

Odstranění iontů kovů z vodných roztoků pomocí ultrafiltrace s využitím organického polymeru

Anna ČERNÁ, Pavel KŮS, Semen GOGULIN, Sára DOUBRAVSKÁ
Centrum výzkumu Řež, Hlavní 130, Husinec-Řež, 250 68, Česká republika,
anna.cerna@cvrez.cz

Souhrn

Ultrafiltrace patří k široce používaným membránovým procesům v celé řadě odvětví od úpravy pitné a odpadní vody po průmysl za účelem recyklace toku nebo přidání hodnoty pozdějším produktům. V jaderném výzkumu a energetice je ultrafiltrace využívána k odstranění aktinoidů v koloidní či pseudokoloidní formě z odpadních vod. Cílem studie bylo zjistit možné využití ultrafiltrace k odstranění rozpuštěných kovů z roztoku s využitím polyakrylové kyseliny jako organického polymeru.

Klíčová slova: membránové procesy, ultrafiltrace, polyakrylová kyselina

Summary

Ultrafiltration is a widely used membrane process in a wide range of industries from drinking and wastewater treatment to industry for recycling the stream or adding value to downstream products. In nuclear research and energy, ultrafiltration is used to remove actinoids in colloidal or pseudo colloidal form from wastewater. The aim of the study was to determine the possible use of ultrafiltration also for the removal of dissolved metals from a solution using polyacrylic acid as an organic polymer.

Keywords: membrane processes, ultrafiltration, polyacrylic acid

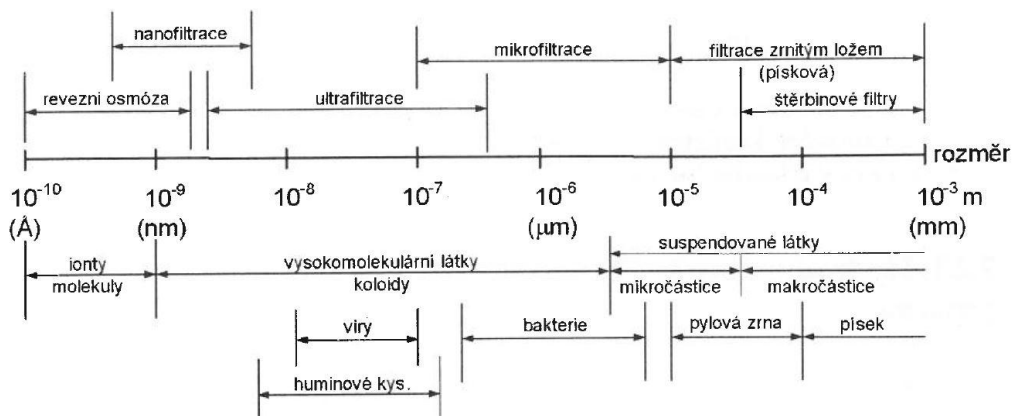
Úvod

V minulých desetiletích byly vyvíjeny různé druhy membránových separačních procesů. Tyto procesy našly své uplatnění ve výrobě pitné vody a později i v čištění rozličných procesních a odpadních vod. Rozšíření užití membránových technologií se stalo důvodem vzniku celé řady komerčních produktů, ať už se jedná o membrány samotné, či komplexní technologická řešení. Vzhledem k dostatečné odolnosti membrán, a ověření jejich funkčnosti v konvenčních technologiích úpravy vod, byly membránové technologie aplikovány i v jaderném průmyslu. Jsou zde využívány jako alternativní metoda zpracování kapalného radioaktivního odpadu vedle tradičních technologií, jako je například sorpce. Přitom se nemusí nutně jednat o plnou náhradu konvenčních technologií, ale jejich podporu v případech, kdy konvenční technologie nejsou dostatečně účinné či ekonomické.

V současné době se ukazuje, že výzkumná infrastruktura Centrum výzkumu Řež, reaktor LVR-15, produkuje různé druhy kapalných odpadů (rozdílná složení radionuklidů, obsah organických látek, aj.). Spektrum odpadů se pohybuje od čisté vody, až po zasolené roztoky s obsahem kyseliny borité, železa a hliníku. Čištění vod komplikuje fakt, že obsahuje radionuklidy, které ztěžují nakládání s těmito odpady. Z tohoto důvodu je ideální použít právě ultrafiltraci, při které dojde k neselektivnímu zakoncentrování veškerých nežádoucích látek v jednom proudu a vyčištěné vody v proudu druhém (v případě provedení cross-flow) či k prosté filtraci s občasným proplachem membrány (v případě provedení dead-end).

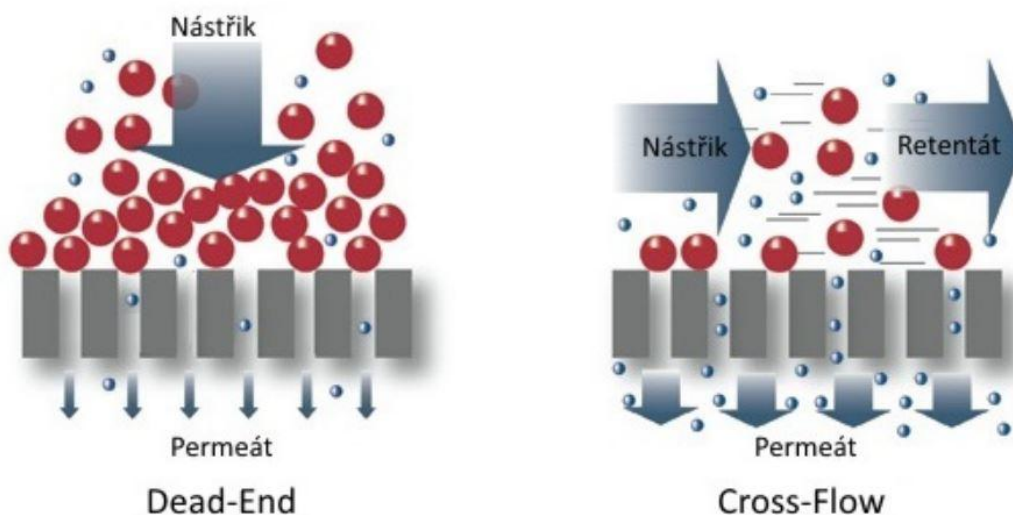
Ultrafiltrace

V současné době existuje mnoho typů membránových technologií, které je možné rozdělit do několika kategorií podle hybné síly uplatňující se při separaci složek roztoku, a to gradient tlaku, gradient elektrického potenciálu, gradient teploty a gradient koncentrace. Ultrafiltrace se spolu s mikrofiltrací, nanofiltrací a reversní osmózou řadí k tlakovým membránovým procesům. V těchto separačních procesech se používá selektivní polopropustná membrána, kterou se pod tlakem přivádí vstupní roztok. V závislosti na vlastnostech membrány (velikost pórů) část vstupního roztoku membránou prochází (permeát) a některé látky jsou membránou zadržovány (retentát). Rozdělení tlakových membránových procesů na základě velikosti pórů, a tedy i velikosti částic, které jsou membránou zadržovány je uvedeno na Obr. 1. [1]



Obr. 1 Rozdělení tlakových membránových procesů [1]

Při membránových procesech je základním a více používaným uspořádáním příčný nátok roztoku na membránu (cross-flow) oproti klasickému filtračnímu uspořádání dead-end. Při uspořádání cross-flow zpracováváný roztok protéká podél povrchu membrány a vznikající permeát odtéká v kolmém směru od vstupního proudu, jak je patrné z Obr. 2.



Obr. 2 Uspořádání Dead-end a Cross-flow [2]

Využití ultrafiltrace v současnosti

Ultrafiltrace se využívá v široké škále odvětví od čištění pitné a odpadní vody po chemický, potravinářský a farmaceutický průmysl za účelem recyklace toku nebo přidání hodnoty pozdějším produktům. V jaderném průmyslu je ultrafiltrace často používána k odstranění alfa radioaktivity z odpadních vod. Aktinoidy obsažené v odpadních vodách jsou často přítomné v koloidní či pseudokoloidní formě a mohou být účinně odstraněny ultrafiltrací. Kromě samotného odstranění koloidních částic z roztoků může být ultrafiltrace použita jako předstupeň reversní osmózy. Ultrafiltraci je také možné použít k odstranění rozpuštěných kovů v případě, kdy jsou tyto kovy vysráženy do formy větších komplexů, které je možné separovat (např. využitím komplexačního činidla, kdy kovy formují sraženinu, ale ostatní ionty jako sodík, draslík, vápník volně procházejí do permeátu).

Bylo publikováno několik studií zabývajících se zpracováním radioaktivních odpadů pomocí ultrafiltrace. Jedná se zejména o ultrafiltraci po přidání činidel, a to buď povrchově aktivních látek, tzv. micelar enhanced ultrafiltration (MEUF) nebo polymeračních činidel u tzv. seeded ultrafiltration/polymer assisted ultrafiltration (PAUF). V případě první variace bylo popsáno použití dodecylsírany sodného (SDS) jako povrchově aktivní látky [3], která byla přidána do zpracovávaného roztoku, proběhlo míchání v řádu hodin a tento roztok byl následně přečištěn přes membránu. Nejvyšší retence radioaktivních kovů bylo dosaženo v rozmezí pH 8-11, kdy došlo k téměř kompletnímu odstranění většiny radioaktivních kovů s výjimkou iontů Cs.

V případě PAUF se jedná o použití činidel jako polyethylenimin (PEI) a mikrokrystalický chitosan (MCH) pro radionuklidy Co-60 a Cr-51[4]. Proces probíhá obdobně jako v případě MEUF – přidání činidla, míchání, reagování a následná filtrace přes polymerní membránu. Dosažené dekontaminační faktory jsou pro laboratorní aparaturu 52 až 68 a pro pilotní jednotku 37 až 62. Ve studii [5] bylo popsáno kromě PEI i použití kyseliny polyakrylové (PAA) na odstranění Co-60 a Sr-90 přes membránu z regenerované celulózy. Hodnoty retence dosahovaly hodnot srovnatelných s nízkotlakou RO. Použití PEI bylo rovněž testováno pro odstranění Cu, Ni a Zn [6] v kombinaci s membránou z acetátu celulózy, kde bylo zjištěno, že retence kovů rostla s rostoucím pH a také, že mírně klesala v přítomnosti solí (NaCl, K₂SO₄). Výše uvedenými činidly neproběhlo výrazné odstranění Cs-137. K odstranění Cs-137 z roztoku byl použit hexakynoželeznanat měďnatý (CuFC) při alkalickém pH [4] a hexakynoželeznanat nikelnatý (NiFC) v kombinaci s kompozitní ultrafiltrační membránou [7]. Při použití NiFC bylo také zjištěno zvýšení retence Cs přidáním SDS.

Testy ve studii [8] proběhly s reálným kapalným RAO, jednalo se o roztok obsahující Co-60, Zn-65, Ba-133, Cs-134, Cs-137, Eu-152 a Am-241. Ultrafiltrace probíhala přes keramickou membránu a použitá činidla byla sodná sůl polyakrylové kyseliny (NaPAA), činidlo INSTAR AS (kopolymer makromolekulárního akrylamidu a polyakrylátu sodného) a hexakynoželeznanat kobaltnatý (CoCF). Zpracování RAO probíhalo obdobným způsobem jako ve výše uvedených příkladech. Nejlepších výsledků bylo dle studie dosaženo kombinací všech tří uvedených činidel.

Další testy s reálným roztokem RAO, jehož složení je zobrazeno níže, byly provedeny v rámci studie [9]. Ultrafiltrace probíhala za použití keramické membrány a činidel NaPAA a CoCF. Tato studie zjistila snížení dekontaminačních faktorů při přidání obou činidel zároveň a dále navrhla dvoufázový systém. V první fázi proběhne přidání CoCF s následnou filtrací přes membránu, v druhé fázi se k získanému permeátu přidá NaPAA a opět proběhne jeho zpracování přes membránu.

V praxi se ultrafiltrace se uplatňuje při čištění vod bazénu vyhořelého paliva, oplachových vod a kondenzátu z odparek a vodných roztoků z procesů výroby plutonia. Srážení v kombinaci s ultrafiltrací má potenciál dosáhnout vysokých dekontaminačních faktorů (1000 pro α zářiče a 100 pro β a γ zářiče). Vzhledem k radiačnímu zatížení je vhodnější volit anorganické materiály membrán (např.: Zr/C, MEMBRALOX®, GRAM INSIDE®).

Příkladem průmyslové aplikace je čištění chladiva na jaderné elektrárně v Callaway ve Spojených Státech. Pro čištění chladiva reaktoru byly použity čtyři UF moduly a během procesu bylo odstraněno 70 % radioaktivity spolu se suspendovanými látkami, tj. dekontaminačního faktor 70. Permeát z ultrafiltrace byl následně dočištěn na ionexovém filtru na minimální limit detekce.

Ultrafiltrace je používána ve 2 stupních v Enhanced Actinide Removal Plant na JE Sellafield.

Experimentální část

Byly připraveny roztoky obsahující kyselinu boritou (ETE), dusičnan železitý nonahydrát (Fisher Chemical) a dusičnan hlinitý nonahydrát (Fisher Chemical). Pro úpravu pH byl použit KOH (Lachner). Jako organický polymer byla použita kyselina polyakrylová PAA (Sigma Aldrich) o molekulových hmotnostech M_w 100 000 a 250 000. Stanovené množství PAA bylo přidáno do testovaného roztoku, který byl následně míchán po dobu 30 minut pomocí magnetické míchačky (IKA). Roztok se pak nechal reagovat dalších 60 minut a následně byl filtrován přes ultrafiltrační jednotku na testování flatsheet membrán (Obr. 3). Jednotka se skládá z vysokotlakého čerpadla a vlastní filtrační komory s polysulfonovým membránovým filtrem GHPS Media 0.02A Micron 47 MM disc (Filtration Group). Polysulfonový filtr byl předem vysušen a zvážen. Hodnota průtoku jednotkou byla nastavena na 20 ml/min. Během experimentů byly odebírány vstupní a výstupní vzorky, které byly dále analyzovány.



Obr. 3 Laboratorní ultrafiltrační jednotka

Výsledky

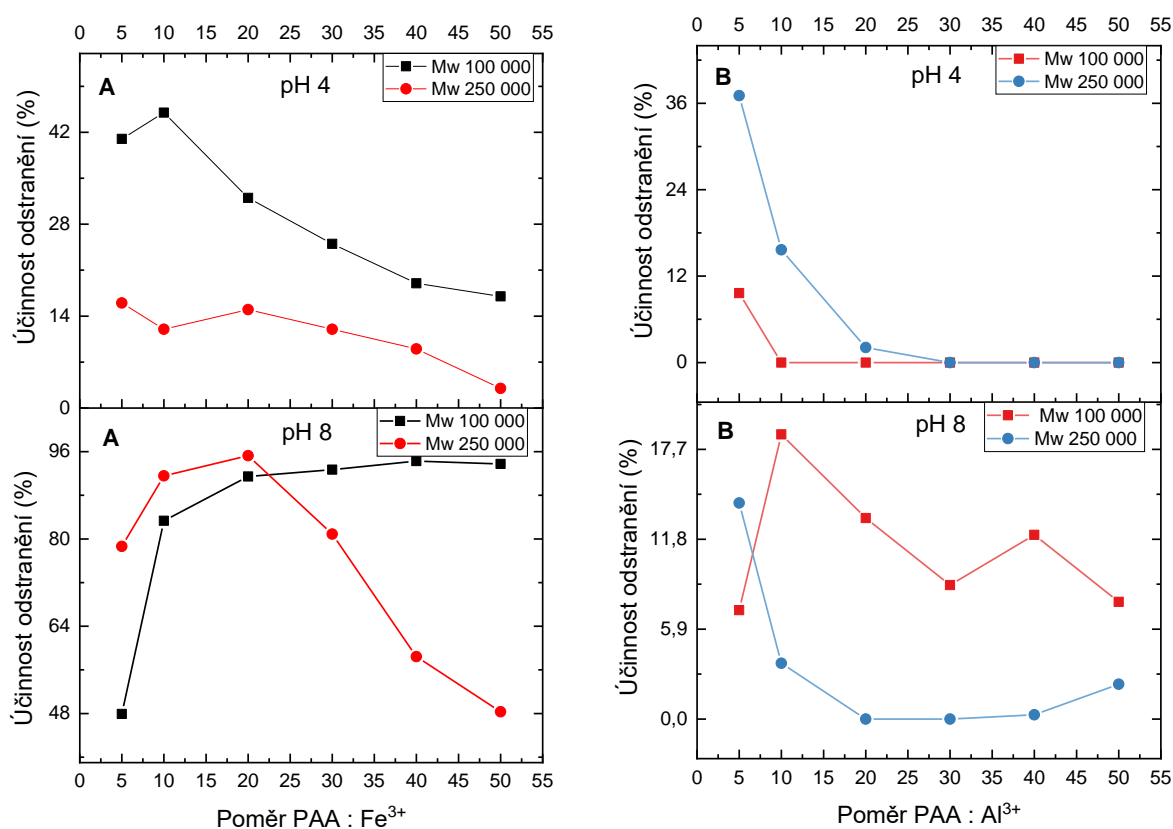
Byly provedeny experimenty s roztoky obsahujícími ionty železa a roztoky obsahujícími ionty hliníku. Experimenty byly prováděny jak při alkalickém, tak kyselém pH. Účinnost odstranění iontů železa při použití PAA o M_w 100 000 při alkalickém pH vzrůstala v závislosti na poměru PAA: Fe^{3+} a při poměrech 20 až 50 dosahovalo více jak 90 %. V případě PAA o M_w 250 000 byl tento trend opačný, při nižších poměrech PAA: Fe^{3+} bylo dosaženo vyšších hodnot účinnosti odstranění iontů železa a to až 95 %, ale polovičního odstranění v případě vyšších poměrů PAA: Fe^{3+} . V případě kyselého prostředí bylo u obou molekulových hmotností PAA bylo dosaženo nízkých hodnot odstranění iontů železa. Tyto hodnoty klesaly se zvyšujícím se poměrem PAA: Fe^{3+} .



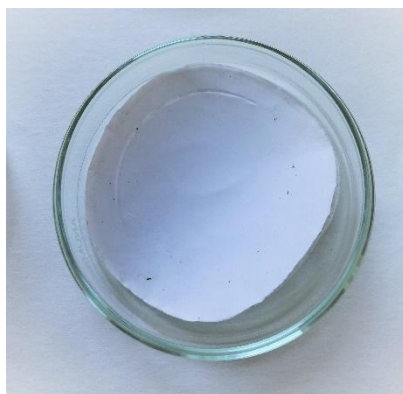
Obr. 4 Ultrafiltrační membránový filtr po experimentech s roztokem obsahujícím Fe^{3+}

Hlinité ionty byly touto metodou při kyselém pH odstraněny pouze při nižších poměrech organického polymeru ke kovu, a to pouze z 12 a 36 % při použití PAA Mw 100 000 a Mw 250 000. Se zvyšujícím se poměrem pak již hlinité ionty nebyly odstraněny z roztoku vůbec. Obdobná situace byla v případě vzorků v alkalickém prostředí, kde v případě použití PAA Mw 250 000 klesala účinnost odstranění Al^{3+} iontů se vzrůstajícím poměrem PAA: Al^{3+} od 14 % až k nulovým hodnotám. Při použití PAA Mw 100 000 nebyl pokles účinnosti odstranění iontů tak výrazný, nejvyšší hodnoty byly však nízké a to 18 % a klesaly se vzrůstajícím poměrem přidané PAA k 7 %. Vývoj účinnosti odstranění železitých a hlinitých iontů pomocí kombinace ultrafiltrace a PAA při různých poměrech PAA ku iontu kovu a různých pH je zobrazen na

Obr. 5.

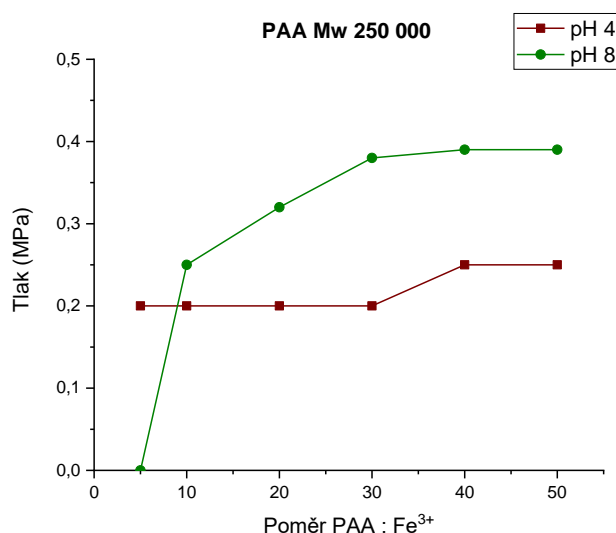


Obr. 5 Účinnost odstranění Fe^{3+} (A) a Al^{3+} (B) pomocí kombinace ultrafiltrace a PAA při různých poměrech PAA k iontu kovu a různých pH



Obr. 6 Ultrafiltrační membránový filtr po experimentech s roztokem obsahujícím Al^{3+}

V případě experimentů s roztokem Fe^{3+} docházelo při použití PAA o vyšší molekulové hmotnosti k mírnému zvyšování tlaku na ultrafiltrační membráně se vzrůstajícím poměrem PAA: Fe^{3+} , jak je zobrazeno na Obr. 7.



Obr. 7 Vliv poměru PAA: Fe^{3+} na zvyšování tlaku na ultrafiltrační membráně

Závěr

Na laboratorní jednotce pro testování flatsheet membrán proběhly dvě série experimentů s obsahem železitých a hlinitých iontů. Byly použity polysulfonové membrány o velikosti póru 20 nm a polyakrylová kyselina jako přidávaný organický polymer. Lze konstatovat, že v případě dobře zvolené kombinace ultrafiltrační membrány, dávky organického polymeru a pH lze úspěšně odstranit železité ionty z roztoku kyseliny borité. Míra odstranění dosahovala v alkalickém prostředí u obou testovaných molekulových hmotností PAA až 95 %. Naproti tomu ionty hliníku byly touto metodou odstraněny jen v omezené míře, a to s účinností maximálně 37 %.

Poděkování

Prezentované výsledky byly realizovány v rámci Institucionální podpory Ministerstva průmyslu a obchodu.

Literatura

- [1] Jelínek L. a kol. Desalinační a separační metody v úpravě vody. 1st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2009. P. 129. ISBN 978-80-7080-705-7
- [2] Rajabzadeh A.R., Membrane Fouling During HollowFiber Ultrafiltration of Protein Solutions: Computational Fluid Modeling and Physicochemical Properties, PhD thesis, University of Waterloo, 2010.
- [3] Juang, R. S., Xu, Y. Y., & Chen, C. L. (2003). Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 218 (1–2), 257–267. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00183-2)
- [4] Chmielewski, A. G., Harasimowicz, M., & Zakrzewska-Trznadel, G. (1999). Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment. *Czechoslovak Journal of Physics*, 49 (S1), 979–985. <https://doi.org/10.1007/s10582-999-1027-y>
- [5] Dang, T. T. H., Li, C. W., & Choo, K. H. (2016). Comparison of low-pressure reverse osmosis filtration and polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration for the removal of Co and Sr from nuclear plant wastewater. *Separation and Purification Technology*, 157, 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.019>
- [6] Volchek, K., Krentsel, E., Zhilin, Y., Shtereva, G., & Dytnerky, Y. (1993). Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals. *Journal of Membrane Science*, 79 (2–3), 253–272. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85120-L](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85120-L)
- [7] Svitsov, A. A., Khubetsov, S. B., & Volchek, K. (2011). Membrane treatment of liquid wastes from radiological decontamination operations. *Water Science and Technology*, 64(4), 854–860. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.629>
- [8] Zakrzewska-Trznadel, G., & Harasimowicz, M. (2004). Application of ceramic membranes for hazardous wastes processing: Pilot plant experiments with radioactive solutions. *Desalination*, 162 (1–3), 191–199. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00042-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00042-6)
- [9] Zakrzewska-Trznadel, G. (2003). Radioactive solutions treatment by hybrid complexation-UF/NF process. *Journal of Membrane Science*, 225 (1–2), 25–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00261-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00261-8)