

Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан, С. И. Ковальчук

Свойства динамических мембран при ультрафильтрационной очистке воды от урана

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

The application of semipermeable dynamical membranes on the basis of Al hydroxocompounds and polyvinyl alcohol to the ultrafiltration purification of water from U is demonstrated. The effect of pH, the concentration of U, duration of the process, and content of organic compounds on both the retention coefficient for U and the volumetric flow of purified water are established.

Полимерные мембраны при очистке природных и сточных вод обладают следующими недостатками: низкой проницаемостью, малой стойкостью в щелочных и кислых средах, недостаточной механической прочностью, постепенной и необратимой потерей ионной селективности в процессе эксплуатации. Важным направлением преодоления указанных трудностей является использование динамических мембран [1]. Селективность динамических мембран обеспечивается тонким слоем коллоидных частиц или адсорбционным слоем макроионов, формируемых на поверхности пористой подложки из потока очищаемой воды, содержащей эти компоненты [2, 3]. Динамические мембраны имеют высокую пористость, в результате чего достигается проницаемость по воде, на 1–2 порядка превышающая проницаемость полимерных мембран. Динамические мембраны легко регенерируются, поэтому отпадает проблема их отравления при адсорбции многовалентных ионов и органических примесей.

Для формирования динамических мембран пригодны коллоидные частицы, нейтральные органические полимеры, органические и неорганические полиэлектролиты. В качестве мембранообразующих компонентов для формирования коллоидных частиц используют гидроксополимеры циркония (IV), железа (III), тория (IV), алюминия (III), хрома (III) и других поливалентных металлов, глины и некоторые ионообменные материалы [4]. Динамические мембраны получают на пористых основах — микро-, ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах с размером пор от 3 нм до 5 мкм на самых различных материалах (пористые металлы, керамика, полимерные пленки).

В данном сообщении изучена возможность применения динамических мембран на основе гидроксо соединений алюминия и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке воды от урана, исследовано влияние рН раствора, концентрации урана и длительности процесса ультрафильтрации на коэффициент задержания урана и объемный поток очищаемой воды.

Для формирования динамических мембран брали водные растворы соли $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, поливинилового спирта и гидроксида натрия с концентрациями $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, 1 и 10% соответственно. Полученный раствор пропускали через специально созданную ультрафильтрационную установку. Основными ее элементами являются мембранный модуль и насосный агрегат шестеренного типа с устройством для регулирования производительности насоса. Для снижения вредного влияния концентрационной поляризации использовалось турбулизующее влияние потока жидкости вдоль мембраны, создаваемое насосом. Для исследования брали мембрану Мифил со средним диаметром пор 0,25 мкм [5]. Рабочая поверхность

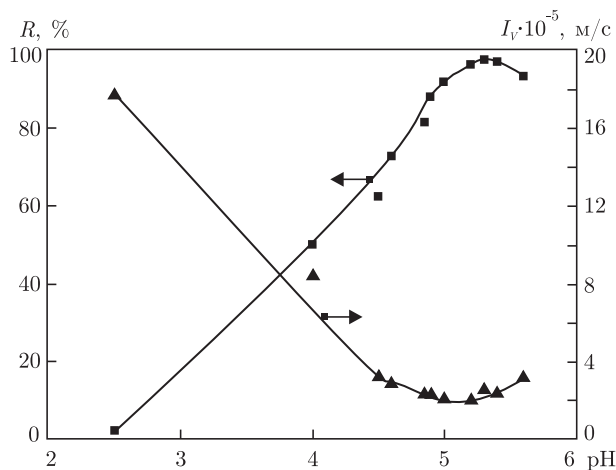


Рис. 1. Влияние pH раствора на коэффициент задержания урана (R) и объемный поток очищаемой воды (I_V) динамическими мембранами из гидроксосоединений алюминия и поливинилового спирта

мембранного модуля составляла $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$. Давление на входе в мембранный модуль 0,8 МПа. Структура коллоидной динамической мембраны, определяющая ее проницаемость и селективность, формируется под влиянием нормального (через мембрану) и тангенциального (вдоль мембраны) течения жидкости. Линейная скорость раствора вдоль мембраны 2 м/с. Для охлаждения жидкости использовался термостат. Изучалась очистка на сформированных динамических мембранах соли $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 2–10 мг урана на 1 дм^3 . Фильтрат после очистки на мембране и исходный раствор направляли на измерение концентрации урана. С использованием этих данных определяли коэффициент задержания урана. Под коэффициентом задержания урана понимают отношение разности исходной и конечной концентрации в воде к исходной его концентрации, выраженной в процентах. Концентрацию урана в воде определяли по стандартной методике фотометрического определения урана в виде комплекса уранила с арсеназо III с использованием фотометра КФК-2 при длине волны 670 нм [6].

Проведены исследования влияния pH раствора на коэффициент задержания (R) урана и объемный поток (I_V) очищаемой воды на динамических мембранах из гидроксосоединений алюминия. Исходный водный раствор AlCl_3 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при определенном заданном значении pH направляли на ультрафильтрационную установку и на 15 мин в эту смесь добавляли раствор поливинилового спирта для достижения его концентрации $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$. Процесс ультрафильтрации проходил при давлении 0,8 МПа в течение 60–120 мин. Определяли значения R и I_V после очистки воды на динамической мембране. Установлена экстремальная зависимость R и I_V от величины pH раствора (рис. 1). Максимальное значение R (97,4%) наблюдается при pH 5,2–5,4. При этой величине pH значение I_V является самой низкой и составляет $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$.

Ранее нами была установлена возможность применения полупроницаемых динамических мембран из гидроксосоединений железа и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке грунтовых вод промплощадки объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС от радионуклидов [7]. Наиболее полная очистка грунтовых вод наблюдается при pH 2,60–2,80 для многозарядных ионов урана и стронция, а самая низкая — для однозарядного иона цезия. Сравнивая данные статьи [7] и обсуждаемые здесь результаты, можно сделать вывод

о том, что при использовании полупроницаемых мембран из гидроксосоединений алюминия оптимальные значения рН с максимальным R , смещаются в сторону нейтральной реакции раствора от 2,6 до 5,2–5,4.

Для уточнения характеристик раствора определено содержание урана в осадках на бумажном фильтре “синяя лента”, ядерных фильтрах с размером пор 1, 0,5, 0,2, 0,1 мкм и на фильтре Мифил со средним диаметром пор 0,01 мкм. Полиэтилентерефталатные ядерные мембраны изготовлены в Объединенном институте ядерных исследований в г. Дубна Московской обл. Они имеют изотропные поры (отклонение в их размерах не превышают $\pm 20\%$) [8]. Раствор, содержащий 10 мг урана на 1 дм³ воды и другие мембранообразующие компоненты, при рН 5,3 последовательно пропускаться через различные мембраны. Фильтруемая жидкость контактировала с воздухом. В фильтрате определялось содержание урана. Распределение содержания урана на частицах твердой фазы различного размера в исходном растворе приведено в табл. 1. По этим данным установлен вероятный механизм формирования динамической мембраны. На пористой основе — ультрафильтрационной мембране с размером пор 0,25 мкм — сначала осаждались крупнодисперсные частицы больше 1 мкм, затем частицы с размерами 0,1–1 мкм и на завершающем этапе на 15–30 мин формировался динамический слой из коллоидных частиц гидроксосоединений алюминия и поливинилового спирта. Сформированный слой задерживает все продукты гидролиза соли урана. По данным [9], шестивалентный уран в растворе присутствует в виде уранил-иона UO_2^{2+} , существование которого при рН $\leq 2,5$ твердо установлено; при более высоком рН преобладают гидролизованые ионы сложного состава.

Изучено влияние концентрации урана в исходном растворе и длительности процесса ультрафильтрации на коэффициент задержания урана динамическими мембранами из гидроксополимеров алюминия. Увеличение концентрации урана от 2 до 10 мг/дм³ мало сказывается на задерживающих свойствах мембран: величина R меняется от 93 до 98% (табл. 2). По мере формирования динамической мембраны в первые 30–60 мин постепенно снижается ее проницаемость по воде и одновременно растет селективность, затем эти

Таблица 1. Распределение содержания урана на частицах твердой фазы различного размера в исходном растворе при рН 5,3

Размер частиц твердой фазы, мкм	Содержание урана, мг/дм ³ раствора	Распределение содержания урана, %
Больше 3	0,80	8,36
1–3	3,45	36,05
0,5–1	4,73	49,43
0,2–0,5	0,38	3,97
0,1–0,2	0,05	0,52
0,01–0,1	0,16	1,67
Весь осадок	9,57	100,00

Таблица 2. Влияние концентрации урана и длительности процесса ультрафильтрации на коэффициент задержания урана (R , %) динамическими мембранами при рН 5,3

Концентрация урана в исходном растворе, мг/дм ³	R при длительности ультрафильтрации, мин			
	30	60	90	120
2	93	93	93	95
5	94	96	96	97
10	93	96	98	98

характеристики стабилизируются. Для сохранения динамического слоя необходимо постоянное присутствие в фильтруемом растворе гидроксо соединений алюминия. По данным статьи [10], при прекращении подачи добавки мембранообразующих компонентов характеристики мембраны постепенно ухудшаются и в течении нескольких часов она разрушается.

Существует проблема очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) из объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС от радионуклидов и органических веществ. Разработаны методы очистки ЖРО от изотопов цезия, стронция, урана и трансурановых элементов с применением природного клиноптилолита, ультрафильтрации и обратного осмоса [11, 12]. Однако при наличии органических соединений необходимо дальнейшее совершенствование методов очистки ЖРО от урана.

Изучено влияние некоторых компонентов пылеподавляющего состава, состоящего из водных растворов поверхностно-активного вещества ОП-7 (0,1 г/дм³), глицерина (0,1–1 г/дм³) и щавелевой кислоты (0,1–1 г/дм³), использующегося на объекте “Укрытие” для улавливания радиоактивных аэрозолей. Исходный водный раствор AlCl₃, UO₂(NO₃)₂, поливинилового спирта и указанных органических веществ фильтровался через сформированную динамическую мембрану из гидроксополимеров алюминия. Увеличение суммарного содержания органических веществ в растворе от 0,3 до 2,1 г/дм³ приводит к снижению коэффициента задержания урана от 97 до 24%. Для уменьшения содержания органических соединений в исследуемых модельных системах и ЖРО нужно проводить окислительную их очистку с использованием перекиси водорода и перманганата калия. Эффективность применения указанных реагентов показана в статье [13].

В работе [14] на примере коллоидных систем из гидроксо соединений тяжелых металлов было установлено, что высокая степень очистки достигается при обратном осмосе при давлениях свыше 3 МПа. В данной статье впервые показано, что эффективная очистка воды от урана наблюдается на гидроксополимерах алюминия при ультрафильтрации при давлении 0,8 МПа.

Таким образом, показана возможность применения динамических мембран на основе гидроксо соединений алюминия и поливинилового спирта при ультрафильтрационной очистке воды от урана. Предлагаемый метод может быть использован для очистки промышленных и сточных вод, в частности при переработке урановых руд с малым содержанием урана.

1. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – Москва: Химия, 1978. – 352 с.
2. Брык М. Т., Цаток Е. А. Ультрафильтрация. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
3. Духин С. С., Князькова Т. В. Коллоидно-электрохимические аспекты формирования и функционирования динамических мембран. Однослойные коллоидные мембраны // Коллоид. журн. – 1980. – 42, № 1. – С. 31–42.
4. Брык М. Т. Энциклопедія мембран: У 2 т. – Київ: ВД “Києво-Могилянська академія”, 2005. – Т. 1. – 658 с.
5. Святченко В. В., Бильдюкевич А. В. Пористая структура промышленных и экспериментальных ультрафильтрационных мембран // Журн. прикл. химии. – 1991. – 64, № 7. – С. 1571–1573.
6. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 1960. – 15, № 3. – С. 311–314.
7. Руденко Л. И., Джуржа О. В., Хан В. Е. Полупроницаемые динамические мембраны при ультрафильтрационной очистке грунтовых вод от радионуклидов // Радиохимия. – 2007. – 49, № 1. – С. 85–88.
8. Флеров Г. Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях // Вестн. АН СССР. – 1984. – № 4. – С. 35–48.
9. Аналитическая химия урана. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – 432 с.
10. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р. Г., Мосешвили Г. А., Терпугов Г. В. Очистка сточных вод и обработка водных растворов с помощью динамических мембран // Хим. пром-сть. – 1975. – № 7. – С. 23–27.

11. Руденко Л. И., Скляр В. Я., Хан В. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов из объекта "Укрытие" от трансурановых элементов, Sr и γ -излучателей // Радиохимия. – 2004. – 46, № 2. – С. 184–187.
12. 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.
13. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е. Окислительная и мембранная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и трансурановых элементов // Там же. – 2006. – № 6. – С. 150–153.
14. Кучерук Д. Д. Зворотній осмос у поєднанні з іншими фізико-хімічними методами при знесоленні слабомінералізованих вод: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – Київ, 2002. – 39 с.

Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 12.01.2007

УДК 541.182.644

© 2007

Ю. М. Самченко, Н. А. Пасмурцева, З. Р. Ульберг

Диффузия лекарственных препаратов из гидрогелевых нанореакторов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. А. Ковтуном)

Macromolecular therapeutic systems on the base of hydrogelic nanoreactors are developed, and their sorption and diffusion properties are studied.

Пространственно-сшитые полимеры (гидрогели) занимают заметное место среди высокотехнологичных материалов для различных областей человеческой жизнедеятельности, созданных в последние годы. Их применяют в качестве искусственной почвы с иммобилизованными минеральными и органическими удобрениями, а также влагоудерживающими свойствами [1], в качестве эффективных сорбентов для очистки техногенно загрязненных сточных вод [2], для очистки топлив и масел от ультрамелких водяных капель [3], в медицине — для культивирования мезенхимальных стволовых клеток [4], эндопротезирования мягких тканей [5] и для создания носителей иммобилизованных биологически активных соединений [6].

Формирование в полимерных матрицах наночастиц может приводить к созданию нанокомпозитных материалов с уникальными электрическими, магнитными, оптическими, механическими, каталитическими и др. свойствами [7] и с повышенной биосовместимостью [8].

Ранее мы сообщали о формировании нанореакторов с размером наночастиц 4–10 нм, матрицы которых получены путем совместного гелеобразования ряда мономеров акрилового ряда [9]. Разработаны также коллоидно-химические методы введения в ячейки таких нанореакторов частиц благородных металлов (серебра, золота, платины), а также магнетита и гидроксипатита соответствующих размеров [10].

В настоящем сообщении представлены результаты исследований в части создания на их основе трансдермальных систем с пролонгированным и дозированным выделением инкорпорированных в них лекарств. Практической целью проводимого исследования является создание терапевтической системы для лечения артритов и артрозов, что определило