62.
6. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптакое В.О.* // Радиохимия, 2016. т. 58, № 1, С. 30.
7. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптакое В.О.* // Радиохимия. 2016, т. 58, № 6, С. 552.
8. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия. 1984. 448 с.
9. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Количественный анализ. – М.: Химия. 1976. 408 с.
10. *Суховерхов С.В., Задорожный П.А.* // Вестн. ДВО РАН, 2009, № 2, С. 107.
11. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
12. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов В.И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544с.
13. *Омельчук В.В., Стахий М.Р., Савкин А.Е., Федоров Д.А., Корнев В.И.* // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34.
14. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. 1971. 456 с.