

ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИАЦИОННЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Есжанов Арман Бахытжанович

arman_e7@mail.ru

Докторант 1-го кафедры химии ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан
Научный руководитель – С.С.Досмагамбетова

Очистка и опреснение сточных вод является важной задачей во всем мире, особенно учитывая, что проблема нехватки питьевой воды в мире, как ожидается, в последующие 20 лет возрастет [1]. Поэтому поиск эффективного метода очистки воды является актуальной задачей. Среди загрязнителей воды наиболее важными являются нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, пестициды, фенолы, тяжелые металлы и т.д. В последнее время остро стоит проблема в очистке и концентрирования радионуклидов в жидкостях как природного, так и антропогенного характера. Среди методов очистки воды и концентрации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) особое место занимают мембранные процессы, характеризующиеся высокой селективностью, эффективностью и низким энергопотреблением. Существуют различные типы мембран, применяющиеся для этих целей: изотропные, анизотропные, композитные; плоские, трубчатые, волоконные; плетенные, спеченные или формованные. Основными материалами для изготовления плоских полимерных мембран являются: ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды, полисульфонамид, полиэфирсульфон, фторопласты, поливинилиденфторид, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиакрилонитрил, полиамиды, полиимиды, полиэтилен, полипропилен и многие другие полимеры. Один из вариантов получения мембран, это облучение полимерной пленки, макроструктура которых образована путем облучения ускоренными ионами с последующей физико-химической обработкой (ультрафиолетовое (УФ)-облучение и селективное химическое травление). В результате, получают так называемые трековые (ТМ) или ядерные мембраны.

Характерной особенностью и преимуществом ТМ является регулярная геометрия пор с возможностью контроля их количества на единицу площади и рекордного распределения узких размеров пор. Это, в свою очередь, обеспечивает заданную селективность и удельную производительность мембран. В настоящее время наиболее широко в качестве основы трековой мембраны используют пленки ПЭТФ. Свойства таких мембран достаточно хорошо изучены. К числу основных характеристик пленочных материалов на основе ПЭТФ следует отнести высокие прочностные и оптические характеристики, малые набухание и усадка, термостабильность, химическую индифферентность по отношению к сопряженным средам.

Наиболее часто используемые мембранные технологии для очистки воды и концентрации ЖРО - это обратный и прямой осмос, нано-, ультра- и микрофльтрация и мембранная дистилляция (МД). За последнее десятилетие интерес к разработке МД возрос из-за его высокой степени очистки нелетучих компонентов, высокой степени разделения и дезактивации, низкого рабочего давления, также к низким требованиям к температуре. Эффективное применение ТМ в мембранной дистилляции (МД) и процессах прямого осмоса фильтрации требует существенного расширения диапазона их характеристик (поровой структуры, гидрофобности/гидрофильности, создания на поверхности специальных химических групп).

С целью модификации поверхности материалов, применяются различные методы, такие, например, как нанесение покрытий, плазменная, лазерная, радиационная обработка,

методы прививочной полимеризации. Для применения ПЭТФ ТМ в мембранной дистилляции необходимо создать гидрофобный поверхностный слой, который обеспечит несмачиваемость каналов ПЭТФ ТМ в процессе эксплуатации в МД. Такие мембраны должны обладать высокой селективностью, производительностью, химической, механической, термической прочностью [2].

Для увеличения гидрофобных свойств ПЭТФ ТМ, была предпринята попытка прививочной сополимеризации стирола с триэтоксивинилсиланом (ТЭВС). УФ-инициированная сопрививка стирола и ТЭВС была выполнена следующим образом: образцы ПЭТФ ТМ размерами 10x15 см были промыты в воде в ультразвуковой бане в течение 10 мин. В качестве инициатора использовали БФ. Затем образцы были высушены, быстро промыты в этаноле и помещены в раствор мономеров ТЭВС и стирола в четыреххлористом углероде. Реакционная смесь была продута аргоном для удаления растворенного кислорода, плотно закрыта полиэтиленовой пленкой. Облучение вели под УФ-светом в течение 1 часа с каждой стороны. После чего образцы промывали сначала в четыреххлористом углероде, а затем в горячей воде для удаления с поверхности гомополимера. Высушивали при 50°C и взвешивали для определения степени прививки.

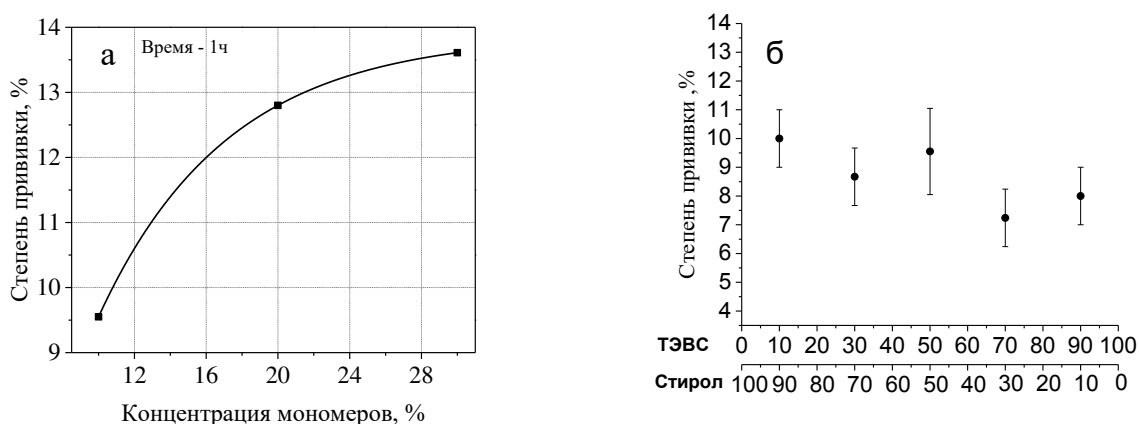


Рисунок 1 - Степень прививки стирола и ТЭВС на поверхность ПЭТФ ТМ при различных концентрациях (а) и соотношениях (б)

На рисунке 1, показано, что существует тенденция повышения степени прививки с увеличением концентрации стирола и ТЭВС. Стирол имеет высокую способность к полимеризации по сравнению с кремнийорганическими мономерами, т.е. стирол создает «центры» на поверхности для дальнейшей полимеризации. Следует отметить, что реакция не приводит к прививке без добавления стирола. Для определения оптимальных условий реакции другие параметры, такие как, расстояние до образца, время прививки поддерживались постоянными. Степень прививки мономерной смеси в разных соотношениях изменяется незначительно.

ИК-спектры модифицированных и исходных мембран (рис.2) были сняты на ИК-Фурье спектрометре Cary 600 Series Agilent Technologies (США) с использованием приставки однократного отражения на алмазе Gladiatr производства Pike (США). Полосы характеристик ПЭТФ составляют 3432 cm^{-1} (О-Н), 2972 cm^{-1} (С-Н-бензольное кольцо), 2910 cm^{-1} (алифатический СН), 1715 cm^{-1} (С=О группа) 1615, 1470, 1430, 1409 cm^{-1} (ароматические колебания углеродного скелета), 1238 cm^{-1} (С(О)-О), 980 cm^{-1} (О-СН₂). Наличие полос характеристик полистирола 1580-1600, 1450, 690, 530 cm^{-1} (СН-бензольное кольцо), 1480 cm^{-1} (С=С-бензольное кольцо). Наличие привитых ТЭВС установлено наличием колебаний Si-O-Si и Si-СН₃ при 1180-1110, 761 cm^{-1} соответственно. Низкая интенсивность указывает на низкую концентрацию добавок в привитом полимере.

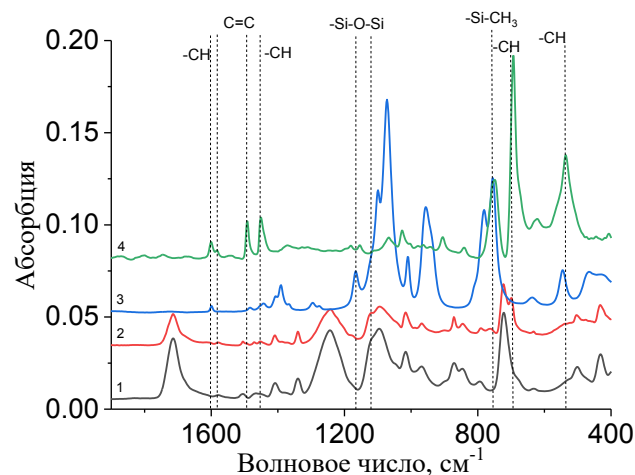


Рисунок 2 - ИК спектры исходной ПЭТФ ТМ (1), ПЭТФ ТМ модифицированный сополимером стирола и ТЭВС (2), ТЭВС (3), полистирол (4)

Для характеристики диаметров пор и морфологии после модификации ПЭТФ ТМ использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7500F. Визуализация модифицированных ПЭТФ ТМ показала, что после прививочной полимеризации наблюдается незначительное сужение размера пор. При разных соотношениях мономеров наблюдается образование привитого полимерного слоя. Морфология образцов резко изменилась в зависимости от степени прививки. Примеси различных размеров и форм на поверхности ПЭТФ ТМ происходили из-за способности к образованию ТЭВС нано- и микро размеров частиц [3].

Краевой угол смачивания (КУС) образцов измеряли с помощью цифрового микроскопа с увеличением в 1000x при комнатной температуре. КУС оценивали с использованием метода статической капли. Средний объем капли деионизированной воды составлял 15 мкл, а среднее значение КУС было получено путем измерения образца в пяти разных положениях.

Полученные модифицированные мембраны были протестированы в процессе МД. Принципиальная схема лабораторной установки мембранной дистилляции показана на рисунке 3.

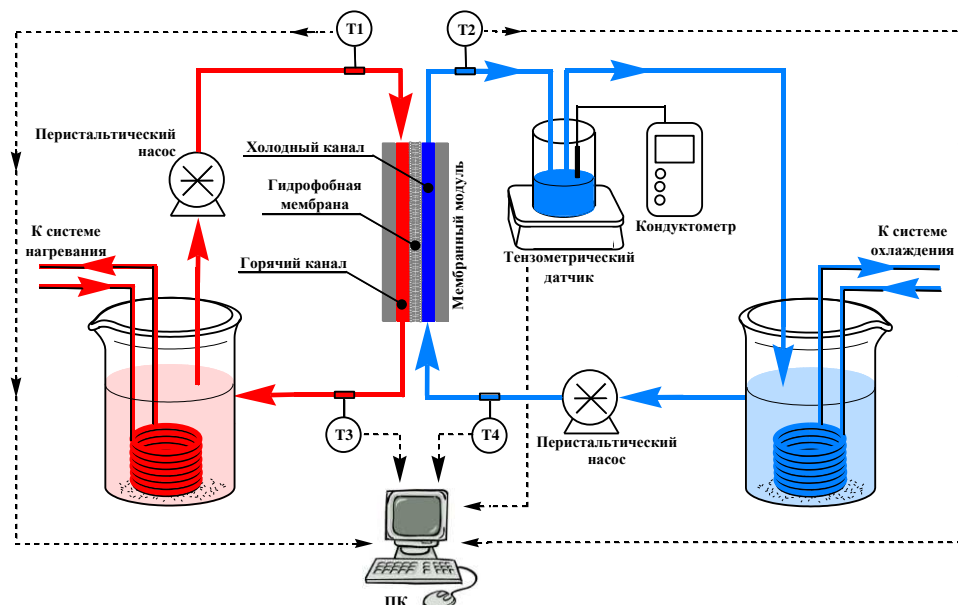


Рисунок 3 - Принципиальная схема лабораторной установки мембранной дистилляции

ЖРО были получены из охлаждающей системы Исследовательского ядерного реактора ВВР-К (Алматы, Казахстан) и содержали различные ионы, такие как Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, Sb, Sr, Mo, Cs, измеренные методом атомной эмиссии (таблица 1), а также радиоизотопы ^{60}Co , ^{57}Co , ^{137}Cs , ^{125}Sb , ^{124}Sb , ^{75}Se с различной активностью, измеренной с помощью гамма-спектрометра.

Гидрофобные ПЭТФ ТМ с различными диаметрами пор были использованы для оценки производительности пермеата, и фактора дезактивации (D) в зависимости от диаметра пор. Фактор дезактивации (D) рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{A_f}{A_p}$$

где A_f и A_p - удельная активность исходного концентрата и пермеата соответственно.

Результаты по факторам дезактивации радиоизотопов, активности исходного концентрированного радиоактивного раствора и пермеата представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Активность и фактор дезактивации концентрированного раствора и пермеата после процесса МД

Радиоизотоп	Активность концентрированного раствор (Бк/кг)	Активность пермеата (ПЭТФ ТМ, d=220 nm) (Бк/кг)	Фактор дезактивации D
^{60}Co	85.4±6.1	<1.0	85.4
^{137}Cs	1900±27	22,9	82,96
^{241}Am	<2.2	<0.32	4.9

Таблица 1 показывает, что при использовании модифицированного ПЭТФ ТМ наблюдается существенное понижение активности радиоизотопов в пермеате.

Таким образом, в данном исследовании был рассмотрен простой и эффективный метод гидрофобизации ПЭТФ ТМ путем УФ-прививочной сополимеризации стирола и триэтоксивинилсилана (при соотношениях 50:50 концентрации 20% в течение 60 мин). Результаты ИК-спектров, подтверждают наличие привитых мономеров на поверхность мембраны. Полученные образцы были использованы для очистки солевых растворов и жидких низкоактивных радиоактивных отходов. В процессе мембранной дистилляции модифицированные мембраны показали большие факторы дезактивации. Увеличение диаметра пор с 135 до 268 нм привело к увеличению производительности пермеата, однако вместе с этим происходило понижение степени очистки солевого раствора.

Данный тип метода гидрофобизации можно эффективно использовать в процессе мембранной дистилляции для очистки жидких радиоактивных отходов.

Список использованных источников

1. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines, (2017).
2. I.Korolkov, A.Yeszhanov, Y.Gorin, M.Zdorovets Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation, Mater. Res. Express. 5 (2018) 1–7.
3. Eykens L., De Sitter K., Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B. Membrane synthesis for membrane distillation: A review // Separation and Purification Technology. - 2017. - Vol.182. - P. 36–51.